

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kannan N., Sivadurai S.N., Berchmans L.J., Vijayavalli R. Removal of phenolic compounds by electrooxidation method // J. Environ. Sci. and Health. A. – 1995. – V. 30. – № 10. – P. 2185–2203.
2. Sudoh M., Kadera T., Sakai K., Zhang J.Q., Koide K. Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent // J. Chem. Eng. Jap. – 1986. – V. 19. – № 6. – P. 513–517.
3. Oturan M.A., Peirotin J., Chartin P., Acher A.J. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-fenton method // Environ. Sci. Technol. – 2000. – V. 34. – № 16. – P. 3474–3479.
4. Кисленко В.Н., Берлин Ад.А. Кинетика и механизм окисления органических веществ пероксидом водорода // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – Вып. 5. – С. 949–981.
5. Priya M.H., Madras G. Kinetics of photocatalytic degradation of chlorophenol, nitrophenol, and their mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – V. 45. – № 4. – P. 482–486.
6. Beltran F.J., Gomez-Serrano V., Duran A. Degradation kinetics of p-nitrophenol ozonation in water // Water. Res. – 1992. – V. 26. – № 7. – P. 9–17.
7. Amjad M., Hoque I. Electro-oxidation of phenols at lead dioxide electrodes // Pakistan J. Sci. Res. – 1980. – V. 32. – № 3–4. – P. 219–225.
8. Weavers L.K., Ling F.H., Hoffmann M.R. Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis // Environ. Sci. Technol. – 1998. – V. 32. – № 18. – P. 2727–2733.
9. Ивасенко В.Л., Кукурина О.С. Новый процесс жидкофазной деструкции некондиционных пестицидов феноксильного ряда // Инженерная экология. – 2000. – № 2. – С. 17–23.
10. Gattrell M., Kirk D.W. A fourier transform infrared spectroscopy study of the passive film produced during aqueous acidic phenol electro-oxidation // J. Electrochem. Soc. – 1992. – V. 139. – № 10. – P. 2736–2744.
11. Горчев В.Ф., Сова А.Н., Гончарук В.В. Влияние УФ-облучения на окисление озоном водных растворов фенола // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11. – № 6. – С. 506–508.
12. Belhadj T.N., Savall A. Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/PbO₂ anode // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145. – № 10. – P. 3427–3432.
13. Подзорова Е.А., Бычков Н.В. Фоторадиационное окисление фенола в водных растворах в присутствии H₂O₂ // Химия высоких энергий. – 1981. – Т. 15. – № 6. – С. 501–503.
14. Canizares P., Saez C., Lobato J., Rodrigo M.A. Electrochemical treatment of 4-nitrophenol-containing aqueous wastes using boron-doped diamond anodes // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – V. 43. – № 9. – P. 1944–1951.

Поступила 19.12.2006 г.

УДК 541.64:547.759.32

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛЕЙ ТРИТИЛИЯ

А.А. Ляпков, В.М. Сутягин

Томский политехнический университет
E-mail: alex@chtd.tpu.ru

Изучены кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-$ в растворе CHCl_3 при 20 °С. Кинетику процесса изучали с помощью установки метода остановленной струи с регистрацией в ИК области. Поведение изучаемой системы соответствует модели «квазизивой» полимеризации. Предполагается, что наиболее вероятным типом активных частиц являются сольватно разделенные ионные пары. Рассчитано эффективное значение константы роста цепи.

9-Винилкарбазол (ВК) обладает очень высокой реакционной способностью в катионной полимеризации под действием различных инициаторов. В работах [1, 2] показано, что эффективными инициаторами полимеризации ряда олефинов являются стабильные соли ионов карбеня, среди них выделяются гексахлорантимонаты SbCl_6^- и гексафторарсенаты AsF_6^- тропилия C_7H_7^+ и тритилия Ph_3C^+ . Из-за высокой стабильности таких солей возможно инициирование полимеризации только наиболее активных мономеров, что получило подтверждение при исследовании полимеризации 9-винилкарбазола и других мономеров [3–9]. Под действием стабильных органических катионов возможно создание иницирующих систем, действующих количественно и позволяющих проводить оценку абсолютных скоростей катионной полимеризации ВК.

Полагают [10], что при полимеризации ВК в присутствии $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{SbCl}_6^-$ или $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{AsF}_6^-$ иницирование идет практически мгновенно путем прямого присоединения карбкатиона к мономеру, поэтому, при исследовании такой полимеризации удастся проследить только за процессом роста цепи. Однако даже рост цепи в этом случае происходит чрезвычайно быстро, что требует применения специальных методов исследования.

Известно, что влияние среды является одним из решающих факторов, от которого зависят константы скорости отдельных стадий ионной полимеризации [11–13]. Наиболее значительное влияние оказывает стабилизация образующихся ионизированных частиц и изменение реакционной способности активных центров. Большой дипольный момент ионных пар приводит к сильному их взаимо-

действию с полярными молекулами, в том числе и с молекулами полярных растворителей. Сольватно разделенные ионные пары существуют только в тех средах, в которых по крайней мере один из ионов в свободном состоянии координируется с молекулами растворителя. В случае слабо сольватирующих растворителей их функцию, в известной мере, могут выполнять мономеры, изменяющие диэлектрическую постоянную среды, или другие компоненты, непосредственно участвующие в полимеризации, что проявляется в изменении кинетического порядка реакции по этим веществам.

Очевидно, что ионные пары и свободные ионы могут иметь различную активность. Обычно ионные пары значительно уступают в активности свободным ионам. Так, например, для полимеризации 9-винилкарбазола в растворе CH_2Cl_2 под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ при 20°C константы скорости роста свободного иона и ионной пары соответственно равны $6 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [6]. Согласно данным [5] соответствующие значения могут отличаться на несколько порядков. Это обусловлено более высокой эффективной плотностью заряда свободного катиона по сравнению с соответствующими ионными парами [14, 15].

Полимеризация в присутствии ионных пар протекает в несколько раз медленнее и в этом смысле более удобна для изучения, вследствие большего числа доступных методов исследования. Нами изучена полимеризация ВК в присутствии $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-$ в растворе CHCl_3 при 20°C . Кинетику процесса изучали с помощью установки метода остановленной струи (МОС) с регистрацией в ИК-области [16–19].

9-Винилкарбазол, полученный по методу [20], дважды кристаллизовали из этанола, не содержащего кислых примесей, сушили в вакуумном сушильном шкафу и хранили в темноте. $T_{\text{пл}} = 63,5 \dots 64,0^\circ\text{C}$. Содержание основного вещества по методу гидролитического оксимирования [21] не менее 99,8 %.

Хлороформ очищали встряхиванием с концентрированной серной кислотой, промывали слабым раствором щелочи, потом водой и сушили над CaH_2 . После перегонки растворитель с $T_{\text{кип}} = 61,0 \dots 61,2^\circ\text{C}$ хранили над свежим CaH_2 .

Трифенилметилхлорид марки «ч.д.а.» применяли без дополнительной очистки, готовили растворы нужной концентрации в сухом растворителе и хранили в боксе с инертной атмосферой.

Диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ) растворяли в сухом растворителе и определяли концентрацию полученного раствора комплексонометрическим титрованием с дитизоном [22]. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с ДЭАХ проводили в боксе с инертной атмосферой.

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ полученных полимеров проводили на приборе SDT Q600. Дифратограммы за-

писывали на приборе ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение, фильтрованное никелем). Использовали образцы полимера в виде тонких пленок или порошка, затертого в кювету из аморфного материала. Кривые турбидиметрического титрования снимали на приборе UNICO 1201 с помощью титровальной приставки Т1. Использовали штатные кюветы толщиной 1,5 см и объемом 30 мл.

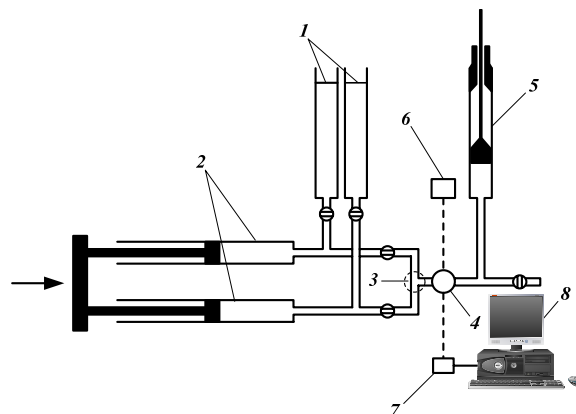


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики полимеризации ВК методом остановленной струи

Для исследования процесса полимеризации ВК под действием ДЭАХ использовалась установка метода остановленной струи с регистрацией в ИК-области спектра (рис. 1). Установка представляет собой приставку к ИК-спектрофотометру Specord 71 IR и смонтирована в кюветном отделении спектрофотометра на месте штатного съемного кюветодержателя. В этой связи габариты приставки выбирались исходя из размеров кюветного отделения спектрофотометра, простоты монтажа и обслуживания установки. Все детали, соприкасающиеся с рабочими растворами, выполнены из тefлона, титана или стекла.

Конструктивно установка состоит из измерительной ячейки — 4 объемом 1 мл со стеклами из CaF_2 , смесительного блока — 3, дозирующих — 2 и останавливающего — 5 поршневых механизмов.

Растворы мономера и инициатора готовили в инертной атмосфере (сухой очищенный аргон) и после термостатирования помещали в резервуары — 1, откуда они поступали в дозирующие поршневые механизмы — 2. Измерительную ячейку — 4 предварительно заполняли сухим растворителем. Включали регистрирующую систему и через смесительное устройство — 3 производили впрыск растворов в измерительную ячейку, сопровождающийся резкой остановкой струи в останавливающем поршневом механизме — 5. Ячейка наблюдения освещалась через монохроматор спектрофотометра — 6. После преобразования сигнала с помощью АЦП — 7 и передачи его в компьютер — 8, запись кинетической кривой можно было осуществлять в широком временном интервале. Запуск регистрирующей системы синхронизировали с подачей реагентов в камеру наблюдения.

Когда регистрирующее устройство показывало, что реакция полностью завершилась, измерительную ячейку промывали сухим растворителем до достижения начального значения оптической плотности.

Процедуру записи повторяли несколько раз для одного и того же набора концентраций мономера и инициатора. В качестве растворителя для проведения кинетических измерений на установке МОС был выбран хлороформ, т. к. он не имеет собственных полос поглощения в исследуемой области спектра (1700...1600 см⁻¹).

Для вычисления констант скоростей реакций на основании результатов, полученных на установке МОС, была проведена калибровка кюветы наблюдения и определен коэффициент экстинкции полосы поглощения валентных колебаний винильной связи ВК при $\nu=1656$ см⁻¹, используемой для количественного анализа. Показано, что в области концентраций мономера от $2,6 \cdot 10^{-3}$ до $2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л для полосы поглощения при $\nu=1656$ см⁻¹ выполняется закон Ламберта-Бера:

$$D_{1656} = \varepsilon_{1656} l c,$$

где ε_{1656} — коэффициент молярной экстинкции, л/(моль·см); l — толщина кюветы, см; c — концентрация 9-винилкарбазола, моль/л.

Найденное значение коэффициента молярного погашения полосы валентных колебаний винильной связи ВК оказалось равным 195 ± 2 л/(моль·см). Таким образом, связь между оптической плотностью полосы поглощения при $\nu=1656$ см⁻¹ и концентрацией мономера в растворе хлороформа можно выразить следующим образом:

$$c = \frac{D_{1656}}{\varepsilon_{1656} l}.$$

Полимеризацию проводили при начальных концентрациях инициатора и мономера $1,5...6,1 \cdot 10^{-5}$ и $1,6...2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно. Кинетические кривые получали путем пересчета зависимостей оптической плотности от времени τ , записываемых на установке МОС, по формуле

$$c = \frac{D_{1656}}{39,0 \pm 0,4}.$$

Реакция протекала в течение ≈ 30 с. Зависимость $\ln \frac{c_0}{c}$ от времени (типичные кривые представлены на рис. 2) линейна после короткого индукционного периода. Реакция имеет первый порядок по мономеру, а наличие индукционного периода свидетельствует о том, что в системе реализуется «медленное» иницирование [23–25].

Первый порядок реакции относительно мономера наблюдался вплоть до полного израсходования последнего, что указывает на практически полное отсутствие реакций обрыва цепи. Более того, при добавлении новой порции мономера реакция продолжалась практически с той же скоростью, что указывает на наличие «живых цепей» в

данной системе [26–29]. В этом смысле поведение изучаемой системы совпадает с исследованной ранее системой ВК – ДЭАХ – хлороформ [17, 19]. Однако кинетические закономерности имеют некоторые отличия, что подразумевает несколько иной механизм образования активных центров.

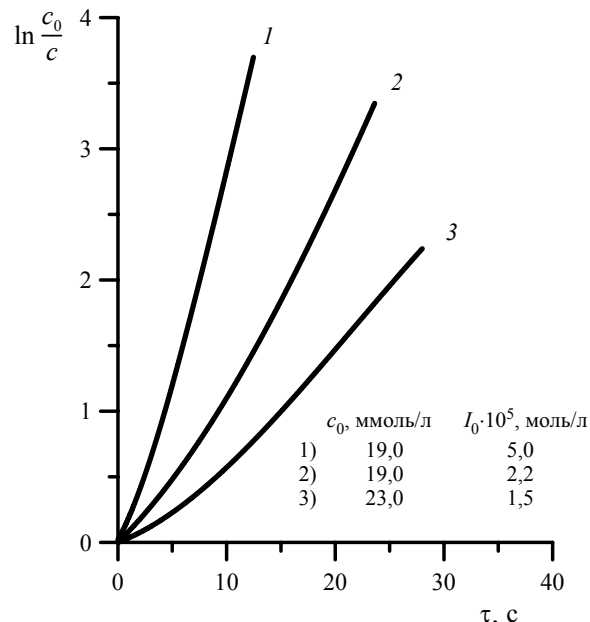


Рис. 2. Зависимость первого порядка для полимеризации ВК (начальная концентрация c_0) под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-$ (начальная концентрация I_0)

В данном случае активным центром полимеризации является стабильный органический катион Ph_3C^+ , который образуется после реакции эквивалентных количеств Ph_3CCl и ДЭАХ. Однако наличие противоиона $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-$, который в отличие от гексафторарсенатов, гексахлорантимонатов и им подобных неорганических противоионов с низкой нуклеофильностью [3–9], комплексно связывает органический катион, приводит к тому, что наиболее вероятным типом активных центров являются сольватно разделенные ионные пары или даже комплекс между ВК и контактной ионной парой.

Рост цепи в этом случае можно представить как конкуренцию мономера, растворителя и противоиона вокруг электрофильного центра [30–32]. Обменное взаимодействие разделенной растворителем ионной пары с мономером ведет к пересольватации ионной пары и ее расширению в направлении противоиона (рис. 3).

Обменное взаимодействие между противоионом и растущим ионом карбения может контролироваться зарядом и должно зависеть от эффективной электрофильности последнего.

При высокой электрофильности катиона (алифатические винильные мономеры) и высокой нуклеофильности противоиона ($\text{CF}_6^- \gg \text{Cl}^- \gg \text{Br}^- > \text{I}^-$) полимеризация не идет. Мономеры, образующие резонансно-стабилизированные катионы с невысокой электрофильностью (например, виниловые

эфиры, 9-винилкарбазол, диены, п-метоксисти-рол), могут с противоионами с низкой нуклеофильностью (например, SbF_6^- , AsF_6^-) по меньшей мере при низких температурах полимеризоваться с относительно небольшим переносом цепи. Считают, что в этом случае рост цепи протекает преимущественно через свободные сольватированные ионы. В присутствии противоионов с относительно высокой нуклеофильностью (например, Br^- , I_{n+1}^- , F_3CCO_2^- , и др.) эти мономеры также способны к полимеризации, причем, вероятно, общая структура раствора активного образования настолько снижает потенциальную энергию [33], что по сравнению с переносом цепи на мономер преимущество получает вклинивание его в ионную пару (рис. 3).

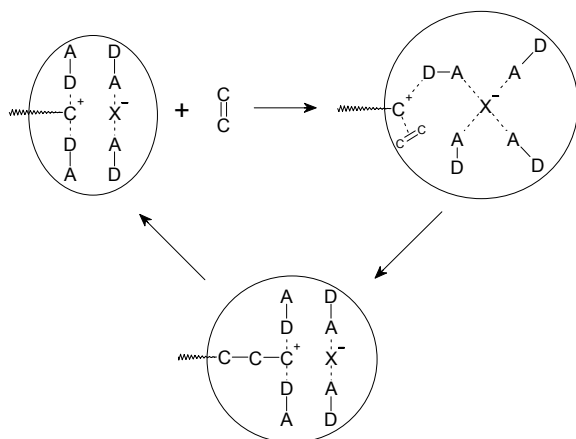


Рис. 3. Обменное взаимодействие ионной пары с мономером

Принимая, что практически весь инициатор превращается в активные центры и то, что во время полимеризации погибает относительно небольшое их число, можно считать, что концентрация активных центров соответствует начальной концентрации инициатора:

$$P^* \approx I_0.$$

Тогда константа скорости роста полимерной цепи может быть рассчитана из соотношения:

$$k_p = \frac{k_{\text{НАБ}}}{I_0},$$

где $k_{\text{НАБ}}$ — наблюдаемая константа скорости псевдо-первого порядка, с^{-1} ; I_0 — начальная концентрация инициатора, моль/л . В таблице приведены полученные экспериментальные результаты исследования полимеризации ВК под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-$ в растворе CHCl_3 при 20°C .

Считается, что равновесие между свободными ионами и ионными парами в растворе будет приводить к изменению значений k_p в зависимости от исходной концентрации мономера [7]. Однако из полученных данных видно, что основной вклад в значения k_p вносит лишь один из двух типов активных частиц, так как значения k_p в таблице практически не изменяются. Мы считаем, что такой активной частицей должна быть ионная пара, поскольку в

нашем случае стабильный органический катион содержит значительно более нуклеофильный противоион по сравнению с AsF_6^- или SbCl_6^- . На значение константы диссоциации солей тритилия сильно влияет температура [9, 34, 35]. С ростом температуры эффективное значение константы диссоциации снижается, что с учетом наличия более нуклеофильного противоиона в нашем случае приводит к тому, что основным видом активных частиц в изучаемой системе являются контактные или сольватно разделенные ионные пары.

Таблица. Полимеризация ВК под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-$

C_0 , ммоль/л	$I_0 \cdot 10^3$, моль/л	$k_{\text{НАБ}}$, с^{-1}	$k_p \cdot 10^{-3}$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
26,0	1,50	0,0985	6,57
26,0	2,00	0,1365	6,83
26,0	3,80	0,2754	7,25
26,0	4,20	0,2756	6,56
26,0	5,60	0,442	7,89
23,0	1,50	0,0949	6,33
23,0	2,50	0,1869	7,48
23,0	4,20	0,2992	7,12
21,0	1,50	0,0929	6,19
21,0	1,80	0,1291	7,17
21,0	2,50	0,1881	7,52
21,0	4,20	0,2802	6,67
21,0	4,60	0,3347	7,28
21,0	5,20	0,3808	7,32
19,0	2,20	0,1768	8,03
19,0	3,20	0,2416	7,55
19,0	5,00	0,3505	7,01
19,0	6,10	0,4858	7,96
16,0	1,80	0,1306	7,26
16,0	2,20	0,1460	6,64
16,0	3,80	0,2703	7,11
16,0	5,20	0,3430	6,60

На рис. 4 приведена зависимость наблюдаемой константы псевдо-первого порядка полимеризации ВК от начальной концентрации инициатора, из которой найдено значение константы роста цепи на ионных парах k_p^+ , равное $(7,2 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, коэффициент корреляции для этой зависимости равен 0,987.

По данным турбидиметрического титрования для полученных образцов полимеров характерно унимодальное молекулярно-массовое распределение, причем наблюдается тенденция к сужению молекулярно-массового распределения в зависимости от длительности процесса, что косвенно может указывать на отсутствие реакций обрыва цепи.

Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что на кристалличность полученных образцов поливинилкарбазола в основном влияет температура. Для всех образцов поливинилкарбазола характерно широкое аморфное гало с максимумом при $2\theta = 20...21^\circ$ и слабый пик отражения при $2\theta = 8,1^\circ$, относимого к межплоскостному расстоянию $10,8 \text{ \AA}$, интенсивность которого несколько возрастает при проведении полимеризации при более низких температурах.

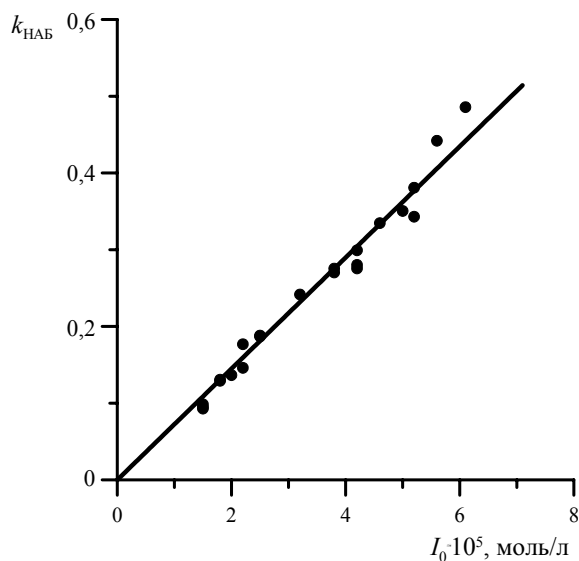


Рис. 4. Зависимость k_{HAB} от начальной концентрации инициатора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. — Томск: Изд-во ТПУ, 2003. — 448 с.
2. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. — М.: Мир, 1978. — 432 с.
3. Bilbao E., Rodrigues M., Leon L.M. Kinetics of the Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole by Trityl Salts in Nitrobenzene // Polym. Bull. — 1984. — V. 12. — № 4. — P. 359–362.
4. Rodrigues M., Leon L.M. Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole by Trityl Salts — I: Reactivity of propagating species // Eur. Polym. J. — 1983. — V. 19. — № 7. — P. 585–588.
5. Rodrigues M., Leon L.M. Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole by Trityl Salts — II: New considerations about the mechanism // Eur. Polym. J. — 1983. — V. 19. — № 7. — P. 589–592.
6. Rooney J.M. Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole by Tropylium Salts at Low Temperature // Makromol. Chem. — 1978. — V. 179. — P. 165–171.
7. Rooney J.M. Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole by Triphenylmethyl Hexafluoroantimonate // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. — 1977. — № 56. — P. 47–56.
8. Peper D.C. The Kinetics of Slow-initiated Living Polymerization // Eur. Polym. J. — 1979. — V. 16. — № 5. — P. 407–411.
9. Bowyer P.M., Ledwith A., Sherrington D. Absolute Reactivity in the Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole // Polymer. — 1971. — V. 12. — № 8. — P. 509–520.
10. Ledwith A. Mechanisms for Initiating Polymerization by Stable Organic Cations // Addit. and Condens. Polym. Processes. — Washington, D.C., 1969. — P. 317–334.
11. Pask S.D., Nuyken O., Visser A., Walter M. Equilibria and Cationic Polymerization // Cation Polym. and Relat. Process. Proc. 6th Int. Symp., Ghent, 30 Aug. — 2 Sept., 1983. — London, 1984. — P. 25–30.
12. Heublein G., Bauerfeind D., Spange S., Knoppel G., Wondraczek R. Recent Advances in Understanding the Propagation Mechanism in Cationic Vinyl Polymerization // Cation Polym. and Relat. Process. Proc. 6th Int. Symp., Ghent, 30 Aug. — 2 Sept., 1983. — London, 1984. — P. 69–75.
13. Катионная полимеризация / Под ред. П. Плеша. — М.: Мир, 1966. — 584 с.
14. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса. — М.: Мир, 1977. — 684 с.
15. Matyjaszewski K. Correlation of the Rate Constants of Propagation with the Structure of Monomers and Active Centers in Chain-Growth Polymerization // J. Macromol. Sci. — 1985. — V. C26. — № 1. — P. 1–32.
16. Новиков В.Т., Ляпков А.А., Кубиц В.В. Установка для изучения кинетики реакций полимеризации методом остановленной струи с регистрацией в ИК-области спектра // Высокомолекулярные соединения. — 1987. — Т. А29. — № 12. — С. 2673–2674.
17. Ляпков А.А. Полимеризация 9-винилкарбазола в растворе под действием диэтилалюминийхлорида: Дис. канд. хим. наук. — Томск, 1989. — 140 с.
18. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Реакции получения карбазолсодержащих полимеров // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2000. — Т. 43. — Вып. 3. — С. 87–91.
19. Ляпков А.А., Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 4. — С. 108–113.
20. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е., Цехановская Н.А. Одностадийный синтез 9-винилкарбазолов винилированием карбазолов простыми виниловыми эфирами // Журнал органической химии. — 1979. — Т. 15. — Вып. 1. — С. 174–177.
21. Жеребцов И.П., Лопатинский В.П., Полтаракова Л.П. Исследование в области химии производных карбазола. 33. Анализ 9-винильных производных карбазола // Известия Томского политехнического института. — 1970. — Т. 163. — С. 3–7.
22. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 323 с.
23. Kostjuk S.V., Dubovik A.Yu., Vasilenko I.V., Frolov A.N., Kaputsky F.N. Kinetic and mechanistic study of the quasiliving cationic polymerization of styrene with the 2-phenyl-2-propanol/ $AlCl_3 \cdot OBU_2$ initiating system // Eur. Polym. J. — 2007. — V. 43. — № 3. — P. 968–979.
24. Pepper D.C. The kinetics of slow-initiated living polymerizations // Eur. Polym. J. — 1980. — V. 16. — № 5. — P. 407–411.

25. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. — М.: Химия, 1989. — 384 с.
26. Sigwalt P., Moreau M. Carbocationic polymerization: Mechanisms and kinetics of propagation reactions // Progress Polym. Sci. — 2006. — V. 31. — № 1. — P. 44–120.
27. Goethals E.J., Du Prez F. Carbocationic polymerizations // Progress Polym. Sci. — 2007. — V. 32. — № 2. — P. 220–246.
28. Puskas J.E., Shaikh S., Yao K.Z., McAuley K.B., Kaszas G. Kinetic simulation of living carbocationic polymerizations. II. Simulation of living isobutylene polymerization using a mechanistic model // Eur. Polym. J. — 2005. — V. 41. — № 1. — P. 1–14.
29. Puskas J.E., Kaszas G. Living carbocationic polymerization of resonance-stabilized monomers // Progress Polym. Sci. — 2000. — V. 25. — № 3. — P. 403–452.
30. Martinez A., Mijangos F., Leon L.M. Solvent effect in the cationic polymerization of ethylene oxide by trityl salts // Eur. Polym. J. — 1986. — V. 22. — № 3. — P. 243–244.
31. Heublein G. Monomersolvation und Gegenionkomplexierung im Wachstumsschritt der kationischen Polymerisation von Vinylmonomeren // Plaste und Kautsch. — 1981. — B. 28. — № 7. — S. 361–364.
32. Heublein G. The role of monomer solvation and counterion complexation in the cationic polymerization of vinyl monomers // J. Macromol. Sci. — 1981. — V. A16. — № 2. — P. 563–577.
33. Реакции в полимерных системах / Под ред. С.С. Иванчева. — Л.: Химия, 1987. — 304 с.
34. Mijangos F., Iturbe J., Leon L.M. Ion-pair dissociation equilibria for tetrafluoroborate salt of trityl cation in nitrobenzene // J. Electroanal. Chem. — 1985. — V. 189. — № 1. — P. 219–225.
35. Heublein G., Grimmer C. Ionenpaargleichgewichte komplexer Carbeniumionensalze als Modelle für die aktive Spezies bei der kationischen Polymerisation // J. Prakt. Chem. — 1982. — B. 324. — № 6. — S. 973–977.

Поступила 11.12.2006 г.

УДК 547.759.32+678.02

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 9-АЛЛИЛКАРБАЗОЛА, ЭПОКСИКАРБАЗОЛИЛПРОПАНА И КАРБАЗОЛИЛТИИРАНА

Н.М. Ровкина, Л.М. Батырова, Н.В. Изергина, Е.И. Ватюк

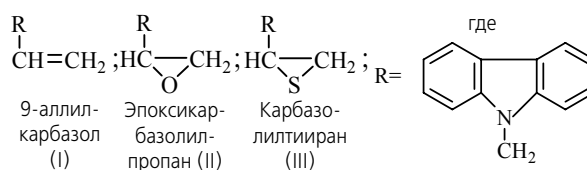
Томский политехнический университет
E-mail: rovkin@ms.tusur.ru

Показана способность к полимеризации 9-аллилкарбазола как в присутствии активаторов радикального типа, так и ионных катализаторов. Найдены условия и предложены методики полимеризации 9-аллилкарбазола, 9-карбазолилтиирана и 9-эпоксикарбазолилпропана.

9-аллилкарбазол (9АК, I) образуется практически с количественным выходом при взаимодействии карбазола с аллилгалогенидами в присутствии едких щелочей в среде диполярных апротонных растворителей и может быть легко очищен от примесей перекристаллизацией из изопропилового спирта [1].

Структурный аналог 9-аллилкарбазола (I) — 9-винилкарбазол (9ВК) — широко известен благодаря его полимеру — поливинилкарбазолу (ПВК) — лучшему среди органических полупроводников, нашедших широкое применение в бессеребряных процессах записи, хранения и размножения информации. Полимеризация 9АК, в отличие от 9ВК, практически не изучена. В коротких сообщениях о возможности полимеризации 9АК [2, 3] сведения об условиях проведения процесса и свойствах полимера отсутствовали. Из литературных источников известно, что аллильные мономеры могут полимеризоваться по радикальному и ионному механизмам [4, 5]. Поэтому нами изучена полимеризация 9АК в присутствии активаторов как радикального, так и ионного типа. Параллельно изучалась полимеризация эпоксикарбазолилпропана (ЭКП, II) и эпитиокарбазолилпропана (карбазолилтиира-

на — КТ, III), как возможных сомономеров в процессах сополимеризации их с 9АК. Контроль завершенности полимеризации осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ: сорбент — силиуфол, элюент — бензол).



Экспериментально установлено, что радикальная полимеризация 9АК при изменении температуры от 60 до 100 °С и концентрации инициатора радикальной полимеризации динитрила азобисизомаасляной кислоты (ДАК) от 0,1 до 30 % от массы загруженного мономера, полимеризация не протекает. Это объясняется, по-видимому, малой активностью аллильных радикалов в процессах полимеризации [5]. При повышении температуры до 100 °С скорость полимеризации возрастает. Однако параллельно с процессом образования полимера 9АК (полиаллилкарбазола, ПАК) протекают побочные реакции, сопровождающиеся образованием карба-