

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ КАРБАЗОЛА.
102. ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕЛОМЕРОВ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА
МЕТОДОМ ОСАДИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

В. И. БЕРЗИН, Е. Е. СИРОТКИНА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, В. М. СУТЯГИН

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

Ранее изучалась кинетически радикальная теломеризация 9-винилкарбазола (9-ВК) в галогенсодержащих метанах [1]. Однако исследование теломеризации нельзя считать полным без выяснения молекулярно-весового распределения (МВР), которое является одной из основных характеристик полимера. В этой связи в данной работе изучено МВР теломеров 9-ВК методом осадительной хроматографии.

Экспериментальная часть*

Для исследования были взяты теломеры, полученные полимеризацией 9-ВК в среде активных передатчиков цепи (четыреххлористый углерод, бромформ, йодоформ, четырехбромистый углерод, хлороформ) под действием динитрила азобисизомасляной кислоты [1].

Фракционирование теломеров проводили на колонке с постоянным градиентом температуры $2^\circ/1$ см. Температура верха колонки 60° , низа — 15° . Растворитель — бензол, осадитель — этанол. Средняя скорость фракционирования 20 мл/час. В качестве насадки использована фракция измельченного стекла, прошедшая через сито с отверстиями 0,2 мм и оставшаяся на сите с отверстиями 0,1 мм. Эксперимент и обработка результатов фракционирования аналогичны методике [2].

Молекулярный вес выделенных фракций определяли методами «концевых групп» [3] и изотермической перегонки [4], которые давали вполне удовлетворительные по сходимости результаты. Анализ на содержание галогенов (хлор, бром, йод) проводили по методике [5]. Экспериментальные данные представлены в виде интегральных и дифференциальных кривых МВР.

Обсуждение результатов

В согласии с теорией радикальной полимеризации при использовании малоактивных передатчиков цепи (например, хлороформа) в ходе реакции образуется смесь теломергомологов с высоким молекуляр-

* В экспериментальной части принимала участие студентка Мохова Т.

ным весом и большой полидисперсностью. Действительно, опытные данные фракционирования теломеров 9-ВК (молекулярный вес 7300), синтезированных теломеризацией мономера в хлороформе (рис. 1) показывают, что продукт содержит в своем составе фракции с молекулярным весом от 2000 до 16000, то есть полидисперсен. Последнее объясняет отсутствие на дифференциальной кривой области с узким МВР.

В результате фракционирования теломеров 9-ВК, полученных в среде наиболее активных по сравнению с хлороформом передатчиков цепи, было установлено, что исследуемые образцы имеют узкое МВР в различных областях молекулярных весов.

Наибольшее весовое содержание приходится на долю фракций с молекулярными весами $4 \cdot 10^3$ до $9 \cdot 10^3$ (около 58%) при фракционировании теломера, синтезированного в четыреххлористом углероде (рис. 2). При использовании в качестве телогена четырехбромистого углерода (рис. 3) образуются теломергомологи с узким МВР в области молекулярных весов от $3,5 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3$ (61 вес %). Из рис. 4 следует, что наибольшее весовое количество (около 57%) приходится на фракции с молекулярными весами от $2 \cdot 10^3$ до $3,5 \cdot 10^3$ при теломеризации мономера в среде бромформа. Наличие ярко выраженного максимума на дифференциальной кривой (рис. 5) свидетельствует о небольшой полидисперсности теломеров, полученных в присутствии иодоформа в узко ограниченной области молекулярных весов ($1 \cdot 10^3$ — $2 \cdot 10^3$).

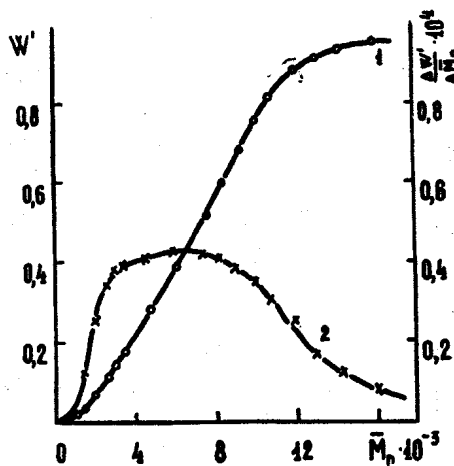


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые МВР теломера 9-ВК ($M_n = 7300$), синтезированного в хлороформе

Выводы

Методом осадительной хроматографии получены кривые молекулярно-весового распределения для теломеров 9-винилкарбазола, синтезированных в галогенсодержащих метанах (четыребромистый углерод, бромформ, йодоформ, четыреххлористый углерод, хлороформ) под действием динитрила азобисизомасляной кислоты и показано, что МВР теломеров находится в прямой зависимости от активности применяемого передатчика цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Берзин. Автореферат кандидатской диссертации. Томск, 1972.
2. А. И. Шатенштейн и др. Определение молекулярных весов полимеров, М.—Л., «Химия», 1964.
3. Р. Хувинк, А. Ставерман. Химия и технология полимеров. М.—Л., «Химия», 1965.
4. Методы исследования полимеров. Под ред. А. Н. Праведникова. М., ИЛ., 1961.
5. Р. Д. Глуховская, Н. А. Угольников, З. М. Муравьева. Известия ТПИ, 92, 169, 1960.

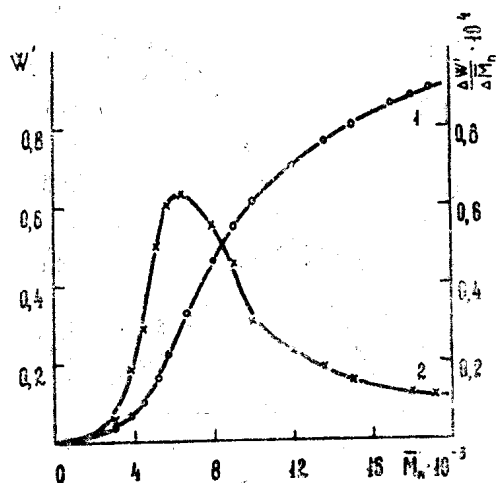


Рис. 2. Кривые МВР теломера 9-ВК ($M_n = 6700$), полученного в четыреххлористом углероде. 1 — интегральная кривая; 2 — дифференциальная кривая

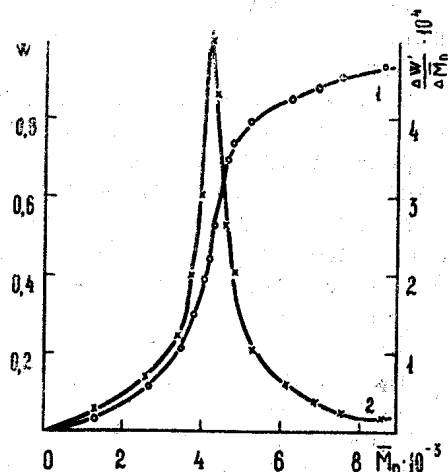


Рис. 3. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые теломера 9-ВК ($M_n = 2800$). Телоген — четырехбромистый углерод

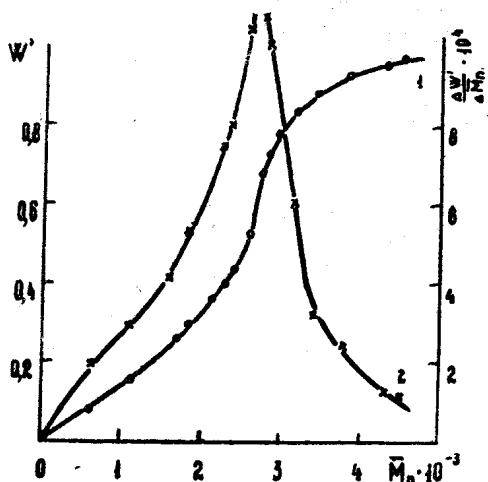


Рис. 4. Кривые МВР теломера 9-ВК ($M_n = 2500$), синтезированного в бромформе. 1 — интегральная кривая; 2 — дифференциальная кривая

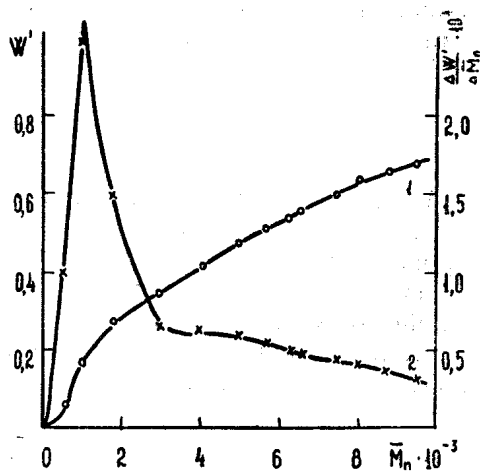


Рис. 5. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые теломера 9-ВК ($M_n = 4200$), полученного в присутствии йодоформа