

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1981. – 680 с.
2. Блюмберг Э.А., Майзус З.К., Нориков Ю.Д., Скибида И.П. Роль комплексообразования с участием гомогенных и гетерогенных катализаторов в механизме жидкофазного окисления // Доклады АН СССР. – 1978. – Т. 242. – № 2. – С. 358–361.
3. Маравин Г.Б., Авдеев М.В., Багрий Е.И. Окислительная функционализация насыщенных углеводородов на металлокомплексных катализаторах порфиринового ряда (обзор) // Нефтехимия. – 2000. – Т. 40. – № 1. – С. 3–21.
4. Джаннини М.Дж.Д.М., Шульпина Л.С., Шухардт У., Шульпин Г.Б. Окисление алканов пероксидом водорода, катализируемое системой «ванадат-ион-пиразин-2-карбоновая кислота» в присутствии пиридина // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 6. – С. 447–452.
5. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. Металлические наносистемы в катализе // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 2. – С. 167–181.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия металлов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 10. – С. 915–933.
7. Скороходова Т.С., Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е. Изучение реакционной способности нанопорошков меди в модельной реакции окисления изопропилбензола // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 5. – С. 767–771.
8. Sirotkina E.E., Kobotaeva N.S., Svarovskaya N.V., Skorohodova T.S., Sedoi V.S. Investigation of Chemical and Catalytic Activity of Fine Metal Powders // 32<sup>nd</sup> International Annual Conference of ICI. – Karlsruhe, Germany, 2001. – P. 97–105.
9. Эммануэль Н.М., Гладышев Г.П., Денисов Е.Т., Цепалов В.Ф., Харитонов В.В., Пиотровский К.Б. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов. – Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1976. – 35 с.
10. Общий практикум по органической химии / Под ред. А.Н. Коста. – М.: Мир, 1965. – 678 с.
11. Ильин А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом ЭВП // Физика и химия обработки материалов. – 1994. – № 3. – С. 94–97.
12. Ильин А.П. Особенности энергонасыщения малых металлических частиц, сформированных в сильно неравновесных средах // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – № 4. – С. 93–97.
13. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 413 с.
14. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. – М.: Мир, 1978. – 482 с.
15. Герасимов В.В., Герасимова В.В. Оценка величины энергии адсорбции кислорода на металлах // Журнал физической химии. – 1990. – Т. 64. – Вып. 12. – С. 3382–3384.
16. Bond G.G. Catalysis by Metals. – L., N.Y.: Acad. Press, 1962. – 250 p.
17. Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. – М.: Мир, 1982. – 246 с.

Поступила 07.05.2008 г.

УДК 541.64:547.759.32

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

А.А. Ляпков, Е.И. Ионова, В.М. Сутягин, Н.А. Никонова

Томский политехнический университет

E-mail: alex@chtd.tpu.ru

*С использованием адиабатической установки изучены закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана в растворе толуола. Предположено, что наиболее вероятным типом растущих частиц являются сольватно разделенные ионные пары. Образование активных центров происходит за счет прямого присоединения тетрахлорида титана по винильной связи мономера. Рассчитаны эффективные значения константы скорости сольватации катализатора и роста цепи.*

### Ключевые слова:

Катионная полимеризация, 9-винилкарбазол, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости.

Несмотря на обилие работ по препаративной полимеризации 9-винилкарбазола (ВК) имеется мало публикаций, в которых бы приводились кинетические данные по катионной полимеризации этого мономера. Подобные данные представляют интерес не только в плане оценки реакционной способности ВК, но и для общей теории катионной полимеризации винильных мономеров.

В работе [1] показано, что скорость катионной полимеризации ВК под действием стабильных органических катионов в 100 раз выше аналогичной величины для простых виниловых эфиров. Позже

А.А. Ляпков [2, 3] подробно исследовал полимеризацию ВК в растворе под действием диэтилалюминийхлорида и показал, что реакция протекает через стадию образования комплекса с переносом заряда между мономером и диэтилалюминийхлоридом, а также определил константу роста цепи. В.Д. Филимонов [4] установил связь между логарифмом относительной активности 3-замещенных 9-винилкарбазолов в сополимеризации их с винилбутиловым эфиром под действием  $\text{SnCl}_4 + \text{CF}_3\text{COOH}$  с константами  $\sigma_p$ -заместителей в уравнении Гамета. Аналогичная связь была установлена В.М. Сутяги-

ным [5] в гомополимеризации тех же мономеров в присутствии  $\text{SnCl}_4$  и показано, что имело место замедление скорости реакции в случае 3-замещенных производных ВК по сравнению с незамещенным мономером. В развитие указанных работ нами исследована кинетика процесса полимеризации ВК в растворе толуола под действием тетрахлорида титана (ТХТ). Для изучения кинетики процесса нами был использован термометрический метод, поскольку при проведении реакции в адиабатических условиях при небольшом перепаде температур термометрическая кривая одновременно является и кинетической кривой [6].

На рис. 1 представлена установка, которая представляет собой адиабатический калориметр, подобный приведенному в [7, 8]. В качестве реактора полимеризации – 1 использован стеклянный сосуд Дьюара. Реактор закрыт крышкой из капролона – 2, которая имеет три штуцера: для вала мешалки – 3, цифрового датчика температуры – 4 и загрузки катализатора – 5. Реактор помещен в теплоизолирующий каркас из пенопласта – 6 и закреплен в металлическом основании – 7. Перемешивающим устройством служит стеклянная мешалка – 8 пропеллерного типа, которая приводится в движение электродвигателем с переменным числом оборотов – 9, вращение которого управляется электронным регулятором.

Вал мешалки, а также гильзу термометра уплотняли с помощью фторопластового сальникового уплотнения, запрессованного в штуцер.

Регистрацию температуры во времени производили цифровым датчиком – 10 (термометр лабораторный электронный «ЛТ-300», производства ООО «ТЕРМЭКС-П»). В качестве чувствительного элемента датчика использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку. Электронный термометр имеет цифровой интерфейс для связи с ПЭВМ и соответствующее программное обеспечение, позволяющее производить непрерывную запись термометрических кривых.

Полимеризацию проводили в растворе толуола при исходных концентрациях ТХТ и ВК равных  $(0,43...32,25) \cdot 10^{-4}$  и  $(5,4...11,3) \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> соответственно.

На рис. 2 представлена типичная кривая зависимости температуры реакции полимеризации ВК от продолжительности ее проведения (термометрическая кривая).

Процесс полимеризации начинается с образования комплексного соединения ТХТ с 1–8 молекулами растворителя, образующими сольватную оболочку. Нами установлено, что образование комплекса сопровождается значительным тепловым эффектом, что отражается на регистрируемой кривой резким скачком температуры в начальный момент полимеризации. Поскольку в системе присутствует мономер – ВК, обладающий развитой системой  $\pi$ -электронов, то последний конкурирует с то-

луолом и частично вытесняет его из сольватной оболочки ТХТ. В результате пересольватации образуется новое комплексное соединение достаточно сложного состава, в котором винильная связь в мономере частично поляризована. Это облегчает последующий процесс раскрытия двойной связи и ведет к увеличению реакционной способности мономера.

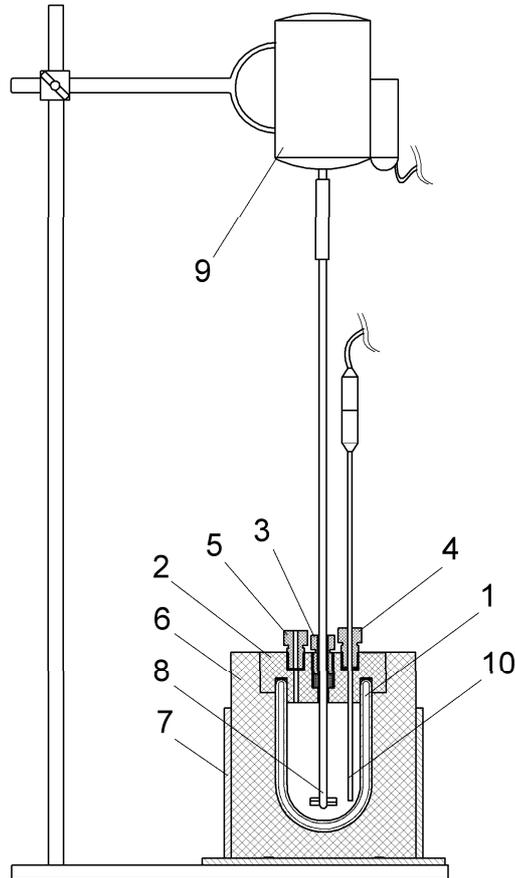


Рис. 1. Установка для проведения полимеризации: 1) реактор; 2) крышка; 3–5) штуцер; 6) теплоизоляционный каркас; 7) металлическое основание; 8) мешалка; 9) электродвигатель; 10) датчик температуры

Наличие большого выделения тепла при сольватации ТХТ затрудняет интерпретацию начальных участков кривых полимеризации ВК, однако исследования, проведенные при низких концентрациях ТХТ, показали, что в системе происходит «медленное» инициирование, обусловленное равновесной стадией образования активных центров [9].

Для перехода от шкалы «Температура – время» на шкалу «Конверсия – время» использовали формулу вида:

$$x = \frac{T - T_0}{T_{\max} - T_0} \cong \frac{C}{C_0}, \quad (1)$$

где  $x$  – степень превращения мономера в полимер;  $C_0$  и  $C$  – начальная и текущая концентрации мономера, моль·л<sup>-1</sup>;  $T_0$ ,  $T_{\max}$ ,  $T$  – начальная, максимально достигаемая в ходе реакции и текущая температуры, °С.

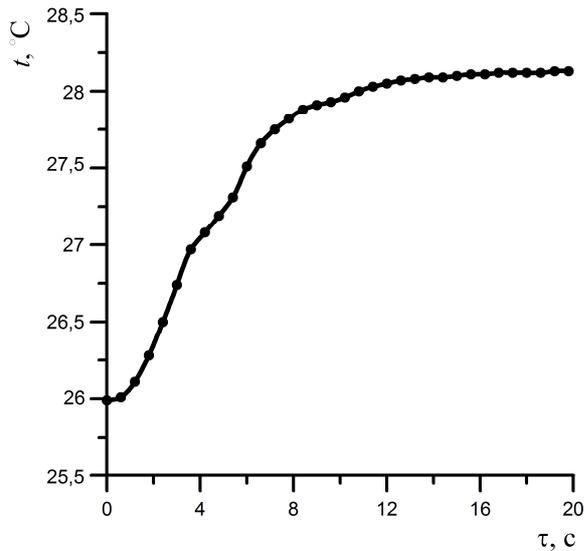


Рис. 2. Типичная термометрическая кривая полимеризации ВК ( $6,15 \cdot 10^{-2}$  моль·л $^{-1}$ ) под действием ТХТ ( $1,63 \cdot 10^{-3}$  моль·л $^{-1}$ ) в растворе толуола

В качестве примера на рис. 3 приведена кинетическая кривая полимеризации ВК, полученная путем пересчета соответствующей термометрической кривой по формуле (1). Как видно из рис. 3, кинетическая кривая имеет S-образный характер, что указывает на наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до стационарного состояния.

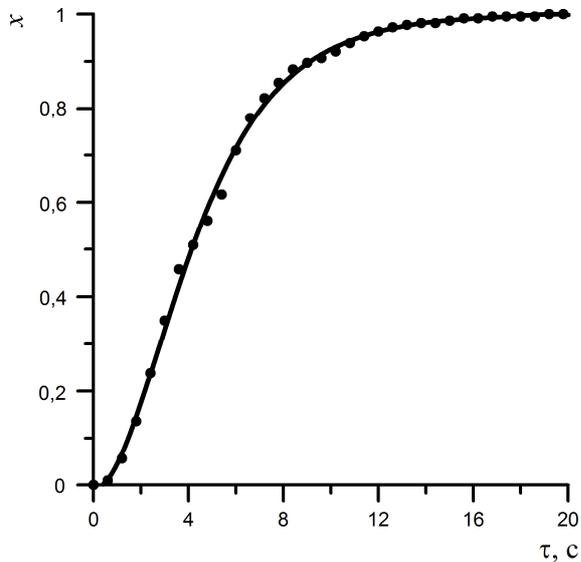


Рис. 3. Кинетическая кривая полимеризации ВК ( $6,15 \cdot 10^{-2}$  моль·л $^{-1}$ ) под действием ТХТ ( $1,63 \cdot 10^{-3}$  моль·л $^{-1}$ ) в растворе толуола

Активная частичка образуется за счет дальнейшей поляризации винильной связи мономера в сольватной оболочке тетрахлорида титана, вплоть до присоединения последнего по двойной связи с образованием соответствующих ионов (прямое иницирование). В пользу прямого присоединения ТХТ к мономеру свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного анализа образцов полимера. На рис. 4 приведена соответствующая рентге-

нограмма, из которой следует, что в полимере содержится небольшое количество хлорида титана в качестве концевых групп.

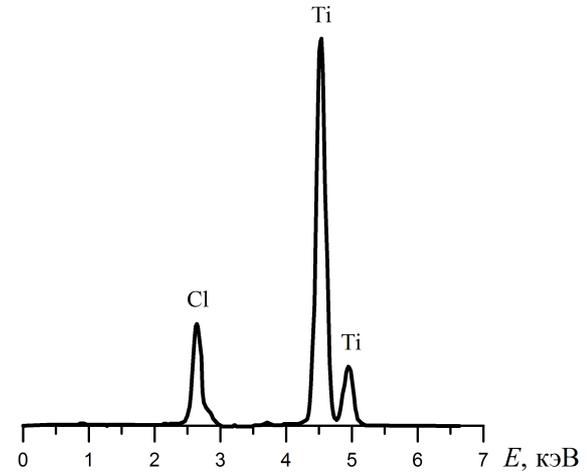
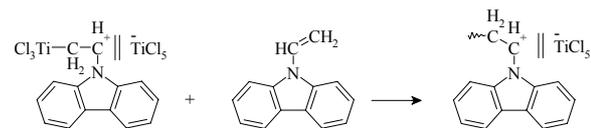
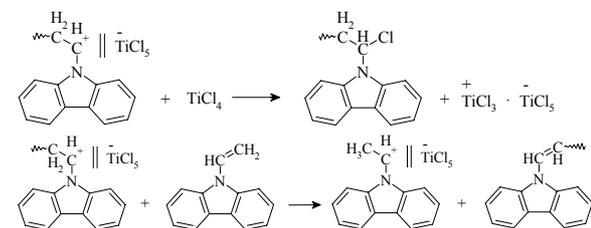


Рис. 4. Рентгенофлуоресцентный спектр образца поливинилкарбазола, полученного под действием ТХТ в растворе толуола

Стадия роста цепи заключается в присоединении молекулы мономера к активному центру:



Затем следуют обычные стадии переноса цепи на ТХТ и мономер:



Для определения скорости сольватации ТХТ толуолом проведена серия холостых опытов, в которых в чистый сухой растворитель добавляли расчетное количество ТХТ и фиксировали термометрические кривые. Полученная зависимость наблюдаемой константы скорости сольватации  $k_c$  от начальной концентрации ТХТ (коэффициент корреляции 0,99) представлена на рис. 5, из которой определили константу скорости сольватации ТХТ толуолом ( $53 \pm 1$  с $^{-1}$ ).

Для ограничения роста цепи применяли широко используемый дезактиватор ТХТ – окись пропилена, при раскрытии окисного цикла которой возможно протекание реакции дезактивации ТХТ с образованием алкоксидов титана, неактивных в катионной полимеризации.

Принимая, что концентрация активных центров соответствует начальной концентрации инициатора  $[P^*] \cong [I]_0$ , константа скорости роста полимерной цепи может быть рассчитана из соотношения

$$k_p = k_H / [I]_0,$$

где  $k_H$  – наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка,  $\text{с}^{-1}$ ;  $[I]_0$  – начальная концентрация ТХТ,  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

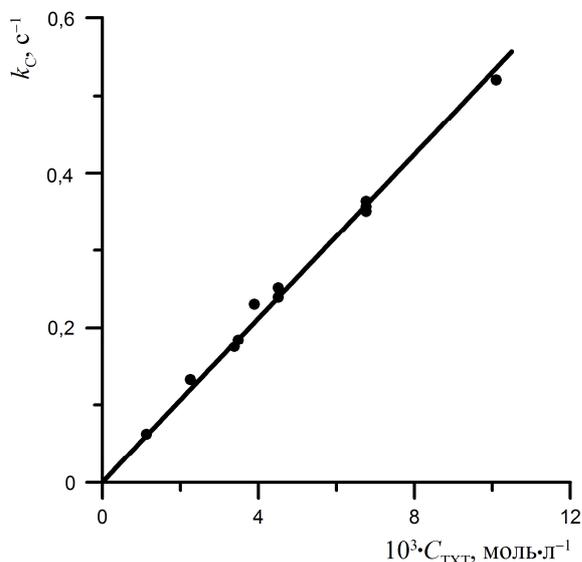


Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости сольватации ТХТ толуолом от начальной концентрации катализатора

В табл. 1 приведены полученные экспериментальные результаты исследования полимеризации ВК под действием ТХТ в растворе толуола.

Таблица 1. Полимеризация ВК под действием тетрахлорида титана

Начальные концентрации, $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$		$10^3 \cdot k_H, \text{с}^{-1}$	$k_p, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
$10^2 \cdot \text{ВК}$	$10^2 \cdot \text{ТХТ}$		
6,15	0,51	50,38	99,18
6,15	1,63	210,97	129,11
6,15	2,76	333,85	120,92
6,15	1,63	220,18	134,75
6,15	2,76	313,73	113,63
8,20	0,04	5,09	118,33
8,20	0,51	33,27	65,50
8,20	1,63	202,70	124,05
8,20	2,76	299,48	108,47
8,20	2,76	323,88	117,31
8,20	3,23	377,92	117,18
10,25	2,76	330,73	119,79
10,25	0,51	54,53	107,34
10,25	1,63	230,70	141,19
5,30	1,63	182,97	111,97
11,09	1,63	219,78	134,51
8,20	0,28	26,45	93,79

Считается, что равновесие между свободными ионами и ионными парами в растворе будет приводить к изменению значений  $k_p$  в зависимости от исходной концентрации мономера [10]. Однако из полученных данных видно, что основной вклад в значения  $k_p$  вносит лишь один из двух типов активных частиц, так как значения  $k_p$  в таблице практически не изменяются. Мы считаем, что основным видом ак-

тивных частиц в изучаемой системе являются контактные или сольватно разделенные ионные пары.

На рис. 6 приведена зависимость наблюдаемой константы псевдопервого порядка полимеризации ВК от начальной концентрации ТХТ, из которой найдено значение константы роста цепи на ионных парах  $k_p^\ddagger$ , равное  $120 \pm 10 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ , коэффициент корреляции для этой зависимости равен 0,989 [11].

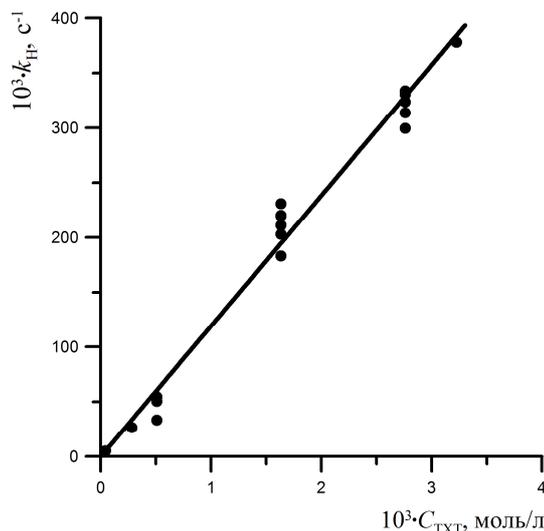
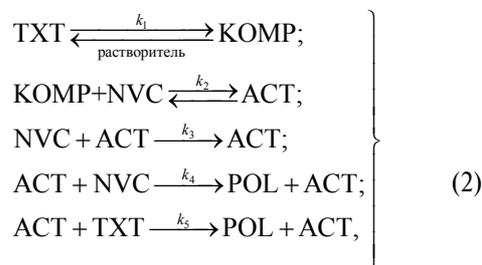


Рис. 6. Зависимость наблюдаемой константы скорости полимеризации ВК от концентрации ТХТ

Полученное значение константы роста цепи полимера ниже значений, приведенных в литературных данных, согласно которым константа роста цепи 9-винилкарбазола на ионных парах равна  $7,2 \cdot 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  при иницировании диэтилалюминийхлоридом [3, 12].

Исходя из кинетических данных, полученных нами для изучаемой системы (ВК : ТХТ : толуол), мы предложили математическую модель реакции полимеризации ВК, которая была использована для проверки кинетической схемы реакции путем сравнения экспериментальных результатов с теоретическими, полученными расчетным путем, а также для определения и уточнения констант скоростей элементарных стадий этого процесса:



где NVC – мономер, 9-винилкарбазол; ТХТ – катализатор, тетрахлорид титана; КОМП – сольватированная молекула катализатора; АСТ – активные центры; POL – полимер, поливинилкарбазол.

Для упрощения расчетов были сделаны следующие допущения:

- скорость полимеризации в целом лимитируется процессом образования активных частиц, так как это хорошо объясняет слабую зависимость скорости полимеризации от исходной концентрации мономера;
- активность всех растущих частиц принята одинаковой;
- влияние растворителя и образующегося полимера минимально.

Интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), полученных для модели (2), проводили на ПЭВМ с использованием пакета программ, основу которого составляет метод Гира [13], применяемый для ускоренного решения в случае жестких систем ОДУ высокого порядка. Поиск оптимальных значений констант скоростей элементарных стадий полимеризации ВК проводили путем минимизации функционала  $\Phi(k)$ , имеющего следующий вид:

$$\Phi(k) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \sum_{\tau} [y_{ij}(k, \tau) - x_{ij}(\tau)]^2,$$

здесь  $N$  – число экспериментов, проведенных при различных начальных условиях;  $M$  – число экспериментально измеряемых компонент реакции (в нашем случае  $M=1$ , так как в ходе эксперимента измерялась лишь температура полимеризации);  $x_{ij}(\tau)$  – экспериментальные кинетические зависимости;  $y_{ij}(k, \tau)$  – расчетные кинетические зависимости;  $\tau$  – время реакции.

Для учета ограничений на константы скоростей осуществлялась замена переменных [13]:

$$k = \frac{k_B - k_H}{\frac{k_B - k_0}{k_0 - k_H} \exp(-\zeta) + 1} + k_H,$$

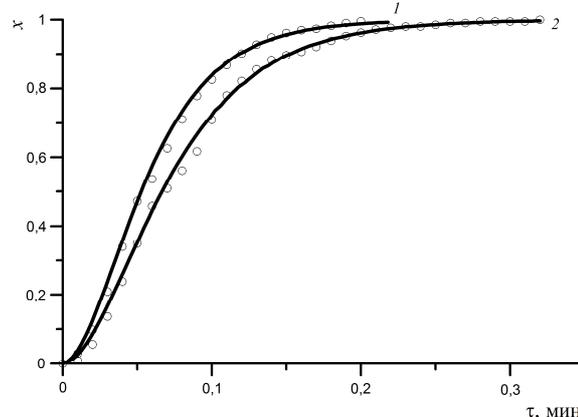
где  $k_B$  и  $k_H$  – верхняя и нижняя границы изменения соответствующей константы скорости;  $k_0$  – начальное значение константы;  $\zeta$  – новая переменная, по которой производится минимизация, изменяющаяся от  $-\infty$  до  $+\infty$ .

Учитывая ограничения, налагаемые на значения констант скоростей элементарных актов полимеризации, удалось удовлетворительно описать экспериментальные данные. Расчетные значения констант скоростей реакций приведены в табл. 2, там же приведены соответствующие данные, полученные в ходе эксперимента.

**Таблица 2.** Расчетные и экспериментальные значения констант скоростей реакций, л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>

Константа	Значение	
	Расчет	Эксперимент
$k_1$	51	53±1
$k_2$	0,25	–
$k_3$	125	120±10
$k_4$	5,0	–
$k_5$	1,0	–

На рис. 7 приведено сравнение рассчитанных модельных кривых с соответствующими экспериментальными. Как видно из рис. 7, модельная кривая хорошо совпадает с экспериментальной.



**Рис. 7.** Зависимость степени превращения мономера от времени при исходных концентрациях ВК и ТХТ  $61,5 \cdot 10^{-2}$  и  $3,23 \cdot 10^{-3}$  моль·с<sup>-1</sup> (кривая 1) и  $2,76 \cdot 10^{-3}$  моль·с<sup>-1</sup> (кривая 2):  $\circ$  – эксперимент; сплошная линия – расчет

9-Винилкарбазол, полученный по методу [14], дважды кристаллизовали из этанола, не содержащего кислотных примесей, сушили при остаточном давлении 150 мм рт.ст. и хранили в темноте,  $T_{пл} = 63,5...64,0$  °С. Содержание основного вещества по методу гидролитического оксимирования [15] не менее 99,8 %.

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [16].

Тетрахлорид титана с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см<sup>3</sup> использовали без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с ТХТ проводили в боксе с инертной атмосферой.

Рентгенофлуоресцентный анализ полученных образцов полимеров проводили на приборе QUANT'X.

## Выводы

Показано, что наибольшее влияние на скорость процесса полимеризации 9-винилкарбазола оказывает равновесная стадия формирования активных центров, образование которых происходит за счет прямого присоединения тетрахлорида титана по винильной связи мономера. Наличие лимитирующей стадии, в течение которой концентрация активных центров растет до стационарного состояния, обуславливает S-образный вид кинетических кривых. Наиболее вероятным механизмом полимеризации в изучаемой системе является рост цепи на контактных или сольватно разделенных ионных парах, в пользу чего свидетельствует постоянство значений константы скорости роста цепи в зависимости от начальной концентрации инициатора.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Bowyer P.M., Ledwith A., Sherrington D. Absolute Reactivity in the Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole // *Polymer*. – 1971. – V. 12. – № 8. – P. 509–520.
2. Ляпков А. А., Сутягин В. М., Лопатинский В. П. ИК-спектроскопический метод наблюдения за кинетикой полимеризации 9-винилкарбазола // *Высокомолекулярные соединения*. – 1987. – Т. А29. – № 12. – С. 2670–2672.
3. Ляпков А.А., Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола // *Известия Томского политехнического университета*. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 108–113.
4. Горбачев С.Г., Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Влияние заместителей в кольце 9-винилкарбазола на относительную реакционность мономеров в катионной полимеризации // *Высокомолекулярные соединения*. – 1980. – Т. Б22. – № 11. – С. 811–812.
5. Сутягин В.М. Реакционная способность непредельных производных карбазола в гомо- и сополимеризации и свойства (со)полимеров: Дисс. ... докт. хим. наук. – Томск, 1990. – 349 с.
6. Гладышев Г. П., Гибов К. М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. – Алма-Ата: Наука, 1968. – 144 с.
7. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Евдокимов А.В. Установка для исследования полимеризации жидких продуктов пиролиза // *Нефтегазопереработка и нефтехимия 2007: Матер. Междунар. научно-практической конф. в рамках VII конгресса нефтегазопромышленников России*. – г. Уфа, 22–25 мая 2007. – Уфа: Институт нефтехимпереработки РБ, 2007. – С. 180–181.
8. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Бондалетов В.Г., Белов Н.В. Установка для исследования полимеризации непредельных соединений в адиабатических условиях // *Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: Матер. XI Междунар. научно-практ. конф.* – г. Кемерово, 22–25 апреля 2008. – Кемерово, 2008. – С. 167–168.
9. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
10. Rooney J.M. Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole by Triphenylmethyl Hexafluoroantimonate // *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* – 1977. – № 56. – P. 47–56.
11. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Никонова Н.А. Закономерности полимеризации 9-винилкарбазола в присутствии тетраоксида титана // *Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты. Матер. XI Междунар. научно-практ. конф.* – г. Кемерово, 22–25 апреля 2008. – Кемерово, 2008. – С. 163–165.
12. Ляпков А.А., Сутягин В.М. Закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием солей третилия // *Известия Томского политехнического университета*. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 124–129.
13. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М.: Наука, 1984. – 280 с.
14. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е., Цехановская Н.А. Одностадийный синтез 9-винилкарбазолов винилированием карбазолов простыми виниловыми эфирами // *Журнал органической химии*. – 1979. – Т. 15. – Вып. 1. – С. 174–177.
15. Жеребцов И.П., Лопатинский В.П., Полтаракова Л.П. Исследование в области химии производных карбазола 33. Анализ 9-винильных производных карбазола // *Известия Томского политехнического института*. – 1970. – Т. 163. – С. 3–7.
16. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.

*Поступила 26.06.2008 г.*