степени проявляется на установках с невысокой кратностью циркуляции ВСГ (Л-35-11/300 и Л-35-6/300). Для повышения концентрации водорода при работе на таких катализаторах необходимо сбалансировать кислотные и металлические функции с использованием компьютерной системы "Активность", которая позволяет по данным еженедельных хроматографических анализов сырья и катализата оценить текущий потенциал катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные системы в химической технологии в инженерном образовании. Новосибирск: Наука, 1996. 200 с.
- Ярмухаметов Р.Р., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Мельник Д.И. Использование нестационарной кинетической модели для оценки условий риформирования бензиновой
- Сбалансированные по рению и платине каталитические системы типа RG-482, 582 и KP-108У обеспечивают устойчивую селективность при достаточной активности, что определяет высокую производительность установок риформинга. Стабильность разнотипных загрузок с различным соотношением активных металлов существенно ниже из-за различия в оптимальных режимах их эксплуатации (температура, воднохлорный баланс).
 - фракции на полиметаллическом катализаторе KP-108У // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 2. С. 113—117.
- 3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. M.: Hayka, 1988. 304 с.
- Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. — Л.: Химия, 1985. — 212 с.

УДК 541.64:547.759.32

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА

А.А. Ляпков, В.М. Сутягин, В.П. Лопатинский

Томский политехнический университет E-mail: alex@chtd.tpu.ru

Изучена кинетика катионной полимеризации 9-винилкарбазола (ВК) в среде хлороформ-диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), определены константы скорости реакций. Показано, что на протекание полимеризации ВК в этой среде большое влияние оказывает комплексообразование между мономером и инициатором. В частности, это приводит к тому, что процесс полимеризации лимитируется образованием активных частиц, которыми, как предполагается, являются дикатионы ВК.

Проведенные с помощью созданной математической модели процесса расчеты подтвердили, что ускорение, характерное для этой реакции, хорошо объясняется ростом концентрации активных центров во времени. Образование межмолекулярной связи между ВК и ДЭАХ подтверждается появлением новых полос переноса заряда в электронных спектрах продуктов их взаимодействия, а также квантовохимическими расчетами.

Известно, что на процесс полимеризации оказывают влияние различные факторы, изменение которых существенно сказывается на общей скорости реакции и характеристиках образующегося полимера. Основной путь решения этой проблемы – исследование кинетических закономерностей полимеризации винильных мономеров, выяснение влияния того или иного фактора на их реакционную способность (РС) в данном процессе.

Для оценки РС 9-винилкарбазола (ВК) в катионной полимеризации нами изучена кинетика его полимеризации в растворе под действием диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ). Выбор именно этого инициатора обусловлен следующими причинами:

1. наиболее интересные результаты с точки зрения практического использования поли-9-винил-карбазола (ПВК) в фоточувствительных композициях достигнуты благодаря применению этого инициатора для проведения гомополимеризации ВК [1]. У образующегося в этих условиях

- ПВК наиболее высокая температура размягчения, термическая устойчивость и весьма высокая степень кристалличности (до 35...50 % [2]);
- 2. этот инициатор ДЭАХ широко используется при изучении полимеризации электронодонорных мономеров, как это следует из анализа литературных данных [3—7]. Этот факт можно объяснить тем, что эксперименты с ДЭАХ удобно проводить в так называемых "открытых системах" в атмосфере очищенного азота и совершенно не обязательно работать в условиях глубокого вакуума, с целью показа необходимости образования инициирующих частиц катионного типа [8].

Говоря о РС N-винильных соединений, необходимо отметить, что структура фрагмента, связанного с гетероатомом, сильно влияет на их активность в реакции полимеризации. Известно, что алифатические виниламины не активны в полимеризации. Плеш [9] объясняет это инертностью растущей цепи вследствие резонанса

$$\rangle \stackrel{+}{C} - N \langle \rightarrow \rangle C = \stackrel{+}{N} \langle .$$

В случае ВК эта трудность преодолевается за счет тенденции к сохранению ароматических свойств карбазолильного фрагмента. ВК очень легко полимеризуется по катионному механизму [10–12]. В работе [13] показано, что скорость роста цепи при катионной полимеризации ВК под действием стабильных органических катионов более чем в 100 раз выше аналогичной величины для простых виниловых эфиров.

Для исследования процесса полимеризации ВК под действием ДЭАХ использовалась установка метода остановленной струи (МОС) с регистрацией в ИК-области спектра [14]. В качестве растворителя для проведения кинетических измерений на установке МОС был выбран хлороформ, так как он не имеет собственных полос поглощения в исследуемой области спектра (1700...1600 см⁻¹).

Для вычисления констант скоростей реакций на основании результатов, полученных на установке МОС, была проведена калибровка кюветы наблюдения и определен коэффициент экстинкции полосы поглощения валентных колебаний винильной связи ВК при $\upsilon=1656~{\rm cm^{-1}}$, используемой для количественного анализа. Показано, что в области концентраций мономера от $2,6\cdot10^{-3}$ до $2,6\cdot10^{-2}$ моль/л для полосы поглощения при $\upsilon=1656~{\rm cm^{-1}}$ выполняется закон Ламберта-Бера.

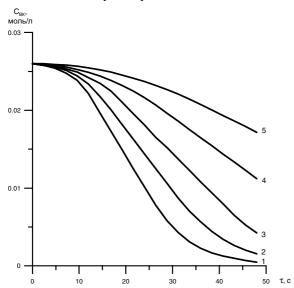


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВК при различных исходных концентрациях ДЭАХ (ммоль/л): 1) 0,5; 2) 0,4; 3) 0,3; 4) 0,2; 5) 0,1

Найденное значение коэффициента экстинкции полосы валентных колебаний винильной связи ВК оказалось равным 195 ± 2 л/(моль см). Учитывая, что толщина кюветы наблюдения установки МОС равняется 0,2 см, связь между оптической плотностью полосы поглощения при $\upsilon=1656$ см и концентрацией мономера в растворе хлороформа можно выразить следующим образом:

$$C_{\rm BK} = \frac{D_{1656}}{(39,0\pm0,4)}. (1)$$

Полимеризацию проводили при начальных концентрациях инициатора и мономера $1...5\cdot 10^{-4}$ и $1,5...2,6\cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно. Кинетические кривые получали путем пересчета зависимостей коэффициента пропускания (A) от времени τ , записываемых на установке МОС, по формуле (1). Соответствующие кинетические кривые представлены на рис. 1, из которого видно, что полимеризация ВК, инициированная ДЭАХ, характеризуется S-образными кривыми зависимости конверсии ВК от времени τ .

В общем случае *S*-образные кинетические кривые могут указывать либо на автокаталитическую реакцию, либо на последовательность нескольких реакций, протекающих с различными скоростями. В нашем случае выполняется последнее условие, поскольку не удается построить единственную кинетическую кривую по опытным данным с использованием метода трансформации [15].

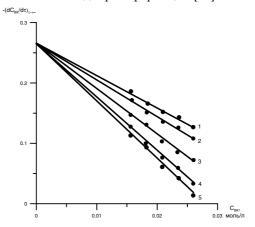


Рис. 2. Зависимость $\left(-\frac{dC_{\rm BK}}{d\tau}\right)_{{\scriptscriptstyle T}\to\infty}$ от концентрации мономера при различных исходных концентрациях ДЭАХ (ммоль/л): 1) 0,1; 2) 0,2; 3) 0,3; 4) 0,4; 5) 0,5

Полулогарифмические анаморфозы изменения конверсии ВК во времени представляют собой кривые, которые при увеличении переходят в линейные зависимости, причем наклоны конечных прямых участков линейно уменьшаются с ростом начальной концентрации мономера (рис. 2). Такая зависимость описывается выражением

$$tg\alpha = k_1 + k_2 \cdot C_{BK}. \tag{2}$$

Для линейных участков полулогарифмических анаморфоз справедливо

$$\left(-\frac{dC_{\rm BK}}{d\tau}\right)_{\tau\to\infty} = \operatorname{tg}\alpha \cdot C_{\rm BK}.$$

Подставляя в это уравнение выражение (2), получим:

$$\left(-\frac{dC_{\rm BK}}{d\tau}\right)_{\tau\to\infty} = (k_1 + k_2 \cdot C_{\rm BK}) \cdot C_{\rm BK}.$$

В тоже время, из рис. 2 следует, что значение k_2 зависит от исходной концентрации ДЭАХ:

$$k_2 = k_3 \cdot C_{\text{II} \ni \text{AX}}$$
.

Численные значения k_1 и k_3 оказались следующими:

$$k_1 = 0.196$$
 л/(моль · c);

$$k_3 = 6,92 \cdot 10^3$$
 л/(моль · c),

что подтверждает вывод о последовательности нескольких реакций, протекающих в исследуемой системе с различной скоростью.

Во всех случаях реакция полимеризации ВК под действием ДЭАХ протекала до полного расходования мономера и сопровождалась образованием окрашенного интермедиата, окраска которого не исчезала и после полного расходования мономера. Более того, при добавлении новой порции мономера к реакционной среде полимеризация возобновлялась и также протекала до полного расходования мономера.

Такое протекание полимеризации указывает на отсутствие в системе реакций обрыва цепи. Это подтверждается тем, что при "разгерметизации" установки МОС (т.е. при контакте реакционной среды с влагой воздуха) окраска исчезала и реакция больше не возобновлялась при добавлении новой порции мономера. Однако прекращение роста молекулярной массы полимера при повторном добавлении мономера свидетельствует о протекании в системе реакций передачи цепи.

Для объяснения полученных результатов предложен следующий механизм протекания процесса:

Предполагается, что на стадии инициирования происходит образование донорно-акцепторного комплекса между ВК и ДЭАХ. Поскольку наиболее важным и, по-видимому, определяющим фактором в образовании молекулярных комплексов является перенос заряда с молекулярной орбитали донора на молекулярную орбиталь акцептора, степень перекрывания этих орбиталей должна иметь немаловажное значение при формировании межмолекулярных связей.

При взаимодействии ВК с ДЭАХ, в большей или меньшей степени, могут проявляться эффекты сопряжения, стерические эффекты и влияние заместителей. Так, например, наличие объемного карбазолильного заместителя в молекуле ВК будет мешать образованию межмолекулярной связи $\rangle N...Al\langle$ из-за перекрывания вандерваальсовых радиусов замещающих групп в молекулах ВК и ДЭАХ. В тоже время, взаимодействие ВК с ДЭАХ будет приводить к изменению плоской конформации последнего в пирамидальную [16], что облегчает образование межмолекулярной связи.

По-видимому, при взаимодействии ВК с ДЭАХ возможно образование как $\pi \upsilon$ -, так и $n\upsilon$ -комплексов. Доказательством их образования может служить появление новой полосы переноса заряда в электронном спектре продуктов взаимодействия ВК и ДЭАХ, приведенном на рис. 3 (кривая 3). Из рис. 3 видно, что в спектрах исходных ВК (кривая 1) или ДЭАХ (кривая 2) подобная полоса отсутствует, а сама наблюдаемая полоса переноса заряда (ППЗ) фактически состоит из двух полос с максимумами при $\lambda = 584$ и 614 нм. Одна из них, по-видимому,

1. Инициирование

2. Рост цепи

3. Перенос цепи

связана с переходом на d орбиталь ДЭАХ π -электрона ВК, а другая — с переходом n-электрона.

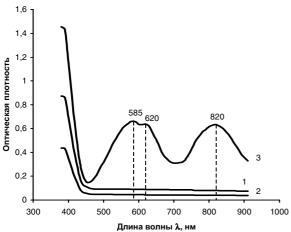


Рис. 3. Спектры поглощения растворов в хлороформе ВК (1), ДЭАХ (2) и ВК-ДЭАХ (3)

Поскольку перенос заряда от молекулы донора (ВК) к молекуле акцептора (ДЭАХ) при комплексообразовании может привести к перераспределению электронной плотности как в молекуле донора, так и в молекуле акцептора, произвели расчет электронной структуры исходных молекул ВК и ДЭАХ, а также донорно-акцепторного комплекса (КПЗ) между ними полуэмпирическим квантовохимическим методом MNDO с использованием комплекса программ, приведенных в [17].

При расчете электронной структуры комплекса между ВК и ДЭАХ были сделаны следующие упрощения:

- Принято, что исходные молекулы ВК и ДЭАХ копланарны.
- 2. Сближение ВК и ДЭАХ проводили вдоль оси \N...Al\(\text{ перпендикулярно плоскостям расположения молекул.}
- 3. Геометрия исходных молекул ВК и ДЭАХ взяты соответственно из работ [18] и [16].

Таблица 1. Длины и порядки связей в молекулах ВК, ДЭАХ и ВК·ДЭАХ

Связь	Порядок связи			Длина связи Å		
СВЯЗБ	BK	ДЭАХ	ВК ДЭАХ	BK	ДЭАХ	ВК ДЭАХ
$C_{\alpha}^{-}C_{\beta}$	1,907	_	1,820	1,226	-	1,335
$N-C_{\alpha}$	0,971	_	0,908	1,406	_	1,495
Al-Cl	-	0,885	0,971	-	2,095	2,146
Al-C	1	0,939	0,928	-	1,819	1,849
Al-N	-	_	0,375	_	_	2,265
$AI-C_{\alpha}$	_	_	0,041	_	_	3,066
$AI-C_{\beta}$	-	_	0,036	_	_	3,528

Проведенные расчеты показали, что при большом удалении ДЭАХ от донорного центра преобладают электростатические силы взаимодействия между реагентами. Однако, на расстояниях меньше 0,7 нм начинает проявляться роль орбитальных эффектов — обменного отталкивания и переноса заряда. В зоне об-

разования межмолекулярной связи атакующая молекула ДЭАХ приближается к винильному фрагменту ВК под углом 105,2°. Рассчитанные длины и порядки связей в молекулах ВК, ДЭАХ и КПЗ приведены в табл. 1. Из сопоставления данных табл. 1, можно сделать вывод о том, что межмолекулярная связь образуется преимущественно между атомами азота и алюминия и лишь в незначительной степени между атомом алюминия и винильной связью молекулы ВК.

Полученные данные говорят о том, что при взаимодействии ВК с молекулой инициатора в начальной фазе происходит образование донорноакцепторного комплекса средней силы со степенью переноса заряда от донора к акцептору 0,29 заряда электрона. Образующийся донорно-акцепторный комплекс между ВК и ДЭАХ имеет $\lambda_{\text{max}} = 584$ и 614 нм, что близко к приводимому в литературе значению λ_{max} для комплекса ВК с тетрацианэтиленом [19], равному 590 нм.

Взаимодействие между ВК и ДЭАХ приводит к тому, что эффективный заряд на β -углеродном атоме винильной группы ВК значительно снижается, длина винильной связи увеличивается, а ее порядок — уменьшается (табл. 1). Это в значительной степени облегчает последующий процесс образования активной частицы.

По нашему мнению, таким процессом может быть образование катионрадикала ВК с последующим слиянием двух таких катионрадикалов в дикатион. Доказательством образования последнего в данном случае может служить появление в электронном спектре продуктов взаимодействия ВК и ДЭАХ полосы при $\lambda_{\text{max}} = 820$ нм, относимой к длинноволновому максимуму поглощения дикатиона ВК (кривая 3 на рис. 3). Нами также зарегистрировано образование окрашенного интермедиата $(\lambda_{\max} = 840 \text{ нм})$ при взаимодействии ДЭАХ с этилкарбазолом. В литературе приводится значение $\lambda_{\text{max}} = 850$ нм для катиона, образующегося в результате взаимодействия этилкарбазола с хлоридом мышьяка [20], что хорошо согласуется с полученными нами значениями. В дальнейшем протекает полимеризация ВК по катионному механизму.

Исходя из кинетических данных, полученных нами для изучаемой системы (ВК : ДЭАХ : хлороформ), 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.

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;
- 3. влияние растворителя и образующегося полимера минимально.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений, соответствующая математической модели реакции, имеет следующий вид:

$$\begin{split} \frac{dC_{_{_{_{\scriptstyle J}3AX}}}}{d\tau} &= -k_{_{1}} \cdot C_{_{_{_{\scriptstyle J}3AX}}} \cdot C_{_{\mathrm{BK}}} - k_{_{\mathrm{III}}} \cdot C_{_{\mathrm{AII}}} \cdot C_{_{_{\!J}3AX}};\\ \frac{dC_{_{\mathrm{BK}}}}{d\tau} &= -k_{_{1}} \cdot C_{_{_{\scriptstyle J}3AX}} \cdot C_{_{\mathrm{BK}}} - k_{_{\mathrm{P}}} \cdot C_{_{\mathrm{AII}}} \cdot C_{_{\mathrm{BK}}} - k_{_{\mathrm{II2}}} \cdot C_{_{\mathrm{AII}}} \cdot C_{_{\mathrm{BK}}};\\ \frac{dC_{_{\mathrm{KII3}}}}{d\tau} &= k_{_{1}} \cdot C_{_{_{\scriptstyle J}3AX}} \cdot C_{_{\mathrm{BK}}} - k_{_{2}} \cdot C_{_{\mathrm{KII3}}};\\ \frac{dC_{_{\mathrm{AII}}}}{d\tau} &= k_{_{2}} \cdot C_{_{\mathrm{AII}}} - k_{_{\mathrm{P}}} \cdot C_{_{\mathrm{AII}}} \cdot C_{_{\mathrm{BK}}} - k_{_{\mathrm{II1}}} \cdot C_{_{\mathrm{AII}}} \cdot C_{_{\mathrm{J}3AX}} - k_{_{\mathrm{II2}}} \cdot C_{_{\mathrm{AII}}} \cdot C_{_{\mathrm{BK}}};\\ \frac{dC_{_{\mathrm{II}}}}{d\tau} &= k_{_{\mathrm{II}}} \cdot C_{_{\mathrm{AII}}} \cdot C_{_{\mathrm{AII}}} \cdot C_{_{\mathrm{AII}}} \cdot C_{_{\mathrm{BK}}}. \end{split}$$

Интегрирование системы уравнений проводили на ЭВМ с использованием пакета программ основу которого составляет метод Гира, применяемый для ускоренного решения в случае жестких систем высокого порядка. Поиск оптимальных значений констант скоростей элементарных стадий полимеризации ВК проводили путем минимизации функционала (k), имеющего следующий вид [21]:

$$\Phi(k) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{M} \sum_{\tau=0}^{\tau_{K}} [y_{ij}(k,\tau) - x_{ij}(\tau)]^{2},$$

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 концентрация BK); $x_{ij}(\tau)$ — экспериментальные кинетические зависимости; $y_{ij}(k,\tau)$ — рассчитанные значения концентраций BK; τ — время реакции.

В качестве ограничений использовалась имеющаяся информация о константах скоростей реакций. Для учета этих ограничений на константы скоростей осуществлялась замена переменных [21]:

$$k = \frac{k_{\rm B} - k_{\rm H}}{\frac{k_{\rm B} - k_{\rm 0}}{k_{\rm 0} - k_{\rm H}}} \exp(-\xi) + 1 + k_{\rm H},$$

где $k_{\rm B}$ и $k_{\rm H}$ — соответственно верхняя и нижняя границы изменения соответствующей константы скорости; $k_{\rm 0}$ — ее начальное значение; ξ — новая переменная, изменяющаяся от — ∞ до + ∞ , по которой производится минимизация.

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. На рис. 4 приведены предсказанные концентрации реагирующих компонентов, интермедиата и активных центров во времени. Проведенные расчеты показали, что на кривой зависимости концентрации интермедиата

(комплекса с переносом заряда \rangle N...Al \langle) имеется максимум, а кривая зависимости концентрации активных центров от времени имеет S-образный характер. Расхождение между вычисленными и экспериментальными кинетическими кривыми не превосходит ошибки эксперимента, что говорит в пользу непротиворечивости принятой схемы экспериментально установленным закономерностям процесса полимеризации ВК под действием ДЭАХ.

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные значения констант скоростей реакций

	Знач			
Константа	расчетное	эксперимен-	Размерность	
	расчетное	тальное		
$k_{_{1}}$	0,104	0,196	л • моль ⁻¹ • с ⁻¹	
$k_{_{2}}$	1,03 ⋅10-3	-	C ⁻¹	
$k_{\scriptscriptstyle p}$	7,20·10³	6,92·10³	л •моль ⁻¹ •с ⁻¹	
$k_{_{\Pi 1}}$	2,70·10 ²	_	л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	
$k_{\scriptscriptstyle \Pi2}$	8,20	_	л • моль ⁻¹ • с ⁻¹	
$k_{\text{\tiny Pl}}/k_{\text{\tiny P}}$	3,75·10 ⁻²	3,10·10 ⁻²	_	
$k_{\text{\tiny Pl}}/k_{\text{\tiny P}}$	1,14·10 ⁻³	1,01·10 ⁻³	_	

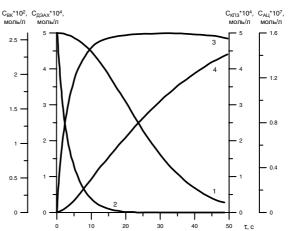


Рис. 4. Рассчитанные концентрации ВК (1), ДЭАХ (2), комплекса между ВК и ДЭАХ (3) и активных центров (4). Начальные условия: C_{BK} =26,0 ммоль/л; $C_{ДЭАX}$ ==0,5 ммоль/л; T=20 ° C

Таким образом, в результате проведенных кинетических исследований полимеризации ВК под действием ДЭАХ в растворе хлороформа показано, что на протекание реакции большое влияние оказывает комплексообразование между мономером и инициатором. В частности, это приводит к тому, что процесс полимеризации в целом лимитируется образованием активных частиц, которыми, как предполагается, являются дикатионы ВК.

Проведенные расчеты с помощью созданной математической модели процесса показали, что ускорение, существующее у этой реакции, хорошо объясняется ростом концентрации активных центров во времени. Образование межмолекулярной связи между ВК и ДЭАХ подтверждается проведенными квантовохимическими расчетами, а также появлением новых ППЗ в электронных спектрах продуктов их взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dall'Asta G., Casalle A. La polimerizzazione dell'N-vinilcarbazolo mediante catalisi cationica coordinate // Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. Fis., Mat., Nat. – 1965. – V. 39. – № 5. – P. 291–297.
- Kellen T. Quasiliving carbocationic polymerization. X. Molecular weight averages and polydispersity // J. Macromol. Sci. – 1982– 1983. – V. A18. – № 9. – P. 1339–1351.
- Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Giannini U., Cesca S. Stereospezifiche polymerization von vinylathern // Angew. Chem. – 1959. – V. 71. – № 6. – P. 205–210.
- Dall'Asta G., Oddo N. Polimerizzazione cationica stereospecifica di alche I alchil vinil eteri // Chimika I Ind. — 1960. — V. 42. — № 11. — P. 1234—1237.
- 5. Hirata H., Tani H. The polymerization of isobutylvinyl ether by diethilaluminium chloride // Polymer. −1968. −V. 9. −№ 1. −P. 59−60.
- Natta G., Farina M., Peraldo M., Corradini P., Bressan G., Canis P. Polymerizzazione stereospecifica di transalchenieteri // Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci.: Fis., Mat., Natur. − 1960. − V. 28. − № 4. − P. 442−451.
- Hotsel H.E., Wondraczek R.H., Dost A., Heublein G. Synthesis of poly(indene-g-isobutilene) by cationic techniques // Polym. Bull. – 1983. – V. 9. – № 8–9. – P. 402–409.
- Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978. — 432 с.
- 9. Катионная полимеризация / Под ред. П. Плеша. М.: Мир, $1966.-584\,\mathrm{c}.$
- 10. Горбачев С.Г. Реакционная способность 9-алкенилкарбазолов в катионной полимеризации // Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1976. 23 с.
- 11. Ляпков А.А., Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Кубиц З.Г. ИКспектроскопический метод наблюдения за кинетикой полимеризации 9-винилкарбазола // Высокомолекул. соедин. 1987. Т. А29. \mathbb{N} 12. С. 2670—2672.

- 12. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Реакции получения карбазолсодержащих полимеров // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 3. С. 87—91.
- Bowyer P.M., Ledwith A., Sherrington D. Absolute reactivity in the cationic polymerization of N-vinylcarbazole // Polymer. 1971. V. 12. № 8. P. 509–520.
- 14. Новиков В.Т., Ляпков А.А., Кубиц В.В. Установка для изучения кинетики реакций полимеризации методом остановленной струи с регистрацией в ИК-области спектра // Высокомолекулекулярные соединения. 1987. Т. А29. № 12. С. 2673—2674.
- Шмит Р., Сапунов В.А. Неформальная кинетика. М.: Мир, 1985. — 264 с.
- Okninski A. Molekularne potencjaly elektrostatyczne zwiazkow glinoorganicznych reaktywnosc i struktura elektronowa // Pr. nauk. P. Warsz. Chem. – 1983. – № 31. – P. 3–78.
- Близнюк А.А., Войтюк А.А. Комплекс программ MNPDO-85 для расчета злектронной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности молекулярных систем полуэмпирическими методами MNDO, MNDOC и AM1 // Журнал структурной химии. — 1986. — Т. 27. — № 4. — С. 190—191.
- Tsutsui K., Hirotsu K., Umesaki M., Kurahashi M., Shimada A., Hidushi T. Structural Chemistry of Polymerizable Monomers. I. Crystal Structure of N-Vinylcarbazole // Acta crystallogr. — 1976. — V. B32. — № 11. — P. 3049—3053.
- Wojciechowski P., Kryszewski M. Photosensitization processes in molecular solids // Potsdam. Forsch. – 1979. – V. B. – № 20. – P. 141–145.
- Partridge R.H. Electroluminescense from polyvinilcarbasole films. I. Carbasole cations // Polymer. — 1983. — V. 24. — № 6. — P. 733—738.
- 21. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.

УДК 666.1.022.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА ТУГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ТАРНОГО СТЕКЛА

Н.С. Крашенинникова, И.В. Фролова

Томский политехнический университет E-mail: nin1004@mail.ru

Оценена возможность использования обогащенного песка Туганского месторождения в качестве кварцсодержащего сырья в технологии тарных стекол. Показано, что эффективным способом подготовки стекольных шихт на основе тонкодисперсного туганского песка является компактирование. Установлено, что использование туганского песка в составе компактированной стекольной шихты увеличивает ее химическую активность в процессе варки и позволяет получить стекло, удовлетворяющее по качеству требованиям отраслевых стандартов.

Одной из проблем, стоящих перед современными стекольными производствами, является дефицит сырьевых материалов, обусловленный слабой оснащенностью действующих горно-обогатительных предприятий по добыче и переработке минерального сырья, отсутствием достаточного финансирования на модернизацию действующих и разработку новых месторождений, истощением запасов

природного кондиционного сырья, отдаленностью сырьевых баз от потребителей и др.

Комплексное и эффективное использование местных природных сырьевых материалов может служить одним из способов решения данной проблемы.

Важнейшей составляющей промышленных стекол является кремнезем. Из природных сырьевых материалов, содержащих кремнезем, для произво-