

золилуksусной кислоты и дикарбазолилпропанола. Наличие этих веществ установлено методом ТСХ с использованием метчиков названных веществ.

Полимеризация ЭКП и КТ при температуре 110 °С и добавлении 30 % ДАК или пероксида бензоила (ПБ) к массе мономеров также имеет место. Для подтверждения участия инициатора в образовании полиэпоксикарбазолилпропана (ПЭКП) и поликарбазолиллириана (ПКТ) проведена термическая полимеризация ЭКП и КТ. С помощью ТСХ показано, что в отсутствие ДАК и ПБ полимеризация ЭКП и КТ при нагревании до 110 °С и в течение 32 ч не протекает. Условия и результаты радикальной полимеризации 9АК, ЭКП и КТ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия и результаты радикальной полимеризации мономеров при 110 °С

Мономер	Загрузка мономера, г	Инициатор, мас. %	Растворитель, толуол, мл	Продолжительность, ч	Выход, мас. %
9АК	1,0	ДАК, 15	–	26	0,9
	0,2	ДАК, 30	–	26	5,0
	0,2	ПБ, 30	0,35	26	30,0
	1,0	ДАК, 30	0,35	26	20,0
	0,2	ПБ, 30	0,35	26	19,5
ЭКП	2,0	ДАК, 30	1,0	32	17,3
	0,2	ДАК, 30	–	26	40,0
	0,2	ПБ, 30	0,35	26	17,0
	0,2	ДАК, 30	0,35	26	16,0
КТ	2,0	ПБ, 30	1,0	32	14,0
	0,2	ДАК, 30	–	26	13,3
	0,2	ПБ, 30	0,35	26	15,1
	0,2	ДАК, 30	–	26	13,6
	0,2	ПБ, 30	0,35	26	14,1
	2,0	ПБ, 30	1,0	32	33,6

Результаты экспериментов, табл. 1, свидетельствуют о сравнительно медленном протекании процессов полимеризации изученных мономеров и требуют довольно жестких условий (высокие концентрации инициаторов, температура и продолжительность). Выход полимеров, очищенных переосаждением из толуола в гексан, не превышает 30...40 мас. %. Благоприятно сказывается проведение полимеризации в среде толуола, гомогенизирующего реакционную среду. Однако повышать содержание растворителя не следует. При полимеризации 9АК и КТ более эффективен в качестве активатора ПБ, а при полимеризации ЭКП предпочтителен ДАК и проведение полимеризации в массе.

В качестве катализаторов ионного типа нами опробованы $AlCl_3$, $HClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, $SnCl_4$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $(C_2H_5)_2AlCl$. Эксперименты проводились по следующей методике. В пробирки из термостойкого стекла с тщательно пришлифованными пробками загружают мономер, приливают предварительно осушенный толуол (или другой растворитель, если наличие растворителя предусмотрено условиями проведения полимеризации). Реакционную массу выдерживают до полного растворения мономера, после чего добавляют катализатор и пробирки герметизируют. Полимеризацию

проводят при постоянной температуре, поддерживаемой с точностью 1 °С, до полной конверсии мономеров. Полноту превращения контролируют методом ТСХ.

Исходные 9АК, ЭКП и КТ получены по известным методикам [1, 6, 7] соответственно, и представляют собой чистые индивидуальные вещества. Остальные используемые реагенты имели квалификацию «ч.» или «ч.д.а.» (например, для ТСХ). По окончании полимеризации реакционная масса, как правило, содержит наряду с раствором нерастворимую фракцию в виде осадка. Осадок отфильтровывают на фильтре Шотта, а из маточника выделяют полимер путем высаживания из толуольного раствора в гексан. При необходимости переосаждение повторяют до полного отсутствия примесей в полимере (контроль – ТСХ).

Экспериментально установлено, что полимеризация 9АК, а также ЭКП и КТ в присутствии $AlCl_3$ в массе мономеров практически не происходит. Добавление следовых концентраций воды в качестве сокатализаторов не ускоряло процесс. В среде толуола при 20 °С и продолжительности полимеризации 32 ч полимеры 9АК (ПАК) и ЭКП (ПЭКП) получены с выходом 1 %, а полимер КТ (ПКТ) – с выходом 25,5 %. При повышении температуры до 80 °С скорость полимеризации всех мономеров значительно возрастает. Однако все полученные полимеры высокоплавки и труднорастворимы, а потому использование $AlCl_3$ в качестве катализатора вряд ли целесообразно.

Практически не инициируют процесс полимеризации 9АК, ЭКП и КТ как при 20 °С, так и при нагревании до 60 °С $HClO_4$ и $Mg(ClO_4)_2$. Добавление сокатализатора (H_2O) картину процесса не меняет.

Что касается использования $SnCl_4$ в качестве катализатора, то проведение полимеризации в массе как при 20 °С, так и при повышении температуры до 80 °С и концентрации катализатора 0,1 %, нецелесообразно ни для одного из мономеров. Объясняется это прежде всего проблемой распределения катализатора в массе мономера. В среде диоксана при 20 °С и концентрации $SnCl_4$ 0,1 % к массе мономеров полимеризация практически не протекает, а при нагревании до 60 °С и содержании $SnCl_4$ 0,5 % к массе мономеров получен ПАК с выходом 39 %. В среде толуола при 20 °С даже при содержании катализатора 30 мас. %. 9АК, ЭКП и КТ полимеризуются медленно и выход ПАК, ПЭКП и ПКТ составил 20, 15 и 11 %, соответственно, при длительности полимеризации 32 ч. Проведение полимеризации 9АК, ЭКП и КТ в толуоле при 80 °С и содержании $SnCl_4$ 30 мас. % позволяет получать их полимеры с достаточно высоким выходом и довести процессы полимеризации до полного расходования мономеров (данные ТСХ).

Наибольшей активностью в изученном ряду катализаторов обладают $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (эфират трехфтористого бора или ЭТФБ) и $(C_2H_5)_2AlCl$ (ди-

этилалюминийхлорид или ДЭАХ). Показано, что при комнатной температуре в присутствии 0,1...0,5 мас. % ЭТФБ 9АК не полимеризуется. Полимеризация 9АК, ЭКП и КТ в среде толуола при 80 °С и содержании катализатора 30 мас. % протекает до полного расходования мономеров, а ПАК, ПЭКП и ПКТ получены с выходом 80, 100 и 90 % соответственно. В присутствии ДЭАХ полимеризация 9АК, ЭКП и КТ также протекает до полного расходования мономеров и с хорошим выходом полимеров. Условия и результаты полимеризации 9АК, ЭКП и КТ в присутствии ионных катализаторов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Условия и результаты ионной полимеризации полимеров в присутствии разных катализаторов

Мономер	Загрузка мономера, г	Инициатор, мас. %	Растворитель, Мл	Температура, °С	Продолжительность, ч	Выход, мас. %
АК	1	SnCl ₄ ; 0,5	Диоксан, 5	60	5	39
	1	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂ ; 0,5	Диоксан, 5	60	5	10
	0,2	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂ ; 30	Толуол, 1	20	32	4
	0,2	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂ ; 30	Толуол, 1	80	32	9
	0,2	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂ ; 30	Толуол, 2	80	32	80
	0,2	AlCl ₃ ; 30	Толуол, 1	20	32	1
	0,2	AlCl ₃ ; 30	Толуол, 1	80	32	25
	0,2	SnCl ₄ ; 30	Толуол, 1	20	32	20
	0,2	SnCl ₄ ; 30	Толуол, 1	80	32	98
	2,0	SnCl ₄ ; 30	Толуол, 2	80	32	68
	0,2	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl; 5·10 ⁻³	Толуол, 1	70	32	52
	0,2	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl; 1·10 ⁻²	Толуол, 1	70	31	19
	0,2	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl; 2·10 ⁻²	Толуол, 1	70	14	90
	0,2	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl; 2·10 ⁻²	Толуол, 1	70	14	90
ЭКП	0,2	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂ ; 30	Толуол, 1	20	32	21
	0,2	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂ ; 30	Толуол, 1	80	32	29
	2,0	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂ ; 30	Толуол, 2	80	32	100
	0,2	AlCl ₃ ; 30	Толуол, 1	20	32	1
	0,2	AlCl ₃ ; 30	Толуол, 1	90	32	36
	0,2	SnCl ₄ ; 30	Толуол, 1	20	32	1,5
	0,2	SnCl ₄ ; 30	Толуол, 1	80	32	42
	2,0	SnCl ₄ ; 30	Толуол, 2	80	32	68
	0,2	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl; 5·10 ⁻³	Толуол, 1	70	32	35
	0,2	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl; 1·10 ⁻²	Толуол, 1	70	32	50
	0,2	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl; 2·10 ⁻²	Толуол, 1	70	14	99
	0,2	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl; 2·10 ⁻²	Толуол, 1	70	14	99
	0,2	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂ ; 30	Толуол, 1	20	32	15
	0,2	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂ ; 30	Толуол, 1	80	32	33
КТ	2,0	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂ ; 30	Толуол, 2	80	32	90
	0,2	AlCl ₃ ; 30	Толуол, 1	20	32	25
	0,2	AlCl ₃ ; 30	Толуол, 1	80	32	40
	0,2	SnCl ₄ ; 30	Толуол, 1	20	32	11
	0,2	SnCl ₄ ; 30	Толуол, 1	80	32	62
	2,0	SnCl ₄ ; 30	Толуол, 2	80	32	59
	0,2	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl; 5·10 ⁻³	Толуол, 1	70	32	97
	0,2	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl; 1·10 ⁻²	Толуол, 1	70	31	41
	0,2	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl; 2·10 ⁻²	Толуол, 1	70	14	35
	0,2	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl; 2·10 ⁻²	Толуол, 1	70	14	35

Примечание: концентрация (C₂H₅)₂AlCl приведена в моль/л

Полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности полимеризации 9АК, ЭКП и КТ в среде толуола и в присутствии BF₃·O(C₂H₅)₂ (эфирата трехфтористого бора) при 80 °С и (C₂H₅)₂AlCl (диэтилалюминийхлорида) при 70 °С.

Полимеры ПАК, ПЭКП и ПКТ, полученные в присутствии SnCl₄, имеют интенсивную темно-синюю окраску, связанную, очевидно, с образованием комплексов. Полимеры плохо растворимы в большинстве органических растворителей, имеют высокие температуры размягчения. Пленки полимеров, полученные в присутствии SnCl₄ (мутные, низкого качества), вряд ли будут представлять интерес в бессеребряных процессах записи информации. Все полимеры, полученные в присутствии BF₃·O(C₂H₅)₂ и (C₂H₅)₂AlCl и очищенные переосаждением из толуола в гексан, растворяются в органических растворителях и образуют из растворов прозрачные пленки, обладающие хорошей адгезией к алюминию, стеклу, латуни, а также масло-, бензино- и водостойкостью. Свойства полученных в процессах ионной полимеризации полимеров представлены в табл. 3.

Таблица 3. Свойства полимеров, полученных в процессе ионной полимеризации

Образец полимера	Катализатор	Температура размягчения, °С	Химическая стойкость пленок, %					Фоточувствительные свойства		
			Молекулярная масса	Масло-	Бензино-	Водо-	Кислото-	Щелоче-	Потенциал заряда, В	Полуспад заряда на свету, с
ПАК	SnCl ₄	140...166	5100	98	98	98	10	1	60	77
ПЭКП	SnCl ₄	152...182	—	97	99	99	0	1	—	—
ПКТ	SnCl ₄	163...171	3900	96	96	85	2	2	40	180
ПАК	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	152...173	4200	78	40	65	12	20	25	63
ПЭКП	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	168...180	3000	82	68	64	10	22	50	101
ПКТ	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂	172...188	3100	42	67	70	10	10	75	38
ПАК	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	163...179	—	96	84	70	21	13	60	70
ПЭКП	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	217...233	5200	80	52	92	18	9	50	145
ПКТ	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	171...213	3600	87	90	28	34	20	85	30

Строение полученных полимеров подтверждено ИК-спектрами (UR-20, пленка) [8, 9]. ИК-спектры ПАК, ПЭКП и ПКТ содержат полосы, характерные для колебания СН-связей в незамещенном карбазольном кольце, с максимумами поглощения при 760 и 720 см⁻¹; полосы, характерные для колебания карбазольного фрагмента, с максимумами поглощения 1610 и 1496 см⁻¹, а также полосы поглощения при 1340...1330 см⁻¹, свидетельствующие о наличии С-N связи. Исчезновение полос в области 820 и 1620 см⁻¹ в спектре ПАК, характерных для концевой -CH=CH₂ связи и присутствующих в спектре мономерного 9АК, свидетельствует об образовании ПАК путем раскрытия двойной связи. Исчезновение в ИК-спектре ПЭКП полос в области 918, 1165 и

1265 см^{-1} , характерных для валентных колебаний С-О связи эпиксидного кольца и присутствующих в спектре мономерного ЭКП, указывает на формирование цепи полиэпоксикарбазолилпропана путем раскрытия эпиксидного кольца.

Наличие в ИК спектре ПКТ полосы в области 650 см^{-1} , характерной для колебаний С-S связи, и полосы в области 2550 см^{-1} , характерной для связи S-H, подтверждают раскрытие тиранового цикла в процессе полимеризации КТ.

Полимеры, полученные в присутствии инициаторов радикального типа, представляют собой твердые белые вещества с невысокой молекулярной массой и невысокими температурами размягчения: ПАК (инициатор ДАК) 71...110 °С; ПЭКП (инициатор ПБ) 65...113 °С; ПКТ (инициатор ПБ) 57...108 °С. Все олигомеры растворимы в органических растворителях и образуют поливом из растворов прозрачные эластичные пленки.

Олигомеры, полученные в присутствии активаторов ионного типа, более высокоплавки, труднее растворимы. Установлено, что $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ является более активным катализатором, причем в его присутствии скорость полимеризации 9АК сопоставима с КТ и ЭКП. Однако полимеры, полученные в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, более эластичны и легче растворяются.

Химическую стойкость оценивали по изменению адгезии пленок после выдерживания их в во-

де, минеральном масле, бензине, 20 %-ной серной кислоте и 20 %-ом растворе едкого натра при 20 °С в течение 24 ч. Адгезию определяли методом решетчатого надреза по ГОСТ 15140-78.

Молекулярную массу полимеров определяли криоскопическим методом по Раути [10].

Для определения фоточувствительных свойств полимеров на полированные и обезжиренные латунные подложки методом полива из раствора наносят пленки, высушивают их при 20 °С в течение 24 ч, после чего заряжают коронным разрядом. Измеряют потенциал заряда, фиксируют время полуспада первоначального потенциала при освещении полихроматическим светом, рассчитывают фоточувствительность [11].

Результаты определения фоточувствительных свойств пленок следует рассматривать как поисковые (предварительные). Необходимо проведение специальных исследований с целью отработки технологии приготовления пленок из тщательно очищенных полимеров. Предварительные результаты свидетельствуют о способности полимерных пленок заряжаться в коронном разряде и стекании заряда при освещении, т. е. о пригодности полимеров для получения материалов с фоточувствительными свойствами.

Полученные нами результаты не позволяют объяснить детальный механизм протекающих процессов, но не противоречат литературным данным о характере протекания подобных процессов [2–5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жеребцов И.П., Лопатинский В.П., Ровкина Н.М., Мордвинова И.Н. Синтез 9-аллилкарбазолов и их окисление перманганатом калия // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1980. – Т. 23. – Вып. 8. – С. 958–970.
2. Заявка 62-121706 Японии. МКИ C08F 26/06, C08F 4/64. Получение N-аллилкарбазола / Такэда Ацуко, Мицуи Тоацу. Кагаку К.К. – 60-261315. Заявл. 21.11.85. Оpubл. 03.06.87.
3. Заявка 63-7510 Японии. МКИ C08F 26/06, C08F 4/64. Полимеризация N-аллилкарбазола / Асанума Тадаси, Такэда Ацуко. Мицуи Тоацу. Кагаку К.К. – 61-218082. Заявл. 18.08.86. Оpubл. 05.04.88.
4. Лосев И.П., Тростянская С.В. Химия синтетических полимеров. – М.: Химия, 1971. – 615 с.
5. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М.: Мир, 1974. – 614 с.
6. Жеребцов И.П., Лопатинский В.П., Ровкина Н.М., Катеринич Т.П. Взаимодействие карбазола с эпихлоргидрином в присутствии щелочей // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1980. – Т. 23. – Вып. 12. – С. 1539–1541.
7. Синтез карбазолиллиранов / Батырова Л.М., Ровкина Н.М., Лопатинский В.П.; Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1982. – 6 с. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 13.05.1982, № 566 хп – Д82.
8. Дехант И., Данц Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия, 1976. – 472 с.
9. Казыцына Л.А., Куллетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 263 с.
10. Андрианов К., Кардашев Д. Практические работы по искусственным смолами пластмассам. – М.: Госхимиздат, 1946. – С. 140–141.
11. Мыльников В.С. Фотопроводимость полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.

Поступила 26.09.2007 г.