

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(127+64):543.422.4

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД НАБЛЮДЕНИЯ ЗА КИНЕТИКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА

Ляпков А. А., Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Кубиц З. Г.

Найдено, что оптическая плотность полосы поглощения валентных колебаний винильной связи в ИК-спектре 9-винилкарбазола, отнесенная к оптической плотности полосы колебаний связей $-C=C-$ карбазольного ядра, линейно зависит от мольной доли 9-винилкарбазола в смеси с поли-9-винилкарбазолом. Полученная зависимость использована для изучения кинетики полимеризации 9-винилкарбазола в растворе 1,2-дихлорэтана под действием дистилляционного хлорида.

При изучении кинетики полимеризации 9-винилкарбазола (ВК) под действием дистилляционного хлорида (ДЭХ) в растворе 1,2-дихлорэтана оказалось, что используемый ранее метод определения не вступившего в реакцию мономера, основанный на кислотном гидролизе ВК с последующим оксимированием количественно выделившегося при этом ацетальдегида [1], не пригоден для этих целей (табл. 1). В данной работе для определения конверсии ВК использовали ИК-спектроскопическое определение не вступившего в реакцию мономера [2].

В качестве аналитической выбрана полоса поглощения валентных колебаний винильной связи ВК при 1656 см^{-1} , исчезающая по мере расходования ВК. Методика основана на определении содержания ВК в смеси с поли-9-винилкарбазолом (ПВК) в растворе по отношению оптических плотностей полос поглощения винильной связи и связей $-C=C-$ карбазольного ядра (D_{1656}/D_{1610}). Калибровку проводили по двухкомпонентным смесям. Для анализа готовили 11 смесей состава от 1:0 до 0:1 через 0,1 моль. долей анализируемых веществ, составленных смешением растворов чистых ВК и ПВК в дихлорэтане с концентрацией 0,2 моль/дм³. Спектры смесей снимали на спектрофотометре «Specord IR-71» в области $1700-1500 \text{ см}^{-1}$. Расчет оптических плотностей двух полос (1656 см^{-1} — для винильной связи ВК и 1610 см^{-1} — для связей $-C=C-$ карбазольного ядра) D_{1656} и D_{1610} проводили по общей базовой линии, проведенной параллельно линии 100%-ного пропускания из точки 1550 см^{-1} . ИК-спектры исходных веществ (ВК и ПВК) в виде растворов в ДХ с концентрацией 0,2 моль/дм³ (толщина слоя 0,254 мм) приведены на рис. 1. На нем для наглядности спектр ПВК условно сдвинут на 5 см^{-1} вправо.

Графически (рис. 2) было показано, что экспериментальные точки отражают линейную зависимость (коэффициент корреляции $r=0,983$) между отношением оптических плотностей D_{1656}/D_{1610} и мольной долей ВК N_{VK} в растворе.

$$D_{1656}/D_{1610} = A + BN_{\text{VK}} \quad (1)$$

На основе регрессионного анализа, проведенного по плану, изложенному в работе [3], найдено, что дисперсия воспроизводимости S^2 (1) ординат измеряемой

Таблица 1

Результаты определения содержания ВК методом гидролитического оксимирования [1]

Образец, №	Добавка	ВК, %		Образец, №	Добавка	ВК, %	
		фактическое	найденное			фактическое	найденное
1	—	100	99,8	4	ПВК	60	59,6
2	—	100	100,1	5 *	—	100	121,7
3	ПВК	80	79,7	6 *	—	100	127,3

* Определение проводили для раствора ВК в дихлорэтане (концентрация 0,2 моль/дм³).

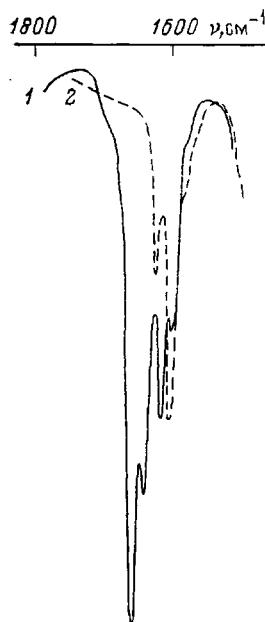


Рис. 1

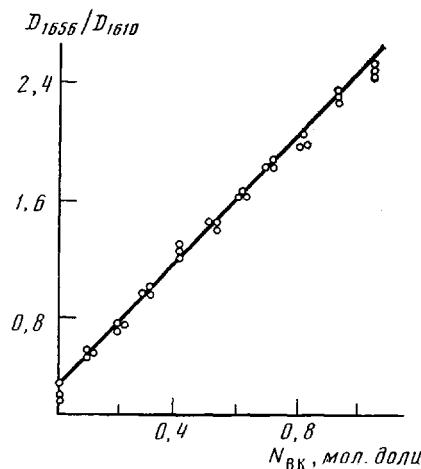


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры раствора ВК (1) и ПВК (2) в дихлорэтане. Толщина слоя 0,254 мм. $[ВК]=[ПВК]=0,2$ моль/дм³

Рис. 2. Зависимость отношения D_{1656}/D_{1610} от содержания ВК в смеси с ПВК для растворов (0,2 моль/дм³) в дихлорэтане

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ВК под действием ДЭАХ: 1 – по данным ИК-спектроскопии, 2 – по количеству выделившегося ПВК

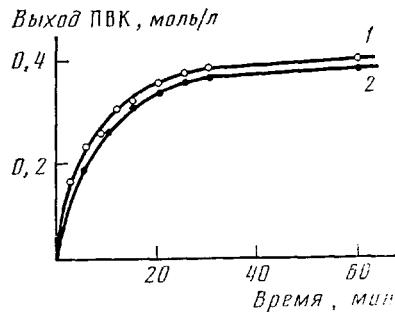


Рис. 3

функции D_{1656}/D_{1610} были однородны ($G_{\text{эксп}} < G_{\beta}$). Гипотезу линейности проверяли по критерию Фишера ($F_{\text{эксп}} < F_{\beta}$). Согласно данным табл. 2, гипотеза линейности может быть принята с 5%-ным уровнем значимости, и ее следует признать согласующейся с полученными экспериментальными данными.

Оценкой точности эксперимента положили сводную дисперсию [3]

$$S^2(Y) = \frac{S^2(1)f(1) + S^2(2)f(2)}{f(1) + f(2)}, \quad (2)$$

где $f(1)$ и $f(2)$ – степени свободы дисперсий воспроизводимости $S^2(1)$ и адекватности $S^2(2)$. Данные расчета параметров регрессионного уравнения (1) сведены в табл. 2.

Полимеризацию проводили в терmostатируемом реакторе в инертной атмосфере. Пробы, отобранные из реактора через определенные промежутки времени, помещали в бюксы с ингибитором – трибутиламином, взятым в количестве 1,5 моля на 1 моль инициатора, и подвергали ИК-анализу. Затем определяли отношение D_{1656}/D_{1610} и рассчитывали содержание ВК в мольных долях по уравнению

$$N_{\text{ВК}} = \{(D_{1656}/D_{1610}) - 0,365\}/2,140$$

Ошибку в определении $N_{\text{ВК}}$ находили для случая косвенно определяемой величины [3]

$$S^2(N_{\text{ВК}}) = \left| \frac{\partial N_{\text{ВК}}}{\partial Y} \right|^2_{Y=\bar{Y}}$$

Численное значение $S^2(N_{\text{ВК}})$ равно $2,35 \cdot 10^{-3}$.

На рис. 3 приведены кинетические кривые полимеризации ВК под действием ДЭАХ ($[ВК]_0=0,26$; $[ДЭАХ]_0=1,12 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; $T=20^\circ$), построенные по данным,

Таблица 2

Расчетные параметры регрессионного уравнения (1)

Параметр	Значение
Количество экспериментальных точек n	11
Количество параллельных определений в каждой точке m	3
Дисперсия воспроизводимости $S^2(1)$	$7,35 \cdot 10^{-4}$
Количество степеней свободы дисперсии воспроизводимости $f(1)$	22
Найденное значение критерия Кокрена $G_{\text{эксп}}$	0,24
Табличное значение критерия Кокрена G_b ($m-1=2$, $n=11$)	0,445
Дисперсия адекватности $S^2(2)$	$11,63 \cdot 10^{-4}$
Количество степеней свободы дисперсии адекватности $f(2)$	9
Найденное значение критерия Фишера $F_{\text{эксп}}$	1,583
Табличное значение критерия Фишера F_b ($f(2)=9$, $f(1)=22$)	2,321
B	$2,140 \pm 0,033$
A	$0,365 \pm 0,037$
$S^2(Y)$	$8,59 \cdot 10^{-4}$
$S^2(A)$	$10,67 \cdot 10^{-4}$
$S^2(B)$	$2,60 \cdot 10^{-4}$

полученным описываемым методом (кривая 1) и по количеству выделившегося ПВК (кривая 2). Как видно из рис. 2, оба метода приводят к идентичным результатам.

На основе предложенного метода возможно создание струевых систем для непрерывного наблюдения за кинетикой быстрых стадий реакций с участием ВК.

ЛИТЕРАТУРА

- Жеребцов И. П., Лопатинский В. П., Полтаракова Л. П. // Изв. Том. политех. ин-та. 1970. Т. 163. С. 3.
- Ляпков А. А., Кубиц З. Г. // Тез. докл. обл. научно-практ. конф. «Молодые химики Кузбасса – XXVII съезду КПСС». Кемерово, 1986. С. 14.
- Спиридонов В. Н., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М., 1970. 222 с.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
9.II.1987

**IR-SPECTROSCOPIC METHOD OF OBSERVATION OF KINETICS
OF POLYMERIZATION OF 9-VINYLCARBAZOL**

Lyapkov A. A., Sutyagin V. M., Lopatinskii V. P., Kubits Z. G.

Summary

The optical density of the absorption band of valent vibrations of the vinyl bond in IR-spectrum of 9-vinylcarbazol divided by the optical density of the band of $-C=C-$ bonds vibrations is shown to depend linearly on the molar fraction of 9-vinylcarbazol in its mixture with poly-9-vinylcarbazol. This dependence is used to study the kinetics of polymerization of 9-vinylcarbazol in 1,2-dichlorethane solution under the action of diethylaluminium chloride.