

УДК 678.01 : 53 + 678.744 + 678.746

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ  
N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ*А. В. Чернобай, А. И. Шепелева, В. С. Зубкова \**

Полимеры и сополимеры винилкарбазола представляют значительный практический интерес, так как они обладают повышенной теплостойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами [1].

Представляло интерес изучить спектры мономера, полимера и сополимеров винилкарбазола с целью использования спектральных данных для выяснения возможности анализа сополимеров и полимерных смесей.

Исходные вещества — метилметакрилат, карбазол, винилкарбазол — очищали обычными способами (многократная перегонка, перекристаллизация) от посторонних примесей [2, 3].

Константы очищенных веществ были: метилметакрилата —  $d_{20}^{20}$  0,941;  $n_D^{20}$  1,4152; т. кип. 100°; карбазола — т. пл. 246°; винилкарбазола — т. пл. 64°; содержание чистого вещества — 100%.

Полимеризацию винилкарбазола, метилметакрилата и сополимеризацию их осуществляли в запаянных ампулах в атмосфере азота при 70° в течение 6—7 час. в присутствии 0,025% динитрила азодиизомасляной кислоты как инициатора. Полимеры и сополимеры дважды осаждали из диоксанового раствора метанолом с целью удаления непреагировавших мономеров. Осадки тщательно промывали метанолом и сушили при 40° до постоянного веса.

Измерения спектров поглощения проводили в кварцевых кюветах шириной 1 см на спектрофотометре СФ-4 в диоксане, очищенном от примесей по известной методике [4].

Результаты измерений приведены на рис. 1—4.

На рис. 1 показаны спектры поглощения карбазола, винилкарбазола и поливинилкарбазола. Спектры поглощения карбазола и винилкарбазола имеют максимумы 235, 246, 256, 292, 323, 336 и 235, 245, 257, 293, 324, 335 мк соотвественно. Поливинилкарбазол имеет пять максимумов 230, 261, 295, 328, 342 мк.

Сравнивая полученные данные о спектре поглощения карбазола с данными других авторов [5], которые снимали спектр поглощения в этаноле и нашли максимумы 233, 241, 256, 292, 323, 336 мк, видно, что при переходе от этанола к диоксану характер спектра и положение максимумов практически не меняются.

Спектр винилкарбазола идентичен по характеру спектру карбазола, только интенсивность полос поглощения мономера несколько ниже, чем интенсивность полос поглощения карбазола. Следовательно, сопряжение винильной группы с карбазольным кольцом через неподеленную пару электронов атома азота почти не проявляется в наблюдаемых полосах поглощения мономера.

\* В экспериментальной работе участвовали Р. Я. Делятицкая, Э. В. Катмисская, А. М. Ебрышева.

Однако о существовании такого сопряжения свидетельствуют данные спектрального исследования N-винилпирролидона [6].

Спектры поглощения мономера и полимера винилкарбазола несколько отличаются по положению максимумов и интенсивности. Так, коротковолновый максимум полимера сдвинут в фиолетовую область примерно на 50 Å, длинноволновые же максимумы сдвинуты в красную область на 20—50 Å по сравнению с максимумом мономера. Незначительные смещения максимумов в этом случае, по-видимому, связаны с взаимодействием карбазольных колец в молекуле полимера.

На рис. 2 представлены спектры сополимеров винилкарбазола с метилметакрилатом. Спектры сополимеров по характеру напоми-

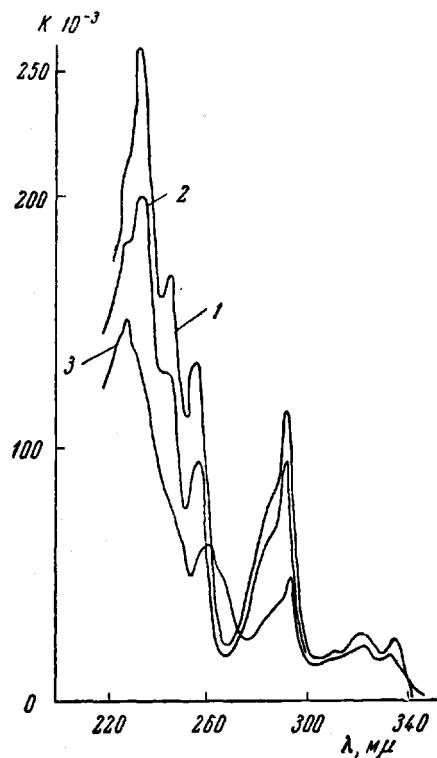


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения:

1 — карбазол, 2 — винилкарбазол, 3 — поливинилкарбазол

Рис. 2. Спектры поглощения сополимеров винилкарбазола с метилметакрилатом с содержанием винилкарбазола: 1 — 5%; 2 — 10%; 3 — 15%

нают спектр поливинилкарбазола и имеют максимумы 230, 237, 263, 294, 328, 342 м $\mu$ . Однако в отличие от полимера спектры сополимеров с малым и средним содержанием винилкарбазольных звеньев имеют максимум 237 м $\mu$ . Последний характерен для винилкарбазола, т. е. присущ изолированному карбазольному кольцу.

Так как сополимер имеет максимум, характерный для поливинилкарбазола (230 м $\mu$ ), и максимум изолированного карбазольного кольца 237 м $\mu$ , то можно утверждать, что в сополимерах с малым и средним содержанием винилкарбазольных звеньев существуют участки цепей, в которых звенья винилкарбазола примыкают друг к другу, и участки, в которых звенья винилкарбазола отделены звеньями метилметакрилата.

В сополимерах с высоким содержанием винилкарбазола (рис. 4) максимум изолированного карбазольного кольца отсутствует. С целью выяснения влияния степени конверсии на характер спектров сополимеров нами были получены сополимеры невысокой степени превращения (10%) при различном соотношении исходных мономеров.

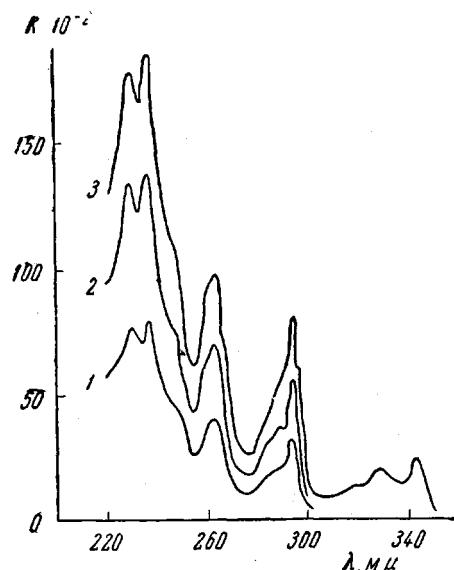


Рис. 2

После отделения мономеров были сняты спектры продуктов сополимеризации (рис. 3 и 4).

Сополимеры, полученные с малым содержанием винилкарбазола в исходной смеси, имели в спектре два максимума — 230 и 237 мк, с высоким — один 230 мк. Таким образом, степень конверсии на характер спектров сополимеров влияния не оказывает.

Интересно было выявить, влияет ли присутствие полиметилметакрилата на спектр поливинилкарбазола. Как известно [3], полиметилметакрилат является полимером, очень слабо поглощающим свет в ультрафиолетовой области. Так, например, коэффициент погашения поливинил-

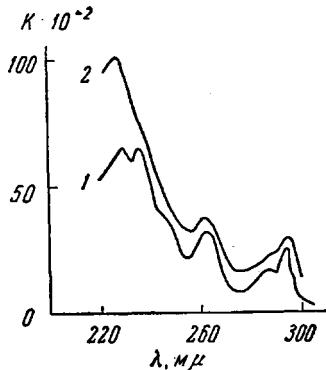


Рис. 3

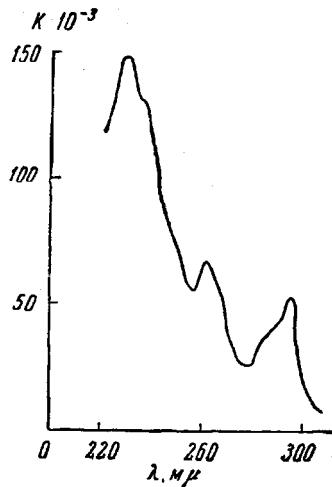


Рис. 4

1 — сополимер винилкарбазола с метилметакрилатом (соотношение мономеров: 10% винилкарбазола, 90% метилметакрилата, степень конверсии 10%); 2 — смесь полимеров винилкарбазола и метилметакрилата

Рис. 4. Спектр поглощения сополимера винилкарбазола (90%) с метилметакрилатом (10%), степень конверсии 10%

карбазола в области 230 мк равен 152 000, коэффициент же погашения полиметилметакрилата равен 800, т. е. последний имеет интенсивность спектра на два порядка ниже, чем поливинилкарбазол.

Были сняты спектры искусственных смесей полиметилметакрилата и поливинилкарбазола (рис. 3, кривая 2). Как видно из рис. 3, характер спектра смеси полимеров и положение максимумов соответствует спектру поливинилкарбазола, т. е. присутствие в смеси полиметилметакрилата не оказывает влияния на характер спектра поливинилкарбазола.

Таким образом, в зависимости от состава исходной смеси мономеров характер спектра сополимеров будет соответствовать: а) в случае высоких концентраций винилкарбазола — спектру его полимера; б) при малых и средних концентрациях винилкарбазола — спектру полимера и изолированного звена одновременно. Этот случай отличается от рассмотренного нами ранее [7].

При изучении спектров сополимеров аценафтилена со стиролом и метилметакрилатом было установлено, что при малых концентрациях аценафтилена спектр сополимера тождествен по характеру спектру изолированного звена, а при высоких концентрациях аценафтилена — спектру полиаценафтилена.

Нами было высказано предположение о зависимости характера спектров сополимеров от исходного состава и относительной реакционноспособности мономеров, используемых при сополимеризации. Известно [8], что константы сополимеризации винилкарбазола с метилметакрилатом равны  $r_1 = 0,2$  и  $r_2 = 2,0$ . Отсюда следует, что оба типа радикалов охотнее со-

единяются с молекулами метилметакрилата. Следовательно, в системе будут находиться малоактивные в процессе сополимеризации молекулы винилкарбазола.

Если бы винилкарбазол был малоактивен в процессе гомополимеризации, тогда в сополимерной цепи звенья винилкарбазола находились бы в изолированном состоянии. Однако, так как он весьма активен в гомополимеризации, то, по-видимому, молекулы его объединяются в ассоциаты. В этих ассоциатах начинается процесс гомополимеризации. Переход в активное радикальное состояние ассоциированных молекул винилкарбазола сразу же сопровождается блокировкой их молекулами метилметакрилата.

Таким образом можно объяснить возникновение поливинилкарбазольных участков цепи в сополимерах винилкарбазола с метилметакрилатом.

Растворы полимеров и сополимеров винилкарбазола подчиняются закону ЛамBERTA — Beera в интервале поглощения 0,4—0,8 при длине волны 230 мк (рис. 5).

Пользуясь этой прямой зависимостью, было рассчитано содержание винилкарбазола в сополимерах и смеси поливинилкарбазола с полиметилметакрилатом. Методика расчета приведена в выполненной ранее работе [7].

В таблице представлены расчетные данные по определению состава сополимеров и механических смесей полимеров по элементарному и спектрофотометрическому анализу. Результаты для каждого сополимера приведены средние. Ошибки опытов в сериях для одного сополимера или механической смеси были ниже уровня 0,05 при соблюдении воспроизведимости всех условий приготовления растворов и снятия спектров.

#### Состав сополимеров винилкарбазола с метилметакрилатом и смесей их полимеров, рассчитанный по данным элементарного и спектрофотометрического анализа

азота	Среднее содержание в сополимере или механической смеси по данным элементарного анализа, %		Содержание винилкарбазола, рассчитанное по спектрофотометрическим данным (230 мк), %
	метилметакрилата	винилкарбазола	
—	95,0	5,0	5,5
0,46	—	6,4	5,0
0,60	—	8,4*	8,7
—	90,0	10,0	10,8
0,92	—	12,9	12,4
—	85,0	15,0*	15,8
1,65	—	23,2	21,5
2,42	—	34,1	34,0
7,10	0,0	100,0	—

\* Содержание поливинилкарбазола в смеси его полиметилметакрилатом.

Из таблицы видно, что содержание винилкарбазола в сополимерах или механических смесях полимеров, определенное различными методами, совпадает; это свидетельствует о возможности определения винилкарбазола в сополимерах или смеси полимеров спектрофотометрическим путем.

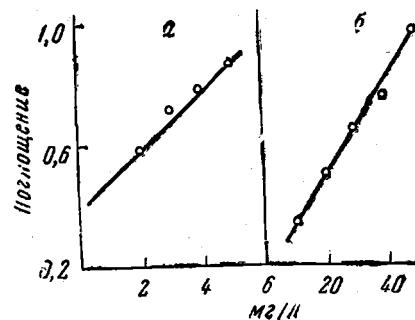


Рис. 5. Зависимость поглощения от концентрации: *a* — поливинилкарбазола, *b* — сополимера винилкарбазола (10%) с метилметакрилатом

## Выводы

1. Изучены ультрафиолетовые спектры винилкарбазола, его полимеров и сополимеров в растворе в диоксане. Данна интерпретация изменениям, наблюдавшимся в спектре винилкарбазола при его полимеризации и сополимеризации.

2. Показана возможность спектрофотометрического анализа сополимеров винилкарбазола и его механических смесей с другими полимерами.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт монокристаллов, сцинтилляционных  
материалов и особо чистых химических  
веществ

Поступила в редакцию  
3 VIII 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1960.
2. П. Вацлик, Химия мономеров. Изд. ин. лит., 1960.
3. Мономеры, Вып. 1, Изд. ин. лит., 1951.
4. А. Вайсбергер и др., Органические растворители, Изд. ин. лит., 1958.
5. С. И. Омельченко, З. В. Пушкарева, С. Г. Богомолов, Ж. общ. химии, 27, 3220, 1957.
6. P. Oster, E. H. Immergut, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1393, 1954.
7. А. В. Чернобай, А. И. Шепелева, Пласт. массы, 1964, № 6, 56.
8. F. A. Alfrey, S. L. Karpur, J. Polymer Sci., 4, 215, 1949.

---

## SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF N-VINYLCARBAZOLE AND METHYL METHACRYLATE COPOLYMERS

*A. V. Chernobai, A. I. Shepeleva, V. S. Zubkova*

### Summary

The electronic spectra of vinylcarbazole and methyl methacrylate copolymers have been investigated. Copolymers containing small amounts of vinylcarbazole possess a structure with contiguous and isolated vinylcarbazole units. With appreciable amounts of vinylcarbazole the copolymer spectra are similar to that of the polymer. Vinylcarbazole is less reactive than methyl methacrylate in the copolymerization process. The presence of polyvinylcarbazole structures in the copolymer with small vinylcarbazole contents in the reaction mixture is explained by the formation of vinylcarbazole associates in the latter. It has been shown that vinylcarbazole-methyl methacrylate copolymers can be analyzed spectrophotometrically.

---