

УДК 541.64:542.952:546.27

**КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА
В ПРИСУТСТВИИ BF_3 , ИММОБИЛИЗОВАННОГО
В ПОЛИМЕРНОМ ГЕЛЕ**

Потапов Г. П., Политова Н. К., Бородкина М. А.,
Малахова И. А., Вахнина Т. П.

Показана принципиальная возможность создания однокомпонентных гель-иммобилизованных катализаторов на основе BF_3 и спиртного полиакрилового сополимера. Исследование полимерного комплекса в реакции катионной полимеризации 9-винилкарбазола показало, что макромолекулярный комплекс отличается высокой активностью, возможностью многократного использования, а также позволяет получать оптически однородные, высокомолекулярные ($\bar{P}_n=530$) и стереорегулярные полимеры (степень изотактичности – 58 вес. %).

Наиболее распространенным методом получения поли-9-винилкарбазола (ПВК) является катионная полимеризация (ВК) под действием различных кислот Льюиса [1]. Однако традиционные методы гомогенной полимеризации не позволяют получать незагрязненный остатками катализатора ПВК, которые иногда невозможно отделить даже путем многократного переосаждения [2].

Широкое использование ПВК в качестве материала для создания электрофотографических слоев в современных системах записи и воспроизведения информации требует ПВК с улучшенными фотоэлектрическими свойствами. Электрофотопроводимость ПВК можно существенно повысить, если проводить полимеризацию ВК в присутствии кислот Льюиса, иммобилизованных в объеме полимерного геля. Двухкомпонентные катализитические системы типа Циглера – Натта на основе полимерных металлокомплексных гелей были успешно применены для олигомеризации и полимеризации низших α -олефинов [3, 4], тогда как в научной литературе практически отсутствуют данные о каталитических свойствах BF_3 , комплексно связанного с полимерным носителем.

В настоящей работе показана принципиальная возможность создания однокомпонентных гель-иммобилизованных катализаторов для инициирования катионной полимеризации. Объектом исследования служила реакция полимеризации ВК в присутствии макромолекулярного комплекса полиакриловый сополимер (ПАС) – BF_3 .

ВК очищали двукратной перекристаллизацией из метанола (т. пл. 63–64°). Катализатор ПАС – BF_3 синтезировали по методике [5]. Полимерную матрицу (ПАС) получали термической обработкой при 80° в течение 24 ч водной дисперсии четырехкомпонентного полиакрилового сополимера (весовая доля полимера – 50%). Набухаемость матрицы в толуоле 15 мл/г. Комплексование матрицы диацетатом BF_3 проводили при комнатной температуре в течение 24 ч (к 30 г набухшей в 300 мл абсолютного толуола матрице прибавляли 5 мл диацетата BF_3). Набухаемость комплекса в толуоле 8,3 мл/г. Бор в комплексе определяли титрометрическим методом после мокрого разложения смесью H_2SO_4 – HNO_3 – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ [6]. Содержание бора 2,0 вес. %.

ЯМР-спектры на ядрах ^{11}B диацетата BF_3 и комплекса снимали на универсальном спектрометре СХР-300 «Брукер», рабочая частота 96,275 МГц. Хим. сдвиг ^{11}B определяли относительно насыщенного раствора H_3BO_3 .

Полимеризацию ВК проводили в стеклянном термостатированном реакторе в атмосфере очищенного и осущененного аргона. После полимеризации раствор ПВК сливали с набухших гранул катализатора, которые дважды промывали чистым растворителем. Полимер из объединенного раствора осаждали гептаном.

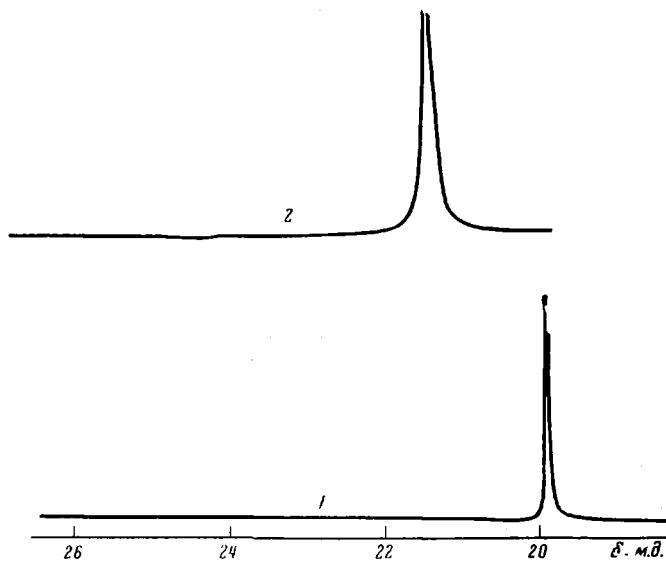


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{11}B диацетата BF_3 (1) и ПАС – BF_3 (2)

Молекулярные массы ПВК определяли вискозиметрически [7] и методом Раста [8]. Степень полидисперсности полимера оценивали по отношению \bar{M}_n/\bar{M}_w [9]. Дифрактограммы продуктов записывали на приборе «Дрон-2,0» с железным излучением. Образцы для съемок готовили в виде порошка на стеклянной подложке. Спектры ПМР снимали на приборе «Tesla BS-487B» с рабочей частотой 80 МГц с внутренним стандартом – ГМДС в CDCl_3 . ИК-спектры ПВК получали на приборе UR-20 в растворе CHCl_3 . Дериватограммы полимеров снимали на дериватографе МОМ.

На рис. 1 приведены спектры ^{11}B -ЯМР диацетата BF_3 (кривая 1) и полимерного комплекса ПАС– BF_3 (кривая 2). Как видно, при иммобилизации диацетата BF_3 в объеме полимерного геля сигнал ^{11}B несколько уширяется и смещается относительно сигнала неиммобилизованного диацетата BF_3 . Таким образом, данные ЯМР-спектроскопии и элементного анализа свидетельствуют о том, что трифторид бора связан с макролигандом с образованием комплекса ПАС– BF_3 .

Кинетические кривые выход ПВК – время полимеризации при различных температурах приведены на рис. 2. Как видно, синтезированная нами катализическая система отличается высокой активностью. Уже за 5 мин удается получить продукт с высоким выходом. Наблюдается также значительная зависимость скорости полимеризации от температуры, что подтверждает факт протекания реакции полимеризации ВК через образование комплекса между мономером и кислотой Льюиса. Только при температурах выше -10° комплекс ВК с катализитическим центром эффективно распадается на активную частицу, ведущую реакцию роста цепи. Следует также отметить, что в отличие от гомогенных катализаторов на основе BF_3 и аддукта типа $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ макромолекулярный комплекс ПАС– BF_3 можно многократно использовать в полимеризационном процессе (табл. 1).

Таблица 1

Стабильность действия катализитической системы в
реакции полимеризации ВК (растворитель толуол) *

Номер катализитического цикла	Выход ПВК, вес. %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
1	94	51,2
2	92	51,6
3	88	53,6

* Здесь и в табл. 2: $[\text{ВК}] = 0,21$ моль/л; масса введенного катализатора на 10 мл растворителя 0,1 г; размер гранул катализатора 1 мм; время реакции 20 мин; 20° .

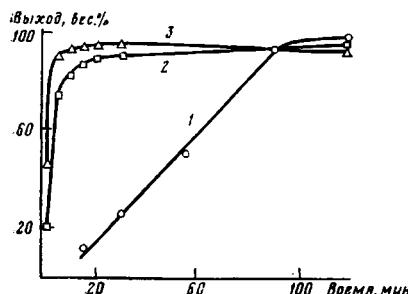


Рис. 2. Зависимость выхода ПВК от времени полимеризации. $T = -10$ (1), 0 (2) и 20° (3)

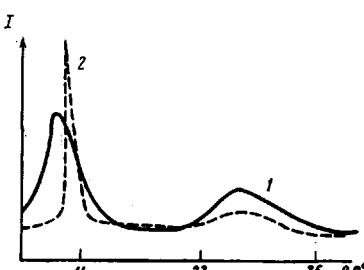


Рис. 3. Дифрактограммы неотожженного (табл. 3, опыт 2) (1) и подвергнутого отжигу ПВК (2)

Согласно полученным результатам, комплекс даже после трехкратного использования обладает высокой активностью. Одной из причин уменьшения активности катализитической системы является дезактивация катализитических центров; подтверждением этого является увеличение молекулярных масс продуктов при повторных испытаниях комплекса. Небольшое уменьшение максимальных выходов с повышением температуры (рис. 2), вероятно, обусловлено увеличением доли реакций передачи цепи и побочных процессов (дезактивация активных центров, димеризация ВК).

Зависимости выхода ПВК от концентрации мономера и массы введенного катализатора, а именно их возрастание с увеличением концентрации ВК и массы введенного комплекса, согласуются с литературными данными по гомогенному катализу полимеризации ВК [10].

Проведение реакции полимеризации ВК на поликомплексе в различных растворителях (табл. 2) показало, что величина выхода полимера не определяется диэлектрической проницаемостью ϵ растворителя. Вероятно, влияние природы растворителя на выход ПВК обусловлено различиями в сольватирующих способностях растворителей, а также возможностями их участия в передаче цепи.

Синтезированные в различных условиях продукты представляли собой порошкообразные твердые вещества белого цвета, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, хлороформе, ТГФ.

ИК-спектры продуктов реакции, полученных при различных условиях, идентичны. Отсутствие в ИК-спектрах полос поглощения в области 1640, 963 и 866 см^{-1} , характерных для колебаний винильной связи в мономере [11], свидетельствует о протекании полимеризации.

Таблица 2

Влияние природы растворителя на полимеризацию ВК

Растворитель	ϵ	Выход ПВК, вес.%	Растворитель	ϵ	Выход ПВК, вес.%
Ксиол	2,24	90	Толуол	2,38	94
Четыреххлористый углерод	2,24	70	Хлороформ	4,81	83

Таблица 3

Полимеризация ВК при различных температурах
(Растворитель толуол; $[ВК] = 0,21$ моль/л; масса введенного катализатора на 10 мл растворителя 0,1 г; размер гранул катализатора 1 мм)

Опыт, №	T°	Время реакции, мин	Выход ПВК, вес.%	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	\bar{M}_n / \bar{M}_n	Доля изотактичности, вес.%	$T_{пл}^\circ$	$T_{разл}^\circ$
1	20	20	94	51,2	51,8	9,9	58	320	420
2	0	30	90	102,6	102,4	10,0	27	340	440
3	-10	90	93	46,3	45,4	10,2	36	310	430

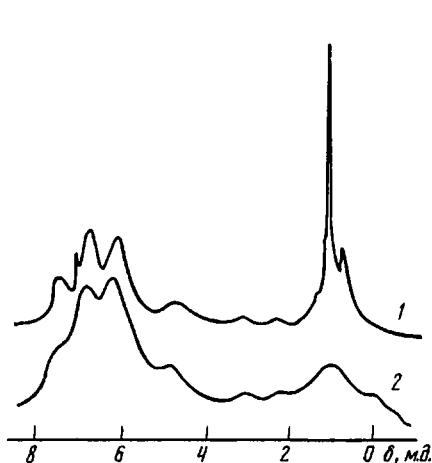


Рис. 4

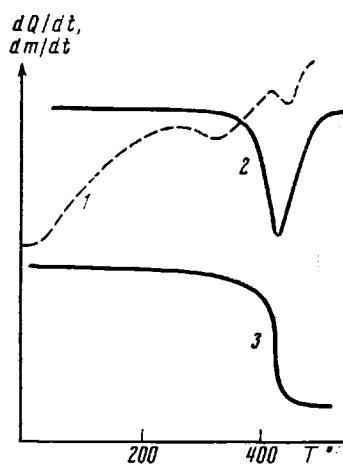


Рис. 5

Рис. 4. ПМР-спектры ПВК. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 3.

Рис. 5. Дериватограмма ПВК (условия получения указаны в табл. 3, опыт 1) по данным ДТА (1), дифференциальной (2) и интегральной термогравиметрии (3)

\bar{M}_n ПВК зависела от температуры синтеза полимера и была в пределах $(30-100) \cdot 10^3$. Наибольшую молекулярную массу имел ПВК, полученный при 0° (табл. 3). Вероятно, при данной температуре наблюдается максимальное соотношение скоростей роста и обрыва цепи. Определение молекулярных масс полимеров двумя методами позволило оценить степень полидисперсности продукта (M_w/M_n), которая равна ≈ 10 . Высокая степень полидисперсности свидетельствует о значительной роли диффузионных процессов при полимеризации на макрокомплексе ВК. Причиной этого является большая скорость реакции роста цепи полимера. Увеличение степени полидисперсности при снижении температуры подтверждает значительную роль диффузии мономера к активным центрам внутри геля при полимеризации ВК в присутствии комплекса.

Рентгенофазный анализ продуктов реакции показал, что дифрактометрические кривые полимеров полностью идентичны. На всех дифрактограммах наблюдали два основных пика, один при значениях угла (2θ) $\sim 9^\circ$ и другой 26° (рис. 3, кривая 1). Авторы работы [12] считают, что пик при $2\theta = 9^\circ$ связан с величиной межцепочечного расстояния и степенью параллельности цепей. Анализ дифрактограмм ПВК, синтезированных в различных условиях, проводили на основании отношения площадей под максимумами дифракций при углах $2\theta = 9$ и 26° (S_9/S_{26}). Однако не удалось обнаружить никакой взаимосвязи между данной величиной и условиями синтеза полимера. Ранее было показано [12], что в результате отжига ПВК при 300° образуется паракристаллическая структура. Как видно из рис. 3 (кривая 2), отжиг образца полимера, полученного на поликомплексе, при 240° в течение 24 ч также приводит к появлению узкого дифрактометрического пика при $2\theta = 10 \cdot 3^\circ$, свидетельствующего о паракристалличности образца. Были сделаны попытки рассчитать степень кристалличности. Для этого необходимо было перевести полимер в аморфное состояние путем отжига при температуре плавления ПВК. Поскольку температуры плавления синтезированных полимеров высоки (табл. 3), отжиг полимера вызывал деструкцию ПВК.

Регулярность структуры полимера оценивали методом ПМР-спектроскопии. Авторы работы [13] отнесли сигналы метиленовых и метиновых протонов звеньев ПВК, смешенных в сторону сильного поля, к изотактической структуре, а сигналы, расположенные в более слабом поле, к синдиотактической структуре полимера. Доли изотактической фазы оценивали по площадям сигналов синдио- и изотактических структур (рис. 4). В табл. 3 представлены доли изотактических структур для полимеров, синтезированных при различных температурах. Как видно, при полиме-

ризации в присутствии макрокомплекса полимер с высокой долей изотактичности удается получить при комнатной температуре. Именно иммобилизация BF_3 в полимерном геле позволила повысить селективность катализатора по структуре получаемого продукта. Однако отсутствует какая-либо определенная зависимость стереорегулярности полимера от температуры его синтеза. В работе [10] также указано на сложный характер зависимости стереорегулярности ПВК от температуры.

Синтезированные ПВК были исследованы методом ДТА. Как видно из рис. 5, где представлена дериватограмма продукта реакции, ПВК термически устойчив до 300° , разложение полимера наблюдается в интервале $400-450^\circ$. Полимеры, синтезированные при различных температурах, были охарактеризованы $T_{\text{разл}}$ (температура, при которой наблюдается 50%-ная потеря в весе полимера). Как видно из табл. 3, повышение доли изотактичности приводит к уменьшению температуры разложения. Из дериватограмм были также оценены $T_{\text{пл}}$ полимеров, полученных при различных температурах. Из табл. 3 следует, что основное влияние на величину $T_{\text{пл}}$ оказывает значение молекулярной массы полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Biswas M., Chakravarty D. // J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem. 1972. V. 7. № 2. P. 190.
2. Biswas M., Chakravarty D. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 1. P. 7.
3. Кабанов В. А., Мартынова М. А., Плужнов С. К., Сметанюк В. И., Чедия Р. В. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 1012.
4. Потапов Г. П., Осипова Н. П., Вайзи З. С., Прудников А. И., Сметанюк В. И., Кабанов В. А. // Нефтехимия. 1981. Т. 21. № 5. С. 694.
5. Потапов Г. П. А. с. 1100277 СССР // Б. И. 1984. № 24. С. 80.
6. Негина В. Р. Анализ бора, его соединений и прескомпозиций. М., 1978. С. 10.
7. Klopffer W. // Kunststoffe. 1971. В. 61. № 8. S. 533.
8. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. Бабаевского П. Г. М., 1980. С. 133.
9. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. С. 30.
10. Okamoto K., Yamada M., Itayo A., Kimura T., Kusolayashi S. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 645.
11. Ellinger L. P. // Polymer. 1964. V. 5. P. 559.
12. Griffiths C. H., Laeken A. J. // Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 8. P. 1433.
13. Terrel D. R., Evers F. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 8. P. 1419.

Сыктывкарский государственный
университет имени 50-летия СССР

Поступила в редакцию
4.IV.1986

CATIONIC POLYMERIZATION OF 9-VINYL CARBAZOLE IN THE PRESENCE OF BF_3 IMMOBILIZED IN POLYMER GEL

Potapov G. P., Politova N. K., Borodkina M. A.,
Malakhova I. A., Vakhnina T. P.

Summary

The principle possibility of creation of one-component gel-immobilized catalysts on the basis of BF_3 and crosslinked polyacrylic copolymer is shown. The study of a polymer complex in cationic polymerization of 9-vinyl carbazole demonstrates the high activity of the macromolecular complex, the possibility of its multiple use and possibility of synthesis of optically homogeneous, high-molecular ($\bar{P}_n=530$) stereoregular polymers (the degree of isotacticity is equal to 58 weight %).