

УДК 547(045)

РЕАКЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С 9 – ВИНИЛКАРБАЗОЛОМ

О.В. Ротарь, В.М. Сутягин, Д.В. Искрижицкая

Исследована реакционная активность фенилацетилена в сополимеризации с 9 - винилкарбазолом в условиях радикального и катионного инициирования. С Помощью параметра Харвуда оценена композиционная неоднородность сополимеров. Показана возможность использования сополимеров в качестве фоточувствительного материала.

Ключевые слова: 9-винилкарбазол, фенилацетилен, композиционная неоднородность, фоточувствительные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилкарбазол (ПВК) по-прежнему является объектом многочисленных исследований. Несмотря на интенсивный поиск фоточувствительных материалов среди разнообразных полимеров, поливинилкарбазол, у которого впервые обнаружили эти свойства, до сих пор остается непревзойденным по комплексу эксплуатационных характеристик. Поливинилкарбазол используется в различных системах записи информации: электрофотографии, термопластических способах записи и др. Интерес, проявляемый к бессеребряным материалам, объясняется их быстродействием и высокой разрешающей способностью. Значение имеет и экономическая целесообразность применения более дешевых полимерных материалов, заменяя дефицитное серебро. Для изготовления фоточувствительных слоев в системах регистрации информации используют ПВК и полиэпоксипропилкарбазол. Однако, несмотря на ряд достоинств, эти полимеры характеризуются недостаточной фоточувствительностью и механической прочностью. До сих пор имеется ограниченное число научно-обоснованных данных по взаимосвязи фоточувствительности со строением поливинилкарбазолов, полученных различными путями с использованием инициаторов радикального типа и катионных катализаторов. Для повышения фоточувствительности слоев ПВК применяют сенсибилизацию: инъекционную, спектральную и структурную. Спектр фотоэлектрической чувствительности самого ПВК, в основном, охватывает близкую УФ - область и по величине чувствительности без добавок сенсибилизаторов ПВК уступает аморфному селену. Все работы, связанные с использованием полимеров на основе карбазола в качестве фоточувствительного материала, касаются, в основном, введения различных заместителей в ароматическое кольцо ПВК. Чувствитель-

ность ПВК может быть значительно увеличена, а его спектр смещен в видимую область путем введения акцепторов электронов. Как правило, использовались низкие (до 10%) концентрации тринитрофлуоренона. Но введение в матрицу полимерного донора низкомолекулярного компонента для образования, например, комплекса с переносом заряда ухудшает физико-механические характеристики слоя. Для улучшения пленкообразующих свойств необходимо добавлять пластификаторы, которые способствуют понижению температуры размягчения, вызывают ухудшение фоточувствительных свойств полимерных слоев. Кроме того, степень понижения температуры ограничивает совместимость полимера с пластификатором. При введении большого количества пластификатора происходит резкое ухудшение качества пленки - она мутнеет, делается непрозрачной, теряет эластичность, трескается, изменяется растворимость. Появление даже одного из перечисленных недостатков резко ограничивает возможность применения полимера как фоточувствительного материала. Известны попытки использования сополимеризации 9-ВК с винильными соединениями для улучшения физико-механических свойств полимера. Путем подбора соответствующих сомономеров и регулирования их соотношения удается варьировать свойства конечных продуктов. С этой точки зрения практический интерес представляют сополимеры 9-винилкарбазолом (ВК) с фенилацетиленом (ФА), в результате чего возможно получение полимеров, обладающих повышенными фоточувствительными характеристиками по сравнению с ПВК, за счет наличия двойных сопряженных связей. Кроме того, изучение сополимеризации 9-ВК и других ненасыщенных соединений с ФА дает возможность установить корреляцию между константами сополимеризации алкенов и параметрами их строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Методика проведения полимеризации. В ампулы помещают 0,1г ВК, приливают соответствующее количество растворителя, продувают в течение 10 минут сухим азотом, запаивают и помещают в термостат. Через определенные промежутки времени ампулы вынимают, вскрывают, высаживают полимер в (осадитель – гексан) и в маточнике определяют количество не вступившего в реакцию мономера методом гидролитического оксимирования.

2. Состав сополимера определяли методом УФ - спектроскопии, измеряя поглощение карбазолильных колец при длине волны $\lambda=345$ нм.

3. Электрофотографические свойства синтезированных материалов испытывались на специальной установке. Образцы готовились поливом 10% раствора полимера в бензоле на металлическую подложку, затем сушили при комнатной температуре в течение 2-х суток. Зарядка осуществлялась в поле коронного разряда положительного потенциала, Измерение скорости фотоиндуцированного разряда при освещении интегральным светом фотолампы и теплового разряда производились при помощи прозрачного вибрирующего электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные кинетические закономерности ацетиленовой полимеризации существенно отличаются от винильной полимеризации [1, 2]. Кинетические особенности связаны с ослаблением реакционной способности полимерного радикала по мере его удлинения. Кинетические особенности проявляются и при полимеризации ФА в присутствии термических инициаторов. Наличие первого порядка по концентрации инициатора отвечает линейному характеру обрыва цепей и отличает исследованный процесс от инициированной полимеризации винильных мономеров, для которых скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Основная направленность работы состоит в том, чтобы, отталкиваясь от статистических характеристик сополимеризации, выражаемых кривыми распределения по составу (КРС), установить природу и механизм сополимеризации 9-винилкарбозола (ВК) с фенилацетиленом (ФА) под действием различ-

ных инициаторов, а также установить принадлежность данной системы к не осложненному («классическим») или осложненному («особым») процессам. Анализ композиционной неоднородности также может дать ценную информацию о кинетике и механизме сополимеризации. Тем не менее, в литературе, посвященной проблемам сополимеризации, число работ, в которых исследована композиционная неоднородность, невелико.

Основываясь на экспериментальных данных нами подобраны оптимальные условия радикального инициирования -инициатором динитрилизомасляной кислоты (ДАК), при температуре $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$, продолжительность процесса 1 час, концентрация инициатора 0,5 – 1 % весов. При инициировании трехфтористым бором продолжительность процесса составила 10 минут при $T=25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, концентрация инициатора составляла 0,05 % (весовых). Методом турбидиметрического титрования доказано получение истинных сополимеров, о чем свидетельствует ПМР и ИК-спектры сополимеров. Методами Келена и Тюдеша, Файнемана и Росса, Майо и Льюиса рассчитаны константы сополимеризации, приведенные в табл.1

Таблица 1 - Константы сополимеризации (ДАК 0,5% вес. при температуре $80 \pm 0,5^\circ\text{C}$, продолжительность процесса 1 час)

№ п/п	Метод расчета	r1	r2
1.	Келена и Тюдеша	0,175	1,300
2.	Файнемана и Росса	0,125	1,100
3.	Майо и Льюиса	0,450	0,720
4.	Схема Q-e	0,420	1,300

Расчет кажущихся констант сополимеризации был проведен с предположением, что система подчиняется уравнению Майо и Льюиса, так как для всех составов исходной смеси мономеров существует однозначная связь между составом образующегося сополимера. Это следует из анализа положения и формы кривой диаграммы составов, т.е. выполняется первый отличительный признак «классической» системы. Исследование прямолинейной зависимости в координатах уравнения Келена и Тюдеша показало, что сополимеризация 9-ВК с ФА в случае радикального инициирования соответствует простой двухпараметрической модели сополимеризации и относится к 1 группе.

ОБЩАЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Используя диаграмму состава сополимеров, была построена теоретическая интегральная кривая распределения по составу (ИКРС). Для этого весь интервал значений состава сополимера разбивался на участки. Для каждого участка подсчитывалась степень превращения мономеров с учетом того, что для любого инкремента часть 9-ВК или ФА уже израсходована на предыдущих полимеризационных инкрементах. С помощью параметра Харвуда была оценена микрогетерогенность структуры сополимеров. Он равен числу последовательностей из одинаковых звеньев, приходящихся на все звенья цепи.

$R = 200 / [2 + r_1(m_1/m_2) + r_2(m_2/m_1)]$,
где m_1, m_2 – мольные доли 9-ВК и ФА в мономерной смеси;

r_1, r_2 – константы сополимеризации, рассчитанные по методу Келена и Тюдеша;

R – параметр Харвуда.

В табл. 2 приведены значения молярных концентраций диад M_1 и M_2 в сополимере в %.

$$\% (M_1 - M_2) = R/2$$

$$\% (M_2 - M_1) = R/2$$

$$\% (M_1 - M_1) = \% M_1 - R/2$$

$$\% (M_2 - M_2) = \% M_2 - R/2 \quad 41$$

$$\% (M_1 - M_2) = 100 - \sum \% (M_1 + M_2)$$

Таким образом, при сравнении полученных данных, установлено, что в случае радикальной сополимеризации ФА является более реакционноспособным мономером и содержание диад ФА – ФА в сополимере больше, чем содержание диад 9-ВК – 9-ВК. С увеличением степени превращения происходит накопление в смеси мономеров менее реакционноспособного мономера. Это приводит к аналогичным превращениям в составе сополимера.

Таблица 2- Молярные концентрации диад 9-ВК - ФА в сополимере (инициатор ДАК)

-ВК-ФА (соотношение)		$M_1 - M_1$	% ($M_2 - M_2$)
0,07-0,93	11,14	1,43	67,43
0,22-0,78	31,80	6,10	62,10
0,35-0,65	46,50	11,75	41,75
0,46-0,54	56,90	17,55	25,55

При различных исходных соотношениях мономеров, был определен мгновенный состав сополимера во времени. На основании полученных данных можно сделать вывод,

что сополимеризация 9-ФА с ВК является не осложненным процессом.

При сополимеризации 9-ВК с ФА в условиях катионного иницирования этими же методами рассчитаны константы сополимеризации, приведенные в табл.4.

Таблица 3 -Константы сополимеризации (инициатор трехфтористый бор, $T=25 \pm 0,5^\circ\text{C}$)

№п/п	Метод расчета	r_1	r_2
1	Келена и Тюдеша	0,88	0,08
2	Файнемана и Росса	0,90	0,10
3	Майо и Льюиса	0,75	0,6

Как видно из табл.4, в условиях катионного механизма сополимеризации 9-ВК оказался более активным.

Таблица 4- Молярные концентрации диад 9-ВК - ФА в сополимере (инициатор трехфтористый бор 0,05% вес.)

-ВК-ФА (соотношение)		$M_1 - M_1$	% ($M_1 - M_2$)
0,30-0,70	76,34	10,25	38,24
0,48-0,52	68,07	13,96	34,04
0,56-0,44	61,56	25,22	30,78
0,58-0,42	60,02	27,99	30,01
0,65-0,35	54,44	37,78	27,22
0,69-0,31	49,69	10,25	24,85
0,73-0,27	44,77	50,62	22,38
0,84-0,16	29,63	69,18	14,82
0,96-0,04	19,78	80,11	0,89

Таким образом, при сравнении данных таблиц 2 и 4 можно сделать вывод, что в радикальной сополимеризации ФА является более реакционноспособным мономером, и содержание диад ФА-ФА в сополимере больше, чем содержание диад ВК-ВК, в отличие от катионного процесса, где содержание диад ВК-ВК превалирует над числом диад ФА-ФА..

Полученные сополимеры были испытаны на возможность применения их в качестве фотополупроводников. Сополимеры в виде пленки заряжались под действием коронного разряда в темноте. После этого пленки освещались светом определенной интенсивности, и проводилось измерение времени $\frac{1}{2}$ спада потенциала зарядки. Результаты испытаний приведены в табл. 5.

Как и следовало ожидать, фоточувствительные характеристики сополимеров оказались выше по сравнению со значениями для ПВК (25 мДж /с) [3, 4]. Таким образом, путем подбора соответствующих количеств ФА возможно получения материалов, пригодных для электрофотографических способов записи информации. Установлено, что реакционная активность ФА вступать в реакции полимеризации, зависит от механизма полимеризации. При любом исходном соотношении мономеров конечные продукты обогащены звеньями 9-ВК при катионном механизме. При радикальном механизме сополимеризации сополимеры обогащены звеньями ФА.

Полученные сополимеры имеют аморфную структуру, о чем свидетельствуют размытые максимумы на рентгенограмме. Для сравнения в табл. 5 приведены значения фоточувствительных характеристик гомополимера 9-ВК, а также сополимеров 9-ВК с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) и акрилатом 9-(2-оксиэтил) карбазолом.

Таблица 5- Фоточувствительные свойства сополимеров винилкарбазола

№ п/п	M ₂ 25% вес в сополимере	Потенциал зарядки, В	Фоточувств. м ² /Дж с X
1	ПВК	400	25,0
2	ФА	700	35,0
3	АКОЭК	430	27,0
4	ВБЭ 5%ТНФ	320	23,5

УДК 547(045)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $Ti(OC_8H_8Cl)Cl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$

А.А. Мананкова, В.Г. Бондалетов, Т.А. Воробьева

Работа посвящена исследованию олигомеризации фракции жидких продуктов пиролиза с повышенным содержанием цикло-, дициклопентадиена с использованием каталитической системы на основе фенилхлорэтоксититантрихлорида и диэтилалюминийхлорида. Установлено, что полученные светлые нефтеполимерные смолы могут быть использованы для получения лакокрасочных материалов.

Ключевые слова: нефтеполимерные смолы, олигомеризация, цикло- и дициклопентадиеновые фракции жидких продуктов пиролиза, моноалкокситрихлорид титана, лакокрасочные материалы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована реакционная активность фенилацетилена полимеризоваться по радикальному и катионному механизмам. Установлено, что при любом исходном соотношении мономеров в катионной полимеризации конечные продукты обогащены звеньями 9-ВК. Но в случае радикального инициирования сополимеры обогащены звеньями фенилацетилена. Сополимеры на основе 9 - винилкарбазола и фенилацетилена имеют высокие фоточувствительные характеристики по сравнению с ПВК, который был получен альтернативными методами. Применение полимеров на основе карбазола и ацетиленового мономера в качестве фоточувствительных носителей вместо солей серебра дает большой социально-экономический эффект из-за экономии дефицитного серебра, дешевизны и доступности карбазола, являющегося отходом коксохимического производства, а также расширением возможностей записи информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1.Ротарь О.В., Сутягин В.М., Лымарева А.В. Фотопроводимость поливинилкарбазола. //Ползуновский вестник.-2011.-№1.
- 2.Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. Томск: Изд-во ТПУ, 2003, 448с.
3. Рогачева С.С., Ротарь О.В., Сутягин В.М., Ляпков А.А. Исследование люминесценции производных карбазола для создания органических фоточувствительных материалов из отходов коксохимической промышленности //Региональные проблемы. Биробиджан, Изд-во ИКАРП ДВО РАН, Т.13, №1, 2010, С.82-87.
- 4.Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Химия мономеров на основе карбазола, Новосиби Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1995, 534с.