

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

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

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

С помощью адиабатического калориметра изучены термодинамические особенности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана в растворе толуола. Показано, что тепловыделение в процессе полимеризации 9-винилкарбазола определяется вкладом как минимум двух составляющих: непосредственно теплового эффекта полимеризации и тепла сольватации инициатора, вклад которого может быть достаточно большим.

Ключевые слова:

Катионная полимеризация, 9-винилкарбазол, тетрахлорид титана, адиабатическая установка, термометрический метод, энергия активации, тепловые эффекты, сольватация, дезактивация.

9-Винилкарбазол (ВК) обладает очень высокой реакционной способностью в катионной полимеризации под действием различных инициаторов [1–3]. Тенденция к сохранению ароматических свойств карбазолильного фрагмента компенсирует резонансную стабилизацию заряда у гетероатома, и тем самым, обеспечивает повышенную реакционную способность ВК.

Если кинетическим аспектам катионной полимеризации ВК уделялось большое внимание [4–6], то термодинамика протекающих при этом процессов исследована недостаточно. Получение данных об энергетике химических стадий полимеризации 9-винилкарбазола является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим этого процесса.

Для изучения тепловых эффектов реакции полимеризации ВК применяли термометрический метод. Эксперимент проводили на установке, которая представляет адиабатический реактор, подобный приведенному в [7].

В качестве реактора полимеризации использовали стеклянный сосуд Дьюара, закрытый крышкой из капролона. Крышка имеет три штуцера: для вала мешалки, цифрового датчика температуры и загрузки катализатора. Реактор помещали в теплоизолирующий каркас из пенопласта и закрепляли в металлическом основании. В качестве перемешивающего устройства применяли стеклянную мешалку пропеллерного типа. Вал мешалки, а также гильзу термометра уплотняли с помощью фторопластового сальниковых уплотнений, запрессованных в штуцера.

Регистрацию температуры во времени производили цифровым датчиком (термометр лабораторный электронный «ЛТ-300», производства ООО «ТЕРМЭКС-П»). В качестве чувствительного элемента датчика использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку. Элек-

тронный термометр имеет цифровой интерфейс для связи с ПЭВМ и соответствующее программное обеспечение, позволяющее производить непрерывную запись термометрических кривых.

9-Винилкарбазол, полученный по методу [8], дважды кристаллизовали из этанола, не содержащего кислотных примесей, сушили в вакуумном сушильном шкафу и хранили в темноте, $T_{пл} = 63,5 \dots 64,0$ °С. Содержание основного вещества по методу гидролитического оксимирования [9] не менее 99,8 %.

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [10].

Тетрахлорид титана (ТХТ), с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью 1,727 г/см³, использовали без дополнительной очистки. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с ТХТ проводили в боксе с инертной атмосферой.

Полимеризацию проводили в растворе толуола при исходных концентрациях ТХТ и ВК равных $(0,43 \dots 32,25) \cdot 10^{-4}$ и $(5,4 \dots 11,3) \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно. Процесс полимеризации начинается с образования комплексного соединения ТХТ с 1–8 молекулами растворителя, образующими сольватную оболочку. Образование комплекса сопровождается значительным тепловым эффектом, что отражается на регистрируемой кривой резким скачком температуры в начальный момент полимеризации. В дальнейшем температура в реакторе растет пропорционально расходу мономера.

Уравнение теплового баланса для адиабатического реактора можно записать как

$$n_T c_T T_H + n_M c_M T_H + n_K c_K T_H + g_P c_P T_H + Q_M + \Delta H_P n_M + \Delta H_C n_K - (n_T c'_T T_K + n'_M c'_M T_K + n'_K c'_K T_K + g_P c'_P T_K + Q_P) = 0, \quad (*)$$

где n_T – количество растворителя, моль; c_T, c'_T – молярная теплоемкость растворителя (толуола) при началь-

ной и конечной температурах, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; n_M, n_M' – количество ВК до и после окончания процесса, соответственно, моль; c_M, c_M' – мольная теплоемкость ВК при начальной и конечной температурах, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T_H, T_K – начальная и конечная температура процесса, К; n_K, n_K' – количество ТХТ в начале и в конце процесса, моль; c_K, c_K' – мольная теплоемкость ТХТ при начальной и конечной температурах, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; g_p – масса реактора, кг; c_p, c_p' – теплоемкость материала корпуса реактора при начальной и конечной температурах, Дж·кг⁻¹·К⁻¹; Q_M – тепло, вносимое мешалкой, Дж; $\Delta H_{\text{п}}$ – тепловой эффект реакции полимеризации, Дж·моль⁻¹; ΔH_C – тепловой эффект сольватации катализатора, Дж·моль⁻¹; $Q_{\text{п}}$ – потери тепла в окружающую среду, Дж.

Регулированием числа оборотов мешалки добились равенства теплот Q_M и $Q_{\text{п}}$. Начальные и конечные температуры реакционной массы определяли экспериментально, проводя на установке полимеризацию ВК в выбранных условиях.

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

Для нахождения значений тепловых эффектов сольватации и дезактивации ТХТ, была проведена серия холостых опытов, в которых в чистый сухой растворитель добавляли сначала расчетное количество ТХТ, а затем расчетное количество дезактиватора ОП и фиксировали термометрические кривые. При отсутствии мономера после несложных преобразований из (*) получаем $\Delta H_{\text{п}} = \Delta Q / n_K$ до добавления ОП и $\Delta H_{\text{д}} = \Delta Q / n_{\text{д}}$ после, где $\Delta H_{\text{д}}$ – тепловой эффект дезактивации ТХТ, Дж·моль⁻¹; $n_{\text{д}}$ – количество дезактиватора, моль; $\Delta Q = Q_K - Q_H$, Дж; $Q_H = c_p n_p T_H + n_K c_K T_H + g_p c_p T_H + Q_M$, Дж; $Q_K = c_p n_p T_K + n_K c_K T_K + g_p c_p T_K + Q_{\text{п}}$, Дж.

Значения тепловых эффектов сольватации и дезактивации ТХТ были найдены графически (рис. 1 и 2) и составляют 275,1 и 65,6 кДж·моль⁻¹ соответственно.

При постоянной концентрации мономера из уравнения (*) можно найти $\Delta Q = \Delta H_C n_K - Q_{\text{МОН}}$. Аналогично, при постоянной концентрации катализатора имеем $\Delta Q = \Delta H_{\text{п}} n_M + Q_{\text{КАТ}}$, $Q_{\text{МОН}} = \Delta H_{\text{п}} n_M$, $Q_{\text{КАТ}} = \Delta H_C n_K$.

Экспериментальные кривые, отражающие данные зависимости приведены на рис. 3 и 4 соответственно. Таким образом, изучая зависимость суммарного теплового эффекта от концентраций катализатора и мономера, можно рассчитать тепловые эффекты реакции полимеризации ВК и эффекта сольватации катализатора [11]. Полученные значения приведены в таблице.

Несколько более низкое значение теплового эффекта сольватации ТХТ, полученное из экспериментальных данных, по сравнению с опытами без мономера (рис. 1) объясняется, вероятно, конкурирующей реакцией пересольватации ТХТ мономером.

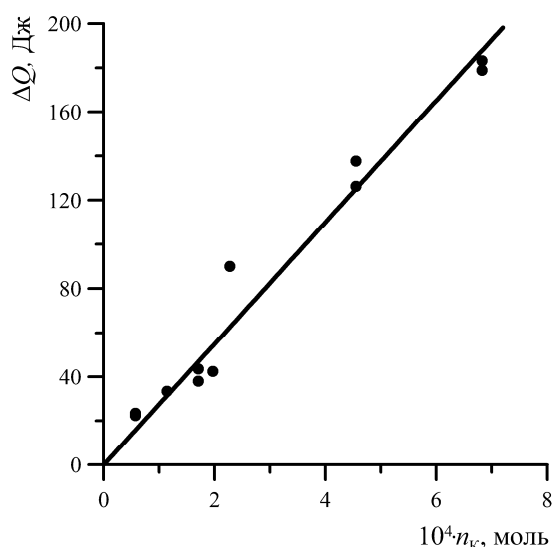


Рис. 1. Зависимость тепловыделения при сольватации инициатора растворителем от количества добавленного ТХТ (коэффициент корреляции 0,95)

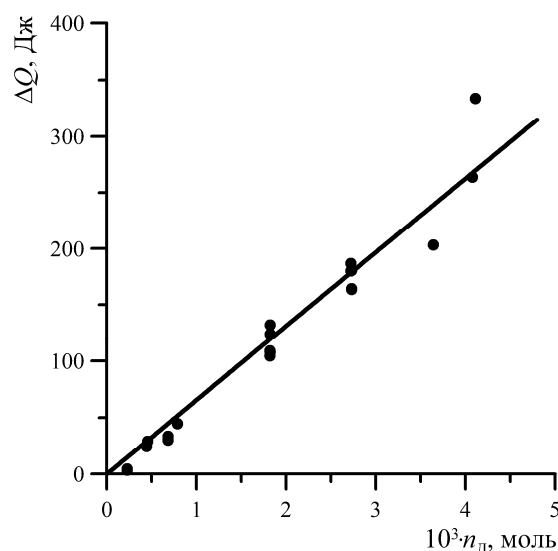


Рис. 2. Зависимость теплового эффекта реакции дезактивации инициатора от количества окиси пропилена (коэффициент корреляции 0,97)

На рис. 5 представлена аррениусовская зависимость константы скорости полимеризации k_p от величины обратной температуры $1/T$ (коэффициент корреляции 0,99). Из зависимости, представленной на рис. 5, определено эффективное значение энергии активации реакции полимеризации ВК под действием тетрахлорида титана, которое оказалась равной 25,4 кДж·моль⁻¹, что близко к ранее найденным значениям, характерным для катионной полимеризации ВК [12].

Таблица. Тепловые эффекты полимеризации и сольватации

Зависимость	$\Delta H_{\text{п}}$, кДж·моль ⁻¹	ΔH_C , кДж·моль ⁻¹
$\Delta Q - n_{\text{ТХТ}}$	77,7	264,1
$\Delta Q - n_{\text{ВК}}$	76,9	270,1
Среднее значение	77,3	267,1

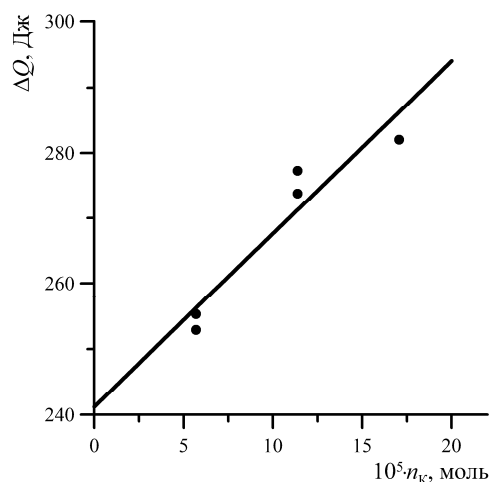


Рис. 3. Зависимость суммарной теплоты, выделившейся в реакторе от начальной концентрации катализатора (коэффициент корреляции 0,95)

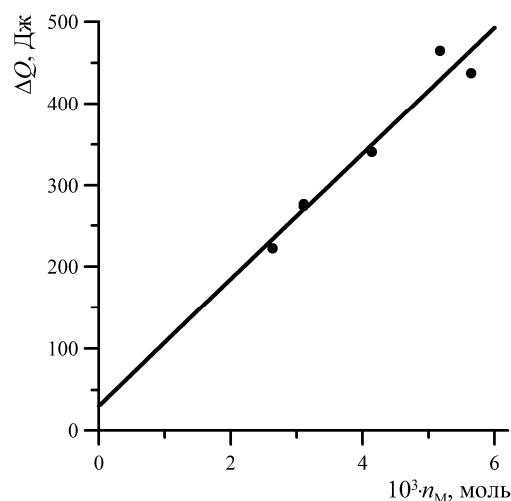


Рис. 4. Зависимость суммарной теплоты, выделившейся в реакторе в зависимости от начальной концентрации ВК (коэффициент корреляции 0,97)

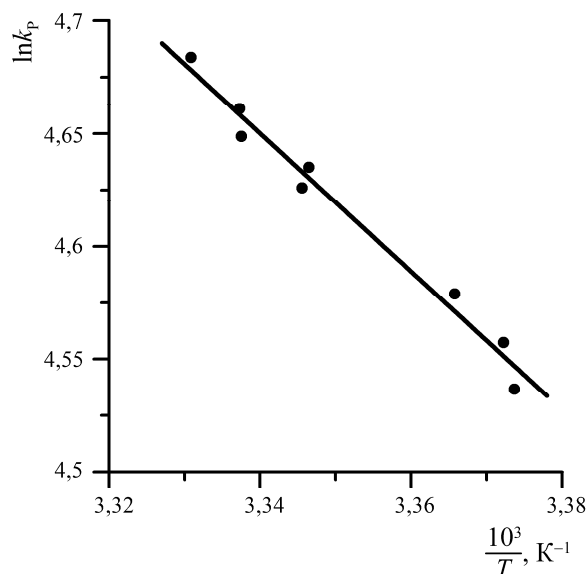


Рис. 5. Аррениусовская зависимость k_p от $1/T$ для полимеризации ВК под действием тетрахлорида титана

Выводы

Показано, что тепловыделение в процессе полимеризации 9-винилкарбазола определяется вкладом как минимум двух составляющих: непосредственно теплового эффекта полимеризации и тепла сольватации инициатора. Вклад второй составляющей превалирует в общем выделении тепла. В зависимостях теплового эффекта процесса, как от концентрации инициатора, так и от концентрации 9-винилкарбазола, наблюдается четко выраженная и прогнозируемая тенденция увеличения суммарного тепловыделения с ростом концентрации реагентов.

Найденная величина $\Delta H \approx 77,3$ кДж·моль⁻¹ близка к известным значениям, лежащим в диапазоне от 63,5 [13] до 92,5 кДж·моль⁻¹ [14] для этого мономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Sigwalt P., Moreau M. Carbocationic polymerization: Mechanisms and kinetics of propagation reactions // Progress Polym. Sci. – 2006. – V. 31. – № 1. – P. 44–120.
3. Катионная полимеризация / Под ред. П. Пleshа. – М.: Мир, 1966. – 584 с.
4. Rooney J.M. Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole by Triphenylmethyl Hexafluoroantimonate // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. – 1977. – № 56. – P. 47–56.
5. 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.
6. Ляпков А.А., Сутягин В.М. Закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием солей трифенил- // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 124–129.
7. 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.
8. 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.
9. 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.

10. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
11. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Никонова Н.А. Тепловые эффекты в процессе катионной полимеризации 9-винилкарбазола // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: Матер. XI Междунар. научно-практ. конф. – г. Кемерово, 22–25 апреля 2008. – Кемерово, 2008. – С. 165–167.
12. Сулягин В.М., Ляпков А.А., Ротарь О.В., Смышляева Е.А. Гетерогенная полимеризация 9-винилкарбазола // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: Матер. IX Междунар. научно-практ. конф. – г. Кемерово, 16–17 мая 2006. – Кемерово: Экспо-Сибирь, 2006. – С. 287–268.
13. Penwell R.C., Ganguly B.N., Smith T.W. Poly-N-Vinylcarbazole // J. Polymer Sci. Macromolec. Revs. – 1978. – V. 13. – P. 63–160.
14. Rodrigues M., Leon L.M. Cationic N-Vinylcarbazole Polymerization: The reaction Enthalpy // J. Polymer Sci.: Polymer Lett. Ed. – 1983. – V. 21. – № 11. – P. 881–883.

Поступила 14.10.2008 г.