

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ КАРБАЗОЛА 103. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-ХЛОР-9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА

В. М. СУТЯГИН, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, А. В. ХАХАЛИН

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

Ранее нами было установлено, что 3-хлор-9-винилкарбазол (3-Х-9-ВК) легко полимеризуется в блоке, суспензии, эмульсии и растворе под действием инициаторов радикального [1] и катализаторов ионного типа [2]. В данной работе исследована кинетика полимеризации мономера в растворе бензола в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК), а также описана его полимеризация в растворе бензола под действием хлорного олова в качестве катализатора.

Экспериментальная часть

Характеристика исходных веществ

3-хлор-9-винилкарбазол получали по методике [3] с т. пл. 69° и содержанием непредельных 99,9% [4].

ДАК дважды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме (т. пл. 104°).

Бензол перегоняли над металлическим натрием, он имел т. кип. 80,2°/760 мм рт. ст.

Дихлорэтан (ДХЭ) обрабатывали серной кислотой, сушили с хлористым кальцием и перегоняли над пятиокисью фосфора, т. кип. 83,7°/760 мм рт. ст.

Хлорное олово использовали марки «ХЧ».

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически по методике [5]. Скорость реакции определяли из наклона прямой, выражающей зависимость конверсии мономера от продолжительности процесса.

Полимеризация 3-Х-9-ВК в растворе под действием хлорного олова

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой с затвором и хлоркальциевыми трубками, последовательно загружали навеску мономера и растворитель. Колбу устанавливали в термостат, отрегулированный на заданную температуру. После 15-минутного термостатирования в реакционную массу добавляли расчетное количество хлорного олова в виде 0,8%-ного раствора его в бензоле. Через определенные промежутки времени полученные полимеры осаждали

этанолом, осадок переносили на заранее взвешенные фильтры, промывали свежими порциями спирта, сушили в вакууме до постоянного веса и затем определяли выход полимера.

Вискозиметрические измерения полимеров проводили в вискозиметре Убеллоде в растворе бензола и ДХЭ при $25 \pm 0,1^\circ$. Концентрации полимеров брали 0,1 — 0,15 г на 100 мл растворителя.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена проверка порядка реакции «*n*» (определение графическим методом линейной функции концентрации от времени), инициированной ДАК полимеризации 3-Х-9-ВК в растворе бензола при 60° . Реакция протекает по первому порядку и константа скорости процесса описывается уравнением

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{100}{100 - x},$$

где *x* — степень конверсии мономера в полимер, %,
 τ — время реакции, сек.

Кинетические кривые, представленные на рис. 2, показывают, что суммарная скорость процесса увеличивается с ростом концентрации ДАК в системе. Как следует из рис. 3, для данного случая хорошо выполняется закон пропорциональности скорости реакции корню

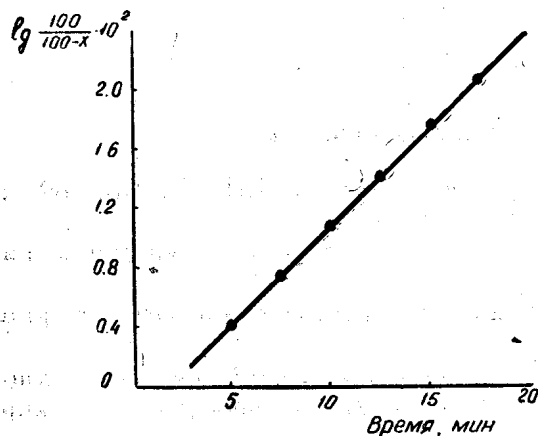


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{100}{100-x}$ от времени при инициированной полимеризации 9-ВК при 60° С. *x* — конверсия, %

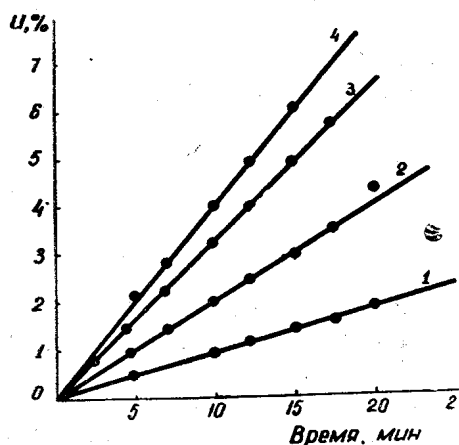


Рис. 2. Кинетика полимеризации 3-хлор-9-винилкарбазола в растворе бензола при 60° С. Концентрации: мономера — 0,78 моль/л; инициатора ДАК: 1 — $9,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 — $4,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 — $9,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 — $1,64 \cdot 10^{-2}$ моль/л

квадратному из концентрации ДАК. Порядок реакции по инициатору, определенный из логарифмической зависимости скорости полимеризации от концентрации ДАК, равен 0,5. Указанная величина дает основание предполагать бимолекулярный обрыв полимерных цепей.

Построением зависимости $\ln K$ от $1/T$ (рис. 4) была определена энергия активации данного процесса, численное значение которой равно 19,5 ккал/моль.

Для определения величины отношения констант скоростей роста (K_p) к обрыву (K_o) полимерной цепи ($K_p/K_o^{0,5}$), как известно, кроме измерения стационарной скорости полимеризации (W) необходимо

знать величину скорости иницирования ($V_{ин.}$). $V_{ин.}$ была рассчитана по значениям продолжительности индукционного периода ($t_{инд.}$) и концентрации ингибитора. На рис. 5 показан ход полимеризации 3-Х-9-ВК в присутствии бензохинона при 75°, из которого видно, что величина индукционного периода пропорциональна концентрации введенного

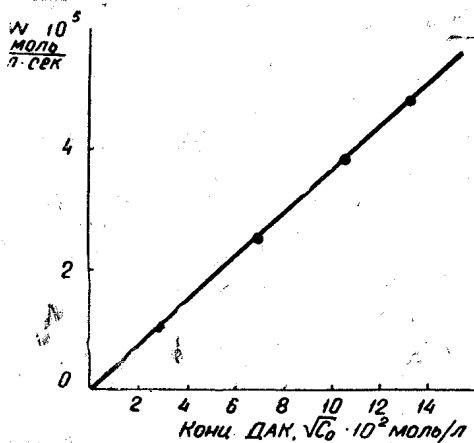


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации 3-хлор-9-винилкарбазола от концентрации ДАК при 60° С

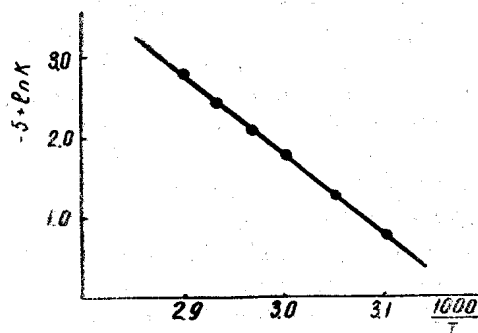


Рис. 4. Зависимость $\ln K$ от $1/T$ для полимеризации 3-хлор-9-винилкарбазола. Концентрация ДАК — $9,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л

в систему ингибитора. Подставляя в выражение для скорости иницирования, равной отношению $V_{ин.} = [x]/t_{инд.}$, (где $[x]$ — концентрация бензохинона, моль/л), экспериментально найденные из рис. 5 значения

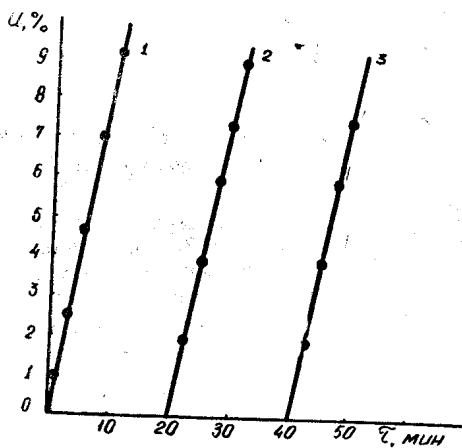


Рис. 5. Кинетика ингибированной полимеризации 3-хлор-9-винилкарбазола в присутствии бензохинона при 75° С в растворе бензола. Концентрация бензохинона: 1 — без ингибитора; 2 — $1,20 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 — $2,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л

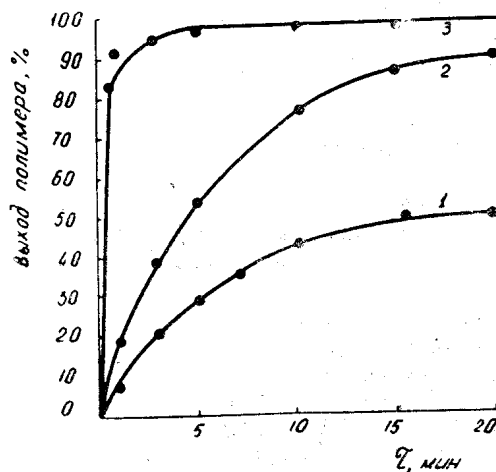


Рис. 6. Полимеризация 3-хлор-9-винилкарбазола в растворе бензола при 25° С в присутствии хлорного олова. Концентрация мономера — 0,088 моль/л. Концентрация хлорного олова: 1 — $7,70 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 2 — $19,25 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 3 — растворитель ДХЭ: концентрация хлорного олова $19,25 \cdot 10^{-6}$ моль/л

индукционного периода, легко вычислить $V_{ин.}$. Следует при этом заметить, что отношение $[x]/t_{инд.}$ при различных количествах бензохинона было постоянным. Этот факт указывает на количественное взаимодей-

ствие реакционных цепей с ингибитором и на отсутствие взаимодействия полимерных радикалов друг с другом.

Таким образом, подставляя в уравнение $K_p/K_o^{0,5} = W/V_{ин}^{0,5}[M]$ известные величины, получаем значение, равное $14,6 \cdot 10^{-2} \text{ л}^{0,5} \text{ моль}^{-0,5} \text{ сек}^{-0,5}$.

Эффективность иницирования (f), рассчитывали из уравнения $f = V_{ин}/2K_{рас} \cdot C$,

где C — концентрация инициатора, *моль/л*;

$K_{рас}$ — константа скорости распада ДАК, *сек⁻¹*.

Если воспользоваться величиной $K_{рас} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ (данные Арнетта [6]), то получаем f равным 0,45.

Изучалась полимеризация 3-Х-9-ВК в растворе бензола в присутствии хлорного олова при 25°. О степени превращения судили по выходу полимера и по конверсии мономера. В частности, конверсию мономера определяли по количеству свободного 3-Х-9-ВК методом присоединения ацетата ртути [4]. Разница между выходом полимера и конверсией мономера не превышала 1%.

На рис. 6 показано течение процесса полимеризации 3-Х-9-ВК в растворе бензола при 25° для различных количеств хлорного олова. Как видно из рис. 7, с увеличением концентрации катализатора выход полимера растет и представляет собой пропорциональную зависимость для

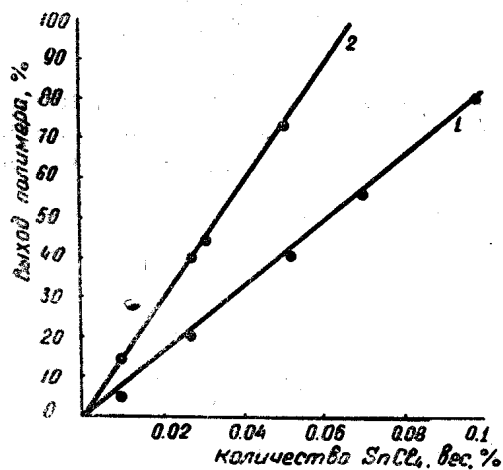


Рис. 7. Зависимость выхода поли-3-хлор-9-винилкарбазола от концентрации хлорного олова при 25° С.

Концентрация мономера —

0,088 моль/л

Продолжительность реакции:

1 — 1 мин; 2 — 3 мин.

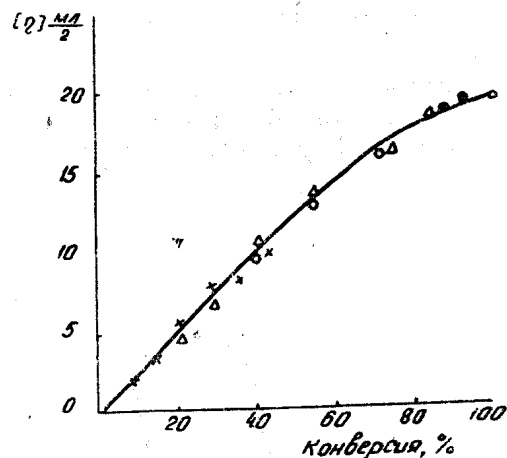


Рис. 8. Зависимость характеристической вязкости поли-3-хлор-9-винилкарбазола от конверсии мономера при различных концентрациях хлорного олова: X — 7,7 · 10⁻⁶ моль/л;

| — 19,25 · 10⁻⁶ моль/л;

○ — 38,5 · 10⁻⁶ моль/л

некоторого временного интервала (1—5 минут), где зависимость эта линейная. Такой характер кривой можно объяснить на основе предложения о том, что в данном случае имеет место мономолекулярный обрыв цепей посредством взаимодействия ее концов, что подтверждается результатами вискозиметрических исследований. Как видно, например, из рис. 8, условный молекулярный вес поли-3-хлор-9-винилкарбазола не зависит от концентрации катализатора и пропорционален глубине полимеризации.

На рис. 6 представлены сравнительные данные по полимеризации 3-Х-9-ВК в бензоле и ДХЭ, из которых видно, что выход полимера в растворе ДХЭ выше (при прочих равных условиях), чем в бензоле. Следует отметить, что значения характеристической вязкости полимеров.

полученных в ДХЭ, были выше соответствующих значений для указанного вещества, синтезированного в растворе бензола и четыреххлористого углерода.

Наблюдаемую зависимость суммарной скорости реакции и характеристической вязкости полимеров от природы растворителя можно объяснить предположением, что образование карбониевых ионов значительно ускоряется при применении растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью и это, по-видимому, является причиной увеличения скорости полимеризации.

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации 3-хлор-9-винилкарбазола в растворе бензола в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты дилатометическим методом, определены отношение $K_p/K_o^{0.5}$, скорость инициирования, энергия активации, порядки реакции по мономеру и инициатору.

2. Изучена полимеризация 3-хлор-9-винилкарбазола в растворе бензола и дихлорэтана в присутствии хлорного олова при 25° и установлено, что выход полимера увеличивается с ростом концентрации катализатора и что характеристическая вязкость полимеров пропорциональна глубине полимеризации и не зависит от концентрации хлорного олова.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Сулягин, В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев, А. С. Смирнов, Г. А. Кинева, А. П. Бычкова. Способ получения полимеров. Авт. свид. 224065 (1968).

2. В. М. Сулягин, В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Ю. П. Шехирев. Способ получения полимеров 3-замещенных-9-винилкарбазолов. Авт. свид. 260172 (1969). БИ, № 25, 1968.

3. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев, В. М. Сулягин, А. П. Бычкова. Методы получения химических реактивов и препаратов. Вып. 22. М., ИРЕА, 1970.

4. R. W. Martin. *Analyt. chem.*, **21**, № 2, 921 (1949).

5. Г. П. Гладышев. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата, Изд-во АН Каз.ССР, 1964.

6. L. Arnett. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2027 (1952).