

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

## СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 7

УДК 678.01:53+678.746

### ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛИНДОЛА

*E. С. Домнина, Г. Г. Скворцова*

Исследование синтеза и свойств поливинилиндола (ПВИ) представляет не только теоретический, но и практический интерес. В молекуле такого полимера концентрируются несколько индольных циклов, свойственных многим природным веществам и обладающих высокой реакционной способностью. Благодаря этому открывается возможность исследования ПВИ в качестве исходного вещества для получения антимикробных, лекарственных и других препаратов. В литературе почти отсутствуют какие-либо данные по синтезу ПВИ, за исключением кратких патентных указаний о полимеризации N-ванилилндола по аналогии с винилкарбазолом [1].

В настоящей работе изучалось молекуллярновесовое распределение ПВИ, полученного путем блочной катионной полимеризации N-ванилилндола.

#### Экспериментальная часть

**Полимеризация N-ванилилндола.** В трехгорлую колбу емкостью 100 мл с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой помещали 7,34 г свежеперегнанного N-ванилилндола (т. кип. 71—72°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,63). Затем по каплям в течение 20 мин. при комнатной температуре добавляли раствор 0,15 г  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 25 мл абсолютного диэтилового эфира. Через 24 часа образовавшийся розовый кристаллический продукт растворяли в 25 мл ацетона и осаждали 710 мл абсолютированного этилового спирта. Выделенный центрифугированием и промытый спиртом от остатков мономера и катализатора ПВИ сушили в вакууме 5—7 мм до постоянного веса. Выход ПВИ — 7,03 г (95,7%).

Найдено, %: С 83,43; 83,15; Н 6,21; 6,28.  
 $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N})_n$ . Вычислено, %: С 83,91; 6,29.

ИК-спектр ( $\nu, \text{ см}^{-1}$ ): 1602, 1455, 1405, 1350, 1300, 1200, 1100, 1000, 733.

**Фракционирование.** Из 5 г ПВИ готовили 1,5%-ный раствор его в ацетоне, который помещали в трехгорлую колбу емкостью 2 л. При  $20 \pm 2^\circ$  и интенсивном перемешивании добавляли в раствор ПВИ через капельную воронку осадитель — абсолютированный этиловый спирт — до появления устойчивой мутти. В течение суток раствор продолжали термостатировать при  $20^\circ$ . Затем осадок отделяли центрифугированием и сушили до постоянного веса в вакууме 2—5 мм. Оставшийся раствор полимера снова переносили в колбу для фракционирования и вели осаждение следующей фракции новой порцией спирта. Последняя фракция получена упариванием маточника.

Результаты фракционирования представлены в таблице и на рис. 1.

Вязкость определяли для 1%-ного раствора фракций ПВИ в ацетоне при  $20 \pm 2^\circ$  в вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,6 мм.

Молекулярный вес определяли по микрометоду Раста в камфоре. Криоскопический метод определения молекуллярного веса в бензоле не пригоден ввиду неполной растворимости ПВИ.

ИК-спектры измеряли на спектрофотометре ИКС-14 с призмой из  $\text{NaCl}$  в области 1800—700  $\text{cm}^{-1}$  в таблетках с бромистым калием.

## Обсуждение результатов

Исследование катионной полимеризации N-винилиндола в различных условиях показало, что он способен количественно превращаться в полимер под влиянием 1,5—2% гидратного хлорного олова при комнатной температуре в течение 10—20 час. ПВИ представляет собой белый порошок с температурой размягчения 169—177°, число вязкости 1%-ного ацетонового раствора 0,032. Он хорошо растворим в ацетоне, диоксане, толуоле и нерастворим в спирте и воде.

С целью изучения молекулярновесового распределения полученного ПВИ осуществлено его фракционирование методом дробного осаждения этиловым спиртом из 1,5%-ного ацетонового раствора.

В результате проведенного исследования нам удалось разделить ПВИ на 9 фракций. Для выделенных отдельных фракций ПВИ изучали свойства, выясняли зависимость между вязкостью и молекулярным весом. Характеристика выделенных фракций ПВИ приведена в таблице.

Как видно из таблицы, исследуемый образец ПВИ представляет собой главным образом низкодисперсную смесь полимергомологов, где в основном преобладают фракции с молекулярным весом от 700 до 1000. Зависимость процентновесового распределения фракций ПВИ от их молекулярного веса изображена графически в виде интегральной и дифференциальной кривых (рис. 1). Как и следовало ожидать, максимум дифференциальной кривой расположен в области низких молекулярных весов и достаточно широк.

### Фракционирование поливинилиндола

| Фракция, № | Выход фракций |        | Температура размягчения в капилляре, °C | Мол. вес | Количество осадителя, мл | Число вязкости 1%-ного раствора ПВИ в ацетоне |
|------------|---------------|--------|---|----------|--------------------------|---|
|            | г             | вес, % |   |          |                          |   |
| 1          | 1,765         | 35,2   | 120—139                                 | 670      | —                        | 0,032   |
| 2          | 0,174         | 3,4    | 195—203                                 | 700      | 2430                     | 0,032   |
| 3          | 0,364         | 7,2    | 197—207                                 | 860      | 2030                     | 0,027   |
| 4          | 0,508         | 10,0   | 194—206                                 | 900      | 1730                     | 0,030   |
| 5          | 0,346         | 6,8    | 201—212                                 | 950      | 1110                     | 0,035   |
| 6          | 0,613         | 12,2   | 205—220                                 | 1200     | 770                      | 0,041   |
| 7          | 0,709         | 14,0   | 218—230                                 | 1300     | 420                      | 0,046   |
| 8          | 0,275         | 5,4    | 234—240                                 | 1500     | 120                      | —   |
| 9          | 0,281         | 5,6    | 193—213                                 | 1800     | 20                       | —   |

При исследовании влияния концентрации ПВИ на изменение числа вязкости на примере фракций 1, 3, 4 и 6 были найдены предельные числа вязкости.

Графическая зависимость логарифмов измеренных значений предельных чисел вязкости узких фракций ПВИ как функции логарифмов соответствующих молекулярных весов дала возможность рассчитать вискозиметрические константы в уравнении Марка — Хаувинка для фракционирован-

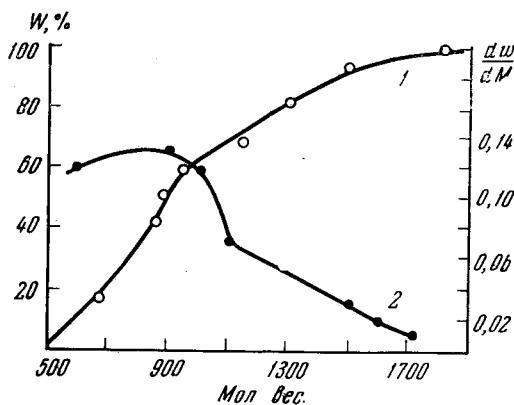


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения по молекулярным весам ПВИ

ного ПВИ в ацетоне:  $[\eta] = 3,55 \cdot 10^{-8} M^2$ . Значение константы  $a = 2$  свидетельствует о вытянутой жесткой стержневидной структуре молекулы ПВИ и его электролитических свойствах, что согласуется с литературными данными о полиэлектролитах [2].

С целью сравнения структуры выделенных фракций ПВИ проведено их спектроскопическое исследование. Найдено, что в ИК-спектрах ПВИ исчезла интенсивная полоса поглощения при  $1642 \text{ см}^{-1}$ , характерная для исходного мономера и обусловленная валентными колебаниями двойной связи винильной группы. Имеются в спектрах резкие характеристические полосы при  $1602$  и  $1450$ — $1455 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие плоскостным колебаниям скелета  $\text{C}=\text{C}$ , а также очень сильная полоса при  $733 \text{ см}^{-1}$  деформационных колебаний  $\text{C}-\text{H}$ , свойственная ароматическим соединениям. В интервале частот  $1350$ — $1300 \text{ см}^{-1}$  находятся несколько полос поглощения, характерных для валентных колебаний  $\text{C}-\text{N}$  в замещенных ароматических аминах [3].

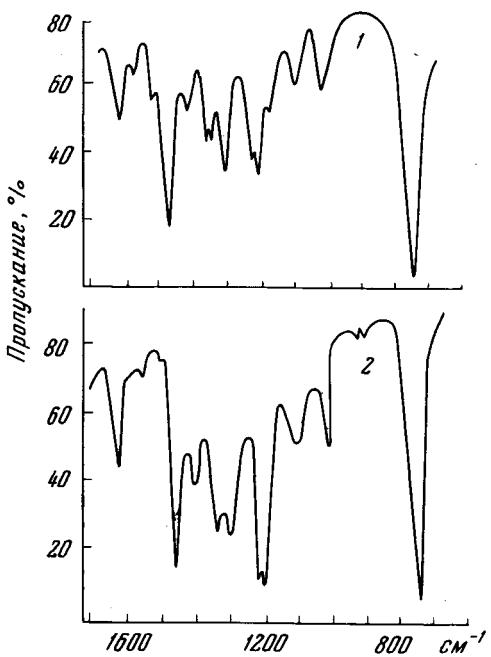


Рис. 2. ИК-спектры:

1 — нефракционированный ПВИ, 2 — фракция ПВИ с молекулярным весом 1200

рис. 2 приведен ИК-спектр ПВИ с молекулярным весом 1200. Аналогичный спектр имеет нефракционированный образец ПВИ.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают, что молекулловесовое распределение ПВИ произошло главным образом за счет молекул с разной длиной полимерной цепи.

### Выводы

Методом фракционирования получены кривые молекулловесового распределения поливинилиндола, а ИК-спектроскопией продуктов фракционирования ПВИ установлена идентичность химической структуры их молекул.

Иркутский институт органической химии

Поступила в редакцию  
28 VI 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2444407, 1947, пат. США 2546924, 1951; англ. пат. 624819, 1949.
2. С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд. Саратовского ун-та, 1959, стр. 280.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.

### STUDY OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYVINYLINDOLE

*E. S. Domnina, G. G. Skvortsova*

### S um m a ry

It was fractionated polyvinylindole (PVI) obtained by polymerization in presence of  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . The molecular weight distribution curves were drawn and the chemical identity of the fractions was confirmed by IR-spectroscopy. The obtained viscosimetric relation  $[\eta] = 3,55 \times 10^{-8} \times M^2$  testifies rigid rod-like shape of PVI molecules.