

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

67. Полимеризация 9-винилкарбазола

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

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Поли-9-винилкарбазол (ПВК) используется для получения тепло-стойких диэлектриков [1], а в последние годы также для изготовления светочувствительных электрофотографических слоев [2].

Известно, что полимеризация 9-винилкарбазола (9ВК) может быть осуществлена в блоке, растворах, эмульсиях и суспензиях [3-5]. Естественно, что различные методы иницирования и различные условия проведения полимеризации 9ВК приводят к получению полимеров, различных по молекулярно-весовому распределению и с различными свойствами. В связи с этим представляло определенный интерес произвести сравнительную оценку электрофотографических свойств ПВК, полученного различными способами, поскольку такие данные отсутствуют в литературе. Нами осуществлена полимеризация 9ВК различными способами в присутствии катализаторов радикального и ионного типа.

В работе [6] указывалось, что 9-ВК получался пиролизом в вакууме продукта присоединения винилацетата к карбазолу с выходом не более 40%. Более тщательное исследование данного процесса показало, что синтез 9-ВК лучше проводить без выделения и очистки продукта присоединения. При этом 9-ВК получается более чистым и выход его повышается до 80%.

В табл. 1 представлены данные по полимеризации 9-ВК в блоке, растворе и суспензии в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) и хлорного олова. Конверсия мономера в полимер определялась по количеству свободного мономера методом присоединения ацетата ртути [7], который лучше вводить в виде его раствора в метаноле [8].

Как видно из приведенных данных, полимеризация 9-ВК в блоке и суспензии протекает с высокими скоростями. Степень превращения мономера в полимер особенно быстро увеличивается в первые два часа реакции и составляет 90,75% и 81,5% для блочной и суспензионной полимеризации соответственно. В дальнейшем степень превращения (в блоке) изменяется очень незначительно. Общая скорость реакции возрастает с увеличением концентрации инициатора в исходной реакционной смеси.

По мере протекания полимеризации характеристическая вязкость остается постоянной. Понижение вязкости наблюдается при увеличении

количества инициатора, что согласуется с теорией радикальной полимеризации.

Таблица 1

Полимеризация 9-винилкарбазола

Условия полимеризации				Конверсия, %	Характеристическая вязкость, мл/г	Электрофотографические свойства	
растворитель	кол-во катализатора, % вес.	продолж. реакции, мин	температура полимеризации, °С			потенциал зарядки, вольты	фоточувствительность, 10^{-4} люкс·сек.
Инициатор — динитрил азобисизомаасляной кислоты							
—	0,5	120	100	90,75	29,5	400-450	3,5 ÷ 5,0
	"	240	"	91,60	30,0		
	"	360	"	92,35	30,0		
	"	480	"	93,50	30,0		
	1,0	120	"	91,60	23,3		
	"	360	"	94,0	23,0		
Толуол*	0,8	10	100	65,5	10,0	400-450	4 ÷ 5,5
	"	20	"	75,0	10,0		
	"	40	"	80,25	10,0		
	"	60	"	80,25	10,0		
Воднокрахмальная суспензия	0,5	120	98	81,5	75,0	400-450	3 ÷ 5,6
	"	240	"	85,0	75,0		
	"	360	"	88,7	75,0		
Катализатор — хлорное олово							
Бензол**	0,05	1,0	25	45,0	10,5	450-500	4,0 ÷ 5,0
	"	3,0	"	73,0	17,0		
	"	5,0	"	85,0	18,5		
	"	10,0	"	90,0	21,5		
Дихлорэтан**	0,025	1,0	25	89,0	28,0		
	"	3,0	"	93,0	28,5		
	"	5,0	"	98,0	29,0		
	"	10,0	"	100,0	29,0		

Примечание: * — концентрация мономера — 1,25 моль/л.
** — концентрация мономера — 0,088 моль/л.

При полимеризации 9-ВК в растворе толуола с ДАК конверсию определяли путем отбора проб через определенные промежутки времени. О скорости реакции судили по превращению мономера в полимер во времени. Как видно из приведенных данных, конверсия растет до определенной оптимальной величины. Характеристическая вязкость при этом так же не изменяется. Сравнение характеристической вязкости ПВК показывает, что вязкость полимера, полученного в толуоле, значительно ниже, чем вязкость ПВК, полученного в блоке и суспензии. По-видимому, при полимеризации 9ВК в толуоле большую роль играет растворитель в обрыве макромолекулярной цепи.

Полимеризация 9ВК проводилась в растворе бензола и дихлорэтана (ДХЭ) при 25° в присутствии хлорного олова. Катализатор использовался в виде раствора его в бензоле и ДХЭ. Определение конверсии мономера в полимер осуществлялось аналитическим способом с ацетатом ртути и весовым методом по выходу полимера. Разница между параллельными определениями не превышала 1%.

Как видно из приведенных данных, в присутствии хлорного олова за относительно короткое время удается получить полимер с высоким выходом (85-90%), причем, требуется меньше тепловой энергии для иницирования процесса по сравнению с полимеризацией радикального типа. Из этих данных также видно, что в сравнимых условиях конверсия 9ВК в ДХЭ выше, чем в бензоле. По-видимому, это связано с большей сольватирующей способностью ДХЭ по сравнению с бензолом. Для стирола, например, наблюдается аналогичная зависимость [9]. Измерения характеристической вязкости показали, что она выше у ПВК, полученного в ДХЭ.

Наши результаты подтверждают данные Сарджента [10], который дал оценку растворителей по отношению к молекулярным весам полимеров 9ВК, полученных с эфиром фтористого бора (ДХЭ > бензол).

Измерения электрографических свойств ПВК показали, что полимеры имеют потенциал зарядки (400-450 вольт) и фоточувствительность ($3-5,0 \cdot 10^{-4}$ люкс. сек). Обращает на себя внимание тот факт, что эти свойства не зависят от молекулярного веса полимера.

Рентгенограммы ПВК, снятые на УРС-50 показали, что полимеры имеют преимущественно аморфную структуру с очень незначительной степенью кристалличности.

ИК-спектры поглощения, снятые на спектрофотометре ИКС-14, в интервале $680-4850 \text{ см}^{-1}$ показали, что характер полос поглощения полученных полимеров одинаков.

Экспериментальная часть

Синтез 9ВК. В трехгорлую колбу с мешалкой и термометром загружают 100 г карбазола, 40 мл ацетона и 82,5 мл винилацетата. Колбу помещают в криостат, охлаждают до 20—18° ниже нуля, добавляют 5 г едкого кали и затем выдерживают при той же температуре 25—30 минут. По окончании реакции катализатор отфильтровывают, из фильтрата отгоняют ацетон, остаток перегоняют в вакууме при 180—190°/3-5 мм. Мономер отгоняется в виде бесцветной прозрачной жидкости, быстро кристаллизующейся в белое твердое вещество. Выход равен 85-90 г (75-80% от теоретического).

Очистку мономера производят кристаллизацией из этанола и н-гексана. 9-ВК имеет т. пл. 64-65°С с содержанием основного вещества 99,8-99,9%, определенным методами гидрологического оксимирования [11] и присоединения ацетата ртути [12].

Полимеризация 9ВК в массе. Полимеризацию 9ВК проводили в стеклянных ампулах емкостью 15 мл, которые после загрузки требуемого количества мономера и инициатора (ДАК), двукратного вакуумирования и продувки азотом запаивали в атмосфере азота.

Полимеризация 9 ВК в растворе. Полимеризацию 9 ВК проводили в растворе бензола и дихлорэтана. Хлорное олово предварительно перегоняли и использовали в виде раствора его в бензоле и ДХЭ (0,8%-ный раствор).

Колба с реакционной смесью была снабжена хлоркальциевыми трубками. Полученные полимеры выделяли осаждением этанолом,

осадок отфильтровывали, промывали спиртом, сушили и определяли выход полимера.

Полимеризация 9ВК в суспензии. Полимеризацию проводили в водно-крахмальной суспензии в присутствии ДАК. Соотношение водной и мономерной фаз 20:1. Инициатор вводили в виде его раствора в этаноле (1% раствор). Полученные гранулы отфильтровывали, промывали горячей водой и сушили при 50° (740 мм). Затем растворяли в ДХЭ и осаждали равным объемом этанола, осадок переносили на фильтры, промывали спиртом, сушили до постоянного веса и определяли выход полимера.

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Убеллоде в растворе бензола при 25°.

Температуру плавления полимеров определяли в капилляре, для всех полимеров она составляет величину 230-250°.

Для измерения электрофотографических свойств использовали известный метод [13].

Пленки поливинилкарбазола на металлической подложке готовились методом полива из 10%-ного р-ра бензола или дихлорэтана.

Выводы

1. Разработан простой и доступный способ получения 9-винилкарбазола с высоким выходом пиролизом 9-(α -ацетоксиэтил)-карбазола в вакууме.

2. Изучена полимеризация 9-винилкарбазола в блоке, растворе и суспензии в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты и хлорного олова.

3. Определены электрофотографические характеристики поли-9-винилкарбазолов и показано, что они не зависят от способов полимеризации мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Jacobi. *Kunststoffe*, **43**, 381 (1953).
2. И. Б. Сидаравичюс. *Вопросы радиоэлектроники*, серия XII, вып. 25, 105, (1964).
3. Ам. пат. 2072465, 1937.
4. I. Hughes, A. North. *Transaction of the Faraday Society*, № 523, **62** (1966).
5. U. Davidge. Брит. пат. 831913, 1960; С. А. **54**, 16925, 1960.
6. Ю. П. Шехирев. Кандидатская диссертация. Томск, 1965.
7. Ю. П. Пономарев, В. Н. Дмитриева, В. Д. Безуглый. *ЖАХ*, **18**, 654, (1963).
8. I. Djonson, I. Fletcher. *Analyt. Chem.*, **31**, 1563 (1959).
9. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев. *Internat. Sump. Macromolecules*, Wiesbaden, Section III, Paper A12 (1959).
10. D. Sargent. Пат. США, 2560251.
11. И. П. Жеребцов. Кандидатская диссертация, Томск, 1967.
12. R. Martin. *Analyt. Chem.*, **21**, № 2, 921 (1949).
13. И. Б. Сидаравичюс. Кандидатская диссертация, Вильнюс, Л., 1967.