

Рисунок 3. Текстура полученных УМС, обгар 40%

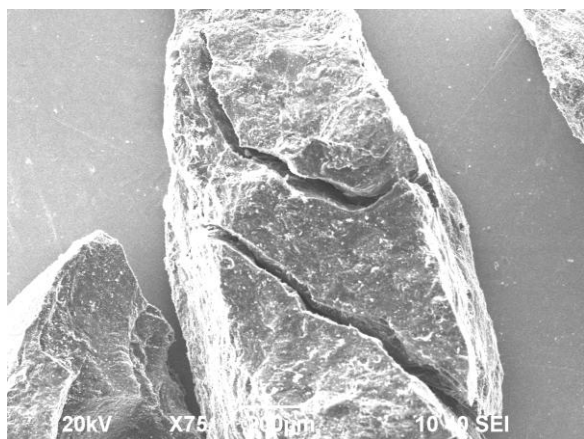


Рисунок 4. Текстура углеродных пористых материалов при обгаре 46%

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из антрацита синтезированы ультрамикроропористые углеродные молекулярные сита.

Молекулярно-ситовые свойства присущи образцам с обгаром около 36% - сорбция метанола в них за сутки почти максимальна.

Исследованы их сорбционные свойства, нанотекстурные и структурные характеристики, состав функциональных групп, элементный состав.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бервено А.В., Бервено В.П. // Ползуновский вестник 2008, С.84-87
2. Berveno A.V., Berveno V.P., Lyrshchikov S.Y., Kogodeev S.E. // CESEP'07: The 2nd Int. Conf. on Carbon for Energy Storage and Environment Protection. Book of Abstr., 2-6 Sept. 2007, Krakow (Poland). 2007
3. Бервено А.В., Бервено В.П. // Пятнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных, Кемерово, 26 марта - 2 апреля 2009

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов

Изучены закономерности катионной полимеризации и сополимеризации стирола под действием $TiCl_4$ в растворе толуола. Скорость полимеризации стирола в растворе толуола под действием тетрахлорида титана, а также сополимеризации его с инденом, подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, и только при почти полном исчерпании мономеров порядок реакции возрастает. Исследована сополимеризация стирола и индена в растворе толуола под действием тетрахлорида титана. Полученные значения констант сополимеризации свидетельствуют о том, что инден является более активным мономером в изучаемой сополимеризации, причем стирол в изучаемой системе не образует гомополимера.

ВВЕДЕНИЕ

Стирол-инденовая фракция, входящая в состав жидких продуктов пиролиза (ЖПП), является отходом нефтехимического произ-

водства и представляет собой источник дешевого сырья для получения полимерных материалов с рядом ценных свойств. Одним из путей использования жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с це-

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

лю получения нефтеполимерных смол, являющихся термопластичными полимерами с температурами размягчения от 60 до 150 °С. Нефтеполимерные смолы – дешевые и доступные полимеры, обладающие ценными свойствами: хорошей растворимостью в углеводородных растворителях, высокой кислото-щелочестойкостью, совместимостью с окисленными растительными маслами и алкидными олигомерами. Интерес к нефтеполимерным смолам обусловлен доступностью сырьевой базы и возможностью использования их в качестве заменителей природных продуктов [1, 2]. Стирол-инденовая фракция ЖПП содержит до 27 % стирола и до 20 % индена [1].

Получение данных о кинетике химических стадий процесса получения нефтеполимерных смол является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим процесса полимеризации. Наиболее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей полимеризации мономеров, составляющих основу жидких продуктов пиролиза и их влияние друг на друга в процессе сополимеризации. Целью исследования в данной работе стал процесс полимеризации стирола и его сополимеризации с инденом под действием тетрахлорида титана.

На скорость полимеризации производных стирола большое влияние оказывает наличие и положение заместителей в бензольном кольце [3]. Для *п*-замещенных стирола экспериментальные данные соответствуют ожидаемым. Брутто-скорость полимеризации растет параллельно активности, которую проявляют мономеры по отношению к одному и тому же акцептору.

Из литературы [4] известно, что инден легко вступает в реакцию сополимеризации с винильными и диеновыми мономерами. Так, например, константы сополимеризации индена с циклопентадиеном при сополимеризации последних в растворе 1,2-дихлорэтана под действием каталитической системы трифторуксусная кислота – ацетат кобальта составляют соответственно $r_1 = 0,29$ и $r_2 = 3,25$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики реакции полимеризации стирола и его сополимеризации с инденом применяли термометрический метод. Эксперимент проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом

100 мл [5]. В качестве чувствительного элемента датчика температуры использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку.

Стирол и инден очищали от стабилизатора промывкой раствором щелочи, сушили над хлористым кальцием и перегоняли при давлении ~6,6 кПа.

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [6].

Тетрахлорид титана 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 TiCl₄ проводили в боксе с инертной атмосферой.

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 5700.

Полимеризацию и сополимеризацию проводили в растворе толуола при исходных концентрациях TiCl₄, стирола и индена равных $(1,45...14,16) \cdot 10^{-3}$, 0,17...1,38 и 0,17...1,36 моль/л соответственно.

Определение молекулярно-массового распределения образцов сополимеров проводили как описано в работе [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стирол хорошо полимеризуется по катионному механизму под действием катализаторов такого типа [8–10]. Показано [10], что большое влияние на скорость полимеризации стирола под действием катионогенов оказывает используемый растворитель. Скорость полимеризации зависит от природы используемого растворителя и обычно увеличивается с увеличением диэлектрической постоянной среды. Так максимальная скорость полимеризации увеличивается в ряду растворителей циклогексан – толуол – нитробензол. Наличие в стирол-инденовой фракции достаточно большого количества ароматических производных, обусловило выбор толуола в качестве растворителя для изучения полимеризации и сополимеризации.

Процесс полимеризации стирола начинается с образования комплексного соединения тетрахлорида титана с 1...8 молекулами растворителя, образующими сольватную оболочку катализатора. Образование комплекса сопровождается значительным тепловым эффектом, что отражается на термометрической кривой резким скачком температуры в начальный момент полимеризации. Тетра-

хлорид титана имеет электронодефицитный центральный атом, взаимодействие которого с π -электронами непредельных или ароматических соединений приводит к возникновению слабого π -комплекса. Для образования активной частицы, способной инициировать полимеризацию стирола, обычно необходимо наличие другой способной к ионизации молекулы. Для того чтобы сам π -комплекс мог вызвать инициирование, нужно, чтобы он перегруппировался в изомерный карбокатион. Этому способствует мономер, который частично вытесняет толуол из сольватной оболочки $TiCl_4$.

Наличие большого выделения тепла при сольватации $TiCl_4$ затрудняет интерпретацию начальных участков кривых полимеризации стирола, однако исследования, проведенные при низких концентрациях $TiCl_4$, показали, что в системе происходит «медленное» инициирование, обусловленное равновесной стадией образования активных центров [11].

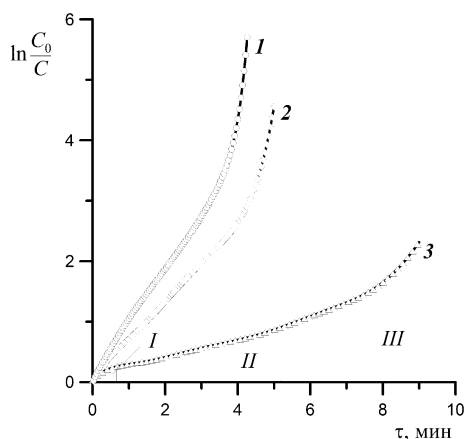


Рисунок 1. Полулогарифмические кривые полимеризации стирола (1,03 моль/л) в растворе толуола под действием $TiCl_4$:

1 – $10,09 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – $9,01 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
3 – $2,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л

На рисунке 1 приведены полулогарифмические кинетические кривые полимеризации стирола под действием $TiCl_4$ в растворе толуола. Полученные кривые представляют собой типичные зависимости для реакции первого порядка, а на самих кривых можно выделить три участка:

I – нелинейная область в которой проявляется тепловой эффект сольватации катализатора;

II – прямолинейный участок, соответствующий полимеризации стирола в условиях реакции псевдопервого порядка;

III – нелинейная область, в которой порядок по мономеру изменяется от нулевого до первого в связи с его исчерпанием.

Подробный кинетический анализ полимеризации стирола в толуоле под действием тетрахлорида титана приведен в [7].

Поскольку в реакциях сополимеризации реакционная способность растущих частиц зависит только от концевого звена, то после анализа термометрических кривых, мы предполагаем, что при сополимеризации стирола с инденом к растущей частице чаще присоединяются молекулы индена, а не стирола, что хорошо объясняет вид полученных термометрических кривых.

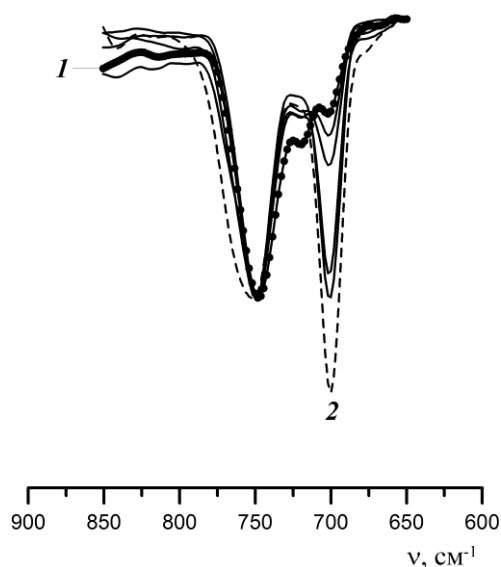


Рисунок 2. ИК-спектры полииндена (1), полистирола (2) и их сополимеров

Для расчета состава полученных сополимеров были проанализированы ИК-спектры полистирола, полииндена и их сополимеров (рисунок 2) в которых была выделена область, относимая к внеплоскостным деформационным колебаниям $-CH$ групп. Монозамещенные бензола (стирол) имеют две полосы поглощения в области длин волн 700 и 750 см^{-1} , а 1,2-дизамещенные бензола (инден) – одну полосу в области длин волн 750 см^{-1} [12]. Значит, по длине пика в ИК-спектрах сополимеров при 700 см^{-1} можно судить о содержании стирола в сополимерах. Расчет производили следующим образом. Определяли длины линий AB и CD (рисунок 3) и рассчитывали отношение высот пиков поглощения при 700 и 750 см^{-1} в полистироле, которое принимали за 1. Далее определяли отношение этих же пиков в полииндене, которое принимали за 0.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

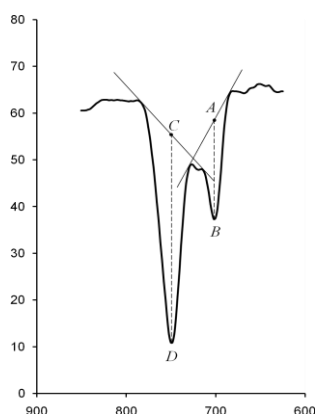


Рисунок 3. Построения для расчета соотношения высот пиков поглощения при 700 и 750 см⁻¹ для сополимера стирола с инденом

Определяли соотношение пиков при 700 и 750 см⁻¹ в сополимерах и рассчитывали состав этих сополимеров по следующей формуле:

$$m_{\text{СТ}} = \frac{\left(\frac{AB}{CD}\right)^{\text{СПЛ}} - \left(\frac{AB}{CD}\right)^{\text{ПИ}}}{\left(\frac{AB}{CD}\right)^{\text{ПС}} - \left(\frac{AB}{CD}\right)^{\text{ПИ}}}$$

Параллельно рассчитывали состав сополимеров по значениям наблюдаемых констант скорости сополимеризации, нормированным относительно величины наблюдаемой константы скорости гомополимеризации индена (таблица 1).

Таблица 1.

Состав сополимера по данным кинетического эксперимента и ИК-спектроскопии
($C_{\text{ТХТ}} = 19,83 \cdot 10^3$ моль/л)

Образец	$C_{\text{Инд}}^0$, моль/л	$C_{\text{Ст}}^0$, моль/л	$M_{\text{Инд}}$	По данным кинетического эксперимента		По данным ИК-спектроскопии	
				$k_{\text{Инд}}, \text{с}^{-1}$	$m_{\text{Инд}}$	AB/CD	$m_{\text{Инд}}$
ПС	0	1,38	0	—	—	1,564	0,000
СИ-7	0,17	1,21	0,123	0,108	0,054	0,283	0,051
СИ-5	0,34	1,03	0,247	0,722	0,363	0,364	0,325
СИ-9	0,51	0,86	0,372	1,112	0,559	—	—
СИ-3	0,68	0,69	0,497	1,468	0,738	0,489	0,718
СИ-6	0,85	0,52	0,622	1,640	0,824	1,075	0,802
СИ-8	1,02	0,34	0,747	1,786	0,898	1,483	0,874
СИ-10	1,19	0,17	0,873	1,892	0,951	—	—
ПИ	1,36	0,00	1,000	1,990	1,000	0,061	1,000

Кривая состава сополимера стирола с инденом приведена на рисунке 4.

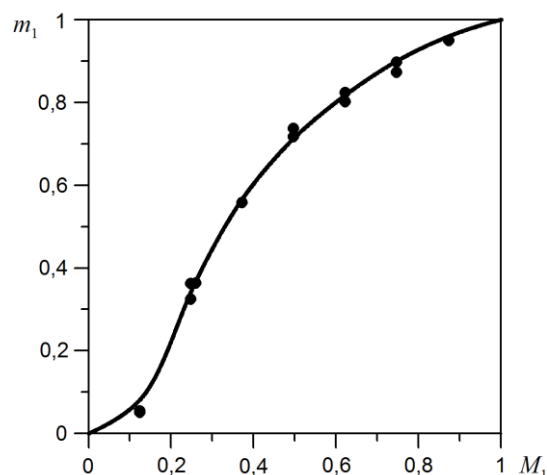


Рисунок 4. Кривая состава сополимера индена (M_1) и стирола

По кривой состава сополимера методами Файнемана-Росса, Келена-Тюдеша и Езриелева-Брохиной-Роскина рассчитали константы сополимеризации индена и стирола под действием TiCl_4 , значения которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

Расчетные значения констант сополимеризации индена (r_1) и стирола (r_2)

Метод определения	r_1	r_2	Коэффициент корреляции
Файнемана-Росса правый	2,3	0,5	0,998
Файнемана-Росса левый	2,7	0,7	0,873
Келена-Тюдеша	2,3	0,5	0,978
Езриелева-Брохиной-Роскина	2,3	0,5	0,999

Найденные значения констант свидетельствуют о том, что инден является более активным мономером в изучаемой сополимеризации ($r_1 > 1$), причем стирол в изучаемой системе не образует гомополимера ($r_2 < 1$).

Полученные сополимеры хорошо растворяются в толуоле, хлороформе, дихлорэтане, но не растворяются в спиртах, гексане, воде. Для доказательства образования сополимеров стирола с инденом использовали метод турбидиметрического титрования их растворов.

Кривые турбидиметрического титрования сополимеров стирола с инденом нормировали относительно самого низкомолекулярного образца сополимера, имеющего самое высокое значение объемной доли осадителя (СИ 3, $\gamma_{\text{НОРМ}} = 0,8$). Пересчитанные таким образом кривые турбидиметрического титрования можно сравнивать по параметру

$$\gamma_1 = \frac{\gamma_i}{\gamma_{\text{НОРМ}}}$$

, причем кривые, имеющие значе-

ния γ_1 близкие к нулю, относятся к полимерам с более высокой молекулярной массой. Соответственно кривые, имеющие значения γ_1 близкие к единице относятся к полимерам с более низкой молекулярной массой.

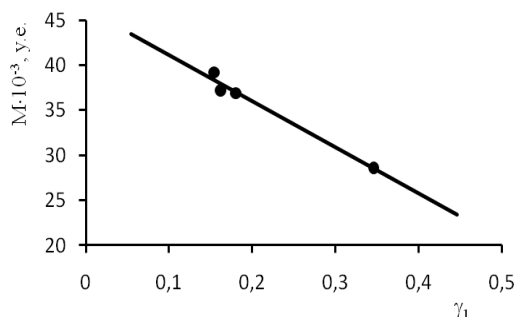


Рисунок 5. Зависимость молекулярной массы от относительной объемной доли осадителя при турбидиметрическом титровании образцов полистирола (по данным [7])

Построив зависимость молекулярной массы от относительной объемной доли осадителя γ_1 для образцов полистирола (рисунок 5), можно от шкалы относительной объемной доли осадителя перейти к шкале молекулярных масс. Это дало возможность рассчитать молекулярные массы сополимеров стирола с инденом (таблица 3).

Таблица 3

Результаты турбидиметрического титрования образцов сополимеров стирола с инденом

Образцы	$M_{ст}$	$m_{ст}$	γ_1	M , у. е.
СИ 8	0,144	0,34	0,73	8900
СИ 6	0,198	0,10	0,78	6600
СИ 3	0,282	0,25	0,85	2800
СИ 4	0,675	0,29	0,82	3300
СИ 7	0,949	0,18	0,66	12500

Значения молекулярной массы (таблица 3) экстремально зависят от состава сополимера стирола с инденом (рисунок 6), из которого видно, что минимальное значение молекулярной массы наблюдается при содержании звеньев стирола в сополимере $\sim 0,3$.

Та же самая зависимость наблюдается для молекулярной массы образцов сополимеров стирола с инденом (рисунок 7) от соотношения мономеров в исходной смеси. В этом случае минимальное значение молекулярной массы соответствует эквимолярному соотношению мономеров в исходной смеси.

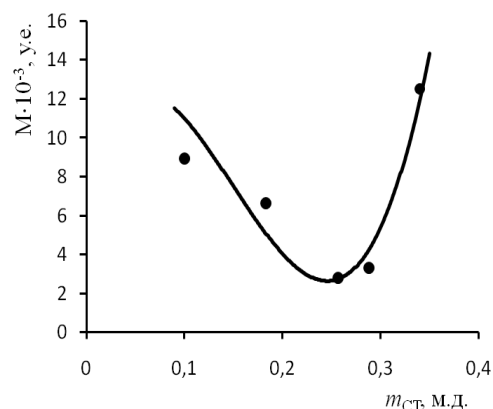


Рисунок 6. Зависимость величины молекулярной массы от состава сополимеров стирола с инденом

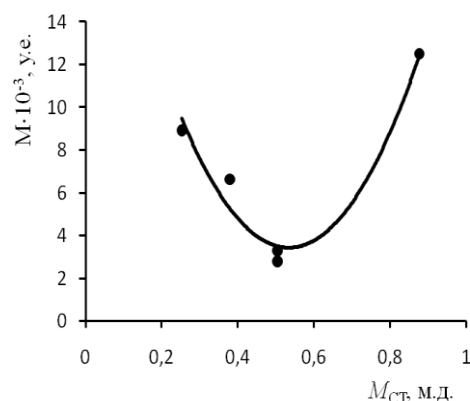


Рисунок 7 – Зависимость величины молекулярной массы от содержания стирола в исходной смеси мономеров

Полученные результаты соответствуют кривой состава сополимера стирола с инденом (рисунок 4) в которой при эквимолярной исходной смеси мономеров в структуре сополимера преобладают звенья индена.

ВЫВОДЫ

Найдено, что скорость полимеризации стирола в растворе толуола под действием тетрахлорида титана, а также сополимеризации его с инденом, подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, и только при почти полном исчерпании мономеров порядок реакции возрастает.

По данным ИК-спектроскопии и кинетических экспериментов построена кривая состава сополимера, а также рассчитаны константы сополимеризации индена и стирола под действием тетрахлорида титана различными методами.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Показано, что структура сополимеров стирола с инденом определяется более активным мономером – инденом. В частности это приводит к тому, что молекулярная масса образцов сополимеров с преобладающим содержанием индена снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с.
2. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б. Переработка жидких продуктов пиролиза. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
3. Holdcroft G.E., Plesch P.H. // *Macromol. Chem.* – 1984. – V. 185. – № 1. – P. 27–35.
4. Николаев А.Ф., Белгородская К.В., Бырдина Н.А. // *Высокомолекулярные соединения.* – 1979. – Т. А21. – № 2. – С. 108–112.
5. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сулягин В.М., Никонова Н.А. // *Известия Томского политехнического университета.* – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 59–65.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 584 с.
7. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шпилова Н.С. // *Известия Томского политехнического университета.* – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 100–105.
8. Mukhtar H.Md., Archana G. // *Macromol. Chem.* – 1976. – V. 177. – № 3. – P. 815–818.
9. Koichi H., Tatsuki K., Heimo Y. // *Polim. Bull.* – 1980. – V. 2. – № 1. – P. 15–19.
10. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. А. Дженкинса и А. Ледвиса. – М.: Мир, 1977. – 642 с.
11. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
12. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. – М.: Техносфера, 2007. – 368 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ОСАДКОВ ПЛАТИНА-ВИСМУТА С ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Т.С. Глызина, Н.А. Колпакова, Н.С. Шеховцова

Изучен процесс электроокисления бинарного электролитического осадка платина-висмут. Показано, что электролитический осадок содержит висмут и ряд интерметаллических соединений платина – висмут: Pt_2Bi_3 ; $PtBi$; $PtBi_2$. Вольтамперная кривая отражает процессы селективного растворения висмута из этих фазовых структур. Вольтамперные кривые электроокисления осадка платина – висмут представляют собой плохо разрешимые анодные пики. Поэтому для получения надежных результатов и анализа вольтамперных кривых был использован математический метод разделения перекрывающихся сигналов – метод деления сигналов.

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические процессы при электроосаждении и электроокислении сплавов представляют несомненный интерес, как с точки зрения фундаментальной науки, так и прикладных аспектов проблемы, связанных с использованием бинарных осадков для косвенного определения ряда металлов методом ИВ. Для ИВ-определения платины обычно используют электроконцентрирование ее в сплав со ртутью, свинцом или ме-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2009

дью. Известно, что характер вольтамперных кривых при электроокислении бинарного сплава зависит от фазовой структуры сплава, а также от того, как происходит электроокисление компонента из осадка селективно или равномерно [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью данной работы было исследовать процессы электроокисления электролитических осадков платина-висмут методом ин-