УДК 541.64:547.759

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА В ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА

В. И. Берзин, Е. Е. Сироткина, В. П. Лопатинский, В. М. Сутягин

Ранее [1, 2] было установлено, что 9-винилкарбазол (ВК) при полимеризации в CCl_4 или CBr_4 образует продукты, содержащие хлор или бром. Однако сведения о константах передачи цепи через эти растворители в указанной реакции отсутствуют. Поскольку они определяют ход процесса, то представлялось интересным определить указанные величины при радикальной теломеризации ВК в среде галогенпроизводных метана.

ВК, полученный по методике [3], имел т. пл. 65° с содержанием непредельных 99,9%. CCl_4, хлороформ, бромоформ, CBr_4, иодоформ очищали по методикам [4], их константы соответствовали литературным данным.

Теломеризация ВК в присутствии различных передатчиков цепи

(Концентрация ДАК — 3 вес. %, мономера — 0,0052 моля, 80°, продолжительность реакции 11 час.)

Содержание телогена, моли	[S]/[M]	Выход теломера, %	Содержание галогена, %	Мол. вес	$1/P \cdot 10^2$	C_s
			Хлороформ			
0,026	5	46,30	1,55	9000	2,20	
0,052	10	43,90	2,27	5600	3,50	
0,078	15	51,40	2,35	4900	4,00	
0,104	20	47,90	2,58	4500	4,40	0,14
0,156	30	51,30	2,80	3800	5,20	
0,208	40	52,00	3,20	2600	7,50	
0,260	50	53,00	4,45	2240	9,00	
			Четыреххлористый углерод			
0,026	5	44,60	1,33	12 000	1,80	
0,052	10	54,40	3,20	4 400	4,50	
0,078	15	62,10	3,80	3 700	5,40	
0,104	20	59,70	4,24	3 300	6,10	0,28
0,156	30	61,30	5,53	2 570	8,00	
0,208	40	56,90	6,81	2 100	10,00	
0,260	50	61,10	7,23	1 750	12,00	
			Бромоформ			
0,026	5	52,80	5,68	4230	4,90	
0,052	10	48,20	10,83	2200	9,90	
0,078	15	65,80	12,90	1850	12,00	0,61
0,104	20	66,10	14,90	1620	14,00	
			Четырехбромистый углерод			
0,0052	1	69,20	11,10	2880	7,60	
0,0104	2	68,70	16,35	1930	12,00	
0,0156	3	68,20	21,42	1530	16,00	4,17
0,0208	4	71,00	28,15	1140	24,00	
0,0364	7	65,60	33,44	950	31,00	
			Иодоформ			
0,0005	0,10	82,40	11,00	3480	6,31	
0,0013	0,25	86,90	14,65	2590	8,74	
0,0039	0,75	85,40	33,00	1160	25,00	28,20
0,0156	3,00	84,30	49,60	820	44,00	

Динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме (т. пл. 104°).

Теломеризацию ВК изучали при 80° в ампулах, которые заполняли на воздухе, затем их вакуумировали до остаточного давления 10^{-4} *тор*. По окончании реакции продукты выделяли осаждением 5-кратным объемом *н*-гексана, отфильтровывали, тщательно промывали осадителем и сушили в вакууме до постоянного веса. Молекулярный вес полученных теломеров определяли методом концевых групп [5] и криоскопии [6], измерением тепловых эффектов конденсации [7] и изотермической перегонки [8].

Метод концевых групп	2570	1530	2100
Криоскопия	3450	1264	2072
Тепловой эффект конденсации	2600	1300	1890
Изотермическая перегонка	2550	1420	2000

Константы передачи цепи ($C_s = k_s / k_p$) рассчитывали по углу наклона прямых $1/P$ — [S]/[M] (P — степень теломеризации, [S], [M] — концентрации передатчика цепи и мономера). Для поддержания постоянства отношения концентраций инициатора (ДАК) к мономеру реакцию проводили в растворе бензола.

Из таблицы видно, что с увеличением концентрации телогена в системе содержание галогена в продуктах реакции повышается, и изменение степени теломеризации с изменением соотношения [S]/[M] различно для применяемых галоидпроизводных метана. Так, в случае хлороформа и CCl_4 резкое снижение молекулярного веса наблюдается при изменении соотношения растворитель : мономер от 5 до 10. Более низкомолекулярные продукты образуются при проведении процесса в бром- и иодсодержащих углеводородах. Для системы бромоформ, CBr_4 иодоформ — ВК можно получить теломеры практически с любой степенью теломеризации, меняя лишь соотношение растворитель : мономер.

Таким образом, телогены по реакционной способности в реакции передачи цепи при теломеризации ВК располагаются в ряд: иодоформ, CBr_4, бромоформ, CCl_4, хлороформ.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
19 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Biswas, S. Chosal*, Chem. Ind., *41*, 1717, 1966.
2. *A. Chapiro, C. Hardy*, J. Chem. Phys., *59*, 999, 1962.
3. *В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, В. М. Сутягин*, Изв. Томск. политехн. ин-та, *163*, 176, 1970.
4. Органические растворители, под ред. А. Вайсбергера, Изд-во иностр. лит., 1958.
5. *Р. Хувинк, А. Ставерман*, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1969, стр. 348.
6. *А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов*, Начало органической химии, т. 1, «Химия», 1969, стр. 52.
7. Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, В. П. Зубова, «Мир», 1968, стр. 56.
8. *Д. Рашман*, Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 155.