

**УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТОДОМ ОСТАНОВЛЕННОЙ СТРУИ С РЕГИСТРАЦИЕЙ
В ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

Новиков В. Т., Ляпков А. А., Кубиц В. В.

Описана установка для изучения кинетики реакций полимеризации в растворах методом остановленной струи с регистрацией поглощения в ИК-области спектра. Установка применена для изучения кинетики полимеризации 9-винилкарбазола в хлороформе под действием диэтилалюминийхлорида.

При изучении быстропротекающих стадий реакций обычные химические и физико-химические методы исследования кинетики не эффективны. Обычно для исследования кинетики этих стадий используют специальные струевые методы [1, 2], из которых метод остановленной струи (МОС) применяется наиболее часто ввиду простоты конструкции установок и возможности регистрации всей кинетической кривой. За изменением концентраций реагирующих веществ удобно следить оптическими методами, из которых наибольшее распространение получил метод УФ-спектроскопии [3].

Однако для эффективного использования УФ-спектроскопии необходимо, чтобы поглощение мономера в исследуемой области спектра не перекрывалось поглощением образующегося полимера. Это условие обычно трудно выполнить. Действительно, коротковолновый максимум поглощения винильной связи большинства мономеров, например, лежит в вакуумной области УФ-спектра. В области же 200–400 нм спектры мономера и полимера почти не различаются, что значительно ограничивает использование УФ-спектроскопии.

Ранее было показано [4], что использование ИК-спектроскопии позволяет осуществить надежный контроль за изменением концентрации мономера в ходе полимеризации, так как полоса валентных колебаний винильной связи мономера достаточно интенсивна и, как правило, не перекрывается полосами поглощения других групп. В литературе описана установка МОС с регистрацией в ИК-области спектра [5], выполненная из пержавеющей стали, компоненты которой могут оказывать значительное влияние на протекание различных химических реакций в растворах.

Описываемая в данной работе установка МОС сконструирована в виде приставки к спектрофотометру «Specord IR-71» производства ГДР. Монтаж установки возможен непосредственно в кюветном отделении спектрофотометра.

Ввиду использования в экспериментальных работах органических растворителей и агрессивных инициаторов (например, металлогорганических соединений) для изготовления деталей установки, соприкасающихся с рабочими растворами, применяли тefлон. По той же причине окна камеры наблюдения изготовлены из CaF₂.

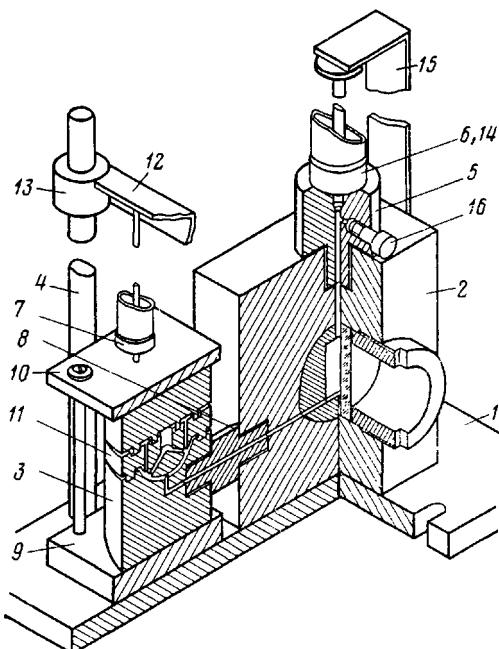
Общая компоновка струевого блока установки МОС приведена на рисунке. Он состоит из рамы-основания 1, на которой укреплены камера наблюдения 2, смесительный блок 3 и направляющие нажимного блока 4. Сверху на камере наблюдения крепится сливное устройство 5 и останавливающий блок 6. Подача реагентов осуществляется из шприцев 7. Смесительный блок и камера наблюдения соединены между собой переходником 8, имеющим сквозной канал диаметром 3 мм для подачи смеси реагентов в камеру наблюдения.

Камера наблюдения представляет собой канал прямоугольного сечения 2×6 мм высотой 25 мм, ограниченный с обеих сторон окнами из CaF₂. Вся площадь этого канала освещается монохроматором. Смесительный блок собран на основании 9 и стянут четырьмя шпильками между основанием и верхней плитой 10. В установке использован сферический смеситель Бергера 11 [6]. Для подачи реагентов в смесительный блок служат стеклянные шприцы 7 емкостью 5 мл. Уплотнения поршней представляют собой 15–20 ПЭ-колец, стянутых контрольной тefлоновой гайкой.

Нажимной блок состоит из двух направляющих 4, нажимной пластины 12 и двух втулок 13, жестко соединенных с нажимной пластиной. Останавливающий блок 6 представляет собой стандартный шприц 14 емкостью 10 мл, снабженный ограничителем 15 для резкой остановки потока. В конструкцию останавливающего блока входит сливное устройство 5, выполняющее одновременно роль переходника от камеры наблюдения к останавливающему шприцу. Сливное устройство изготовлено из титана. Сплав отработанной реакционной массы осуществляется отпиранием винта 16, имеющего уплотняющую прокладку из тefлона.

Запись кинетической кривой может осуществляться либо на потенциометре типа КСП, либо на самописце спектрофотометра, что позволяет работать в широком временному интервале. Запуск регистрирующей системы синхронизирован с подачей смеси реагентов в камеру наблюдения.

Работа на установке осуществляется в следующем порядке. В подающие шприцы закачиваются исходные растворы мономера и инициатора, шприцы термостатируются и подсоединяются к установке. При опускании нажимного блока реагенты выдавливаются из шприцев, проходят смеситель, камеру наблюдения и попадают в останавливающий блок. Когда поршень останавливающего шприца доходит до упора, происходит резкая остановка потока. Одновременно запускается регистрирующая система и происходит запись кинетической кривой.



Общая компоновка установки МОС: 1 – рама-основание, 2 – камера наблюдения, 3 – смеситель-блок, 4 – направляющие нажимного блока, 5 – сливное устройство, 6 – останавливающий блок, 7 – подающие шприцы, 8 – переходник, 9 – основание, 10 – верхняя плита, 11 – смеситель, 12 – нажимная пластина, 13 – втулка, 14 – останавливающий шприц, 15 – ограничитель, 16 – запорный винт

«Мертвое» время установки, т. е. время от начала смешения до начала регистрации, в данном случае определяется не струевым блоком, для которого оно равно 0,1 с, а быстродействием датчика ИК-излучения. Таким образом, фактическое «мертвое» время установки равно 2 с, причем, используя отечественные приборы серии ИК-спектрофотометры, это время можно уменьшить.

Запись кинетической кривой осуществляется в координатах светопоглощение – время. Поэтому первым этапом обработки получаемых кинетических кривых является перевод светопоглощения в оптическую плотность (с использованием вычислительного устройства ДЗ-28), пропорциональную концентрации мономера.

Работа установки проверена на примере исследования полимеризации 9-винилкарбазола в хлороформе под действием диэтилалюминийхлорида. Определена константа скорости распада катализитического комплекса, образующегося при взаимодействии мономера и инициатора, значение которой составляет $1,88 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хеммис Г. Методы исследования быстрых реакций. М., 1977. 716 с.
2. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. М., 1966. 309 с.
3. Шварц М. Анионная полимеризация. М., 1973. 670 с.
4. Ляпков А. А., Кубиц З. Г. // Тез. докл. обл. науч.-практ. конф. «Молодые химики Кузбасса – XXVII съезду КПСС». Кемерово, 1986. С. 14.
5. Бурейко С. Ф. // Молекулярная спектроскопия. Вып. 3. Л., 1975. С. 108.
6. Berger R. L., Balko B., Chapman H. F. // Rev. Sci. Instr. 1968. V. 39. № 4. P. 493.

Томский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
11.IV.1987

STOP-FLOW PLANT WITH REGISTRATION IN IR-REGION; DESIGNED TO STUDY THE KINETICS OF POLYMERIZATION

Novikov V.T., Lyapkov A.A., Kubits V.V.

Summary

The stop-flow plant with absorption registration in IR-region designed to study kinetics of polymerization in solution is described. This plant was used to study the kinetics of polymerization of 9-vinylcarbazol in chloroform solution under the action of diethylaluminum chloride.