

Влияние природы алкилирующего агента на процесс эфиризации ПВГ при 60° С

Реагент	ПВГ + 20%-ный водный раствор NaOH			Раствор ПВГ в пиридине + 20%-ный водный раствор NaOH		
	$k \cdot 10^{-4}$, сек ⁻¹	E_a , ккал/моль	ΔS^\ddagger , энтр, ед.	$k \cdot 10^{-4}$, сек ⁻¹	E_a , ккал/моль	ΔS^\ddagger , энтр, ед.
C ₂ H ₅ Br	9,1	10,94	-40,1	13,7	5,3	-56,0
CH ₃ —CHBr	7,9	14,2	-31,0	9,9	9,0	-45,8
CH ₃ (CH ₂) ₃ Br	9,4	4,5	-58,5	10,2	5,3	-56,2
CH ₂ =CH—CH ₂ Br	14,4	5,64	-45,2	23,1	10,8	-33,2
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	7,2	8,1	-48,8	15,3	6,3	-52,6

лось в следующих условиях: а) взаимодействием ПВГ, растворенного в 20 %-ном водном растворе NaOH, с алкил(арил)галогенидом в отсутствие пиридина; б) растворением ПВГ в пиридине с последующим введением эфиризующего агента и щелочи. При этих условиях реакция протекает гомогенно. Данные опытов приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, наибольшая скорость реакции наблюдается в случае протекания эфиризации в среде, содержащей пиридин и щелочь, причем значения k имеют тот же порядок, что и при получении эфиров сополимеров ВС и ВГ. Это позволяет сделать заключение о том, что в случае проведения реакции в гомогенных условиях реакционная способность ОН-групп, находящихся в α -положении, существенно не отличается от соответствующей активности ОН-групп в β -положении.

Выводы

1. Получены кинетические данные, характеризующие процесс образования простых эфиров полимеров, содержащих различное количество ОН-групп, находящихся в α -положении.
2. Показано, что при условии проведения процесса эфиризации в гомогенных условиях реакционная способность ОН-групп полимера, находящихся в α - и β -положениях, существенно не различается.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию 13 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волкова, О. М. Климова, Высокомолек. соед., Б11, 95, 1969.
2. Л. В. Кузьмина, О. М. Климова, Ж. прикл. химии, 41, 1625, 1968.
3. Л. В. Кузьмина, Т. В. Крейцер, О. М. Климова, Высокомолек. соед., Б11, 652, 1969.
4. О. М. Климова, Л. Е. Клубикова, Т. О. Блюменталь, И. Борова, Высокомолек. соед., 8, 1462, 1966.
5. F. Pregl, W. A. Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, Springer, Wien, 1949.
6. Т. В. Крейцер, М. В. Волькенштейн, Сб. «Спектроскопия полимеров», изд-во «Наукова Думка», 1967.

УДК 66.095.26:678.742

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОКИСНОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарева

Для процессов каталитической полимеризации эффективная энергия активации ($E_{эф}$), рассчитываемая по зависимости скорости полимеризации от температуры, обычно не совпадает с энергией активации стадии

роста (E_p). Это вызвано тем, что изменение температуры может приводить как к изменению константы скорости роста (k_p), так и к изменению концентрации центров роста (c_p). $E_{эф}$ совпадает с E_p только в случае, если число центров роста не зависит от температуры. При полимеризации олефинов на комплексных металлоорганических катализаторах это условие, как правило, не соблюдается [1—5] и $E_p \neq E_{эф}$ [1, 4, 5]. В данной работе приведены результаты определения E_p и $E_{эф}$ для полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе.

Реагенты и методика. Использовали катализатор с содержанием хрома 2,5%. Носителем служил силикагель, имеющий поверхность $400 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор $1,0 \text{ см}^3/\text{г}$. После нанесения хромового ангидрида на SiO_2 катализатор прокаливали на воздухе при 400° и активировали в вакууме ($1 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$) при 400° в течение 3 час. После активации катализатор содержал не менее 90% хрома в шестивалентном состоянии. Методика проведения полимеризации и характеристика реагентов описаны ранее [6, 7]. Концентрацию мономера в растворителе при различных температурах проведения процесса поддерживали постоянной ($\sim 0,95 \text{ моль/л}$) в соответствии с данными о растворимости этилена в бензине [8]. Число центров роста и константу скорости роста определяли методом обрыва полимеризации радиоактивным метанолом $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{OH}$ [7]. Измерение средней степени окисления хрома в процессе полимеризации проводили иодометрическим методом [9] (водно-спиртовой раствор иодистого калия заливали непосредственно в реактор в условиях, исключающих контакт реакционной смеси с воздухом); полимеризацию в этом случае проводили в отсутствие растворителя.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кинетические кривые одной из серий опытов, проведенных при различных температурах. Кривые 1 и 2 соответствуют опытам, проведенным при постоянной температуре; кривая 3 получена в опыте, в котором после достижения стационарного значения скорости полимеризации температуру процесса понижали, поддерживая в то же время концентрацию мономера постоянной. По по-

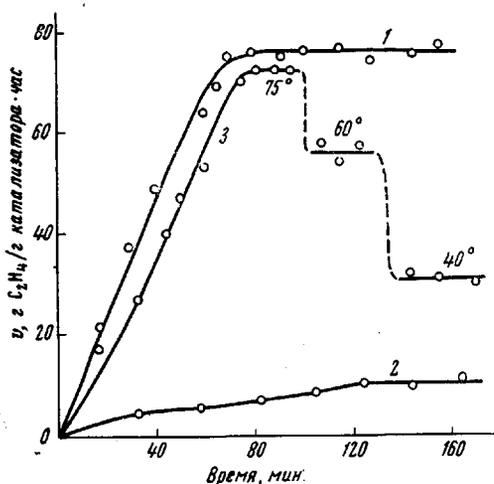


Рис. 1. Кинетические кривые опытов при различных температурах полимеризации:

1 — 75° , 2 — 40° , 3 — опыт с понижением температуры после достижения стационарной скорости

Результаты определения степени окисления хрома в процессе полимеризации (Условия опытов: давление этилена 15 ат, растворитель отсутствует)

Продолжительность реакции, мин.	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Степень окисления хрома после реакции	Продолжительность реакции, мин.	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Степень окисления хрома после реакции
0	—	5,7 *	60	75	3,44
10	75	3,53	90	75	3,37
20	75	3,46	90	40	3,70

* До реакции.

лученным при различных температурах значениям константы скорости роста и стационарной скорости полимеризации ($v_{ст}$) построены аррениусовские зависимости (рис. 2). Эффективная энергия активации, рассчи-

танная по зависимости $v_{ст}$ от температуры, равна 10 ± 1 ккал/моль (кривая 1), а энергия активации реакции роста, рассчитанная по зависимости k_p от температуры, равна $4,2 \pm 0,5$ ккал/моль (кривая 2); предэкспоненциальный множитель равен $1 \cdot 10^9$ л/моль·час.

Различие между $E_{эф}$ и E_p вызвано тем, что с повышением температуры концентрация центров роста в катализаторе возрастает (рис. 3). Увеличение c_p с температурой может быть обусловлено тем, что необходимой стадией процесса инициирования при полимеризации на окиснохромовом катализаторе является восстановление хрома при контакте с реакционной средой [10, 11]. Экспериментальные данные (см. таблицу) показывают, что в ходе полимеризации степень окисления хрома уменьшается, достигая стационарного значе-

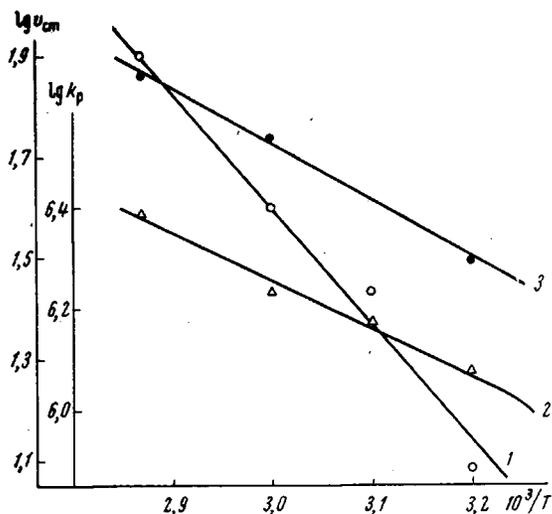


Рис. 2. Аррениусовские зависимости константы скорости роста и стационарной скорости полимеризации:

1 — зависимость $v_{ст}$ от температуры для опытов, проводимых при постоянных температурах; 2 — зависимость k_p от температуры; 3 — зависимость $v_{ст}$ от температуры для опытов с понижением температуры после достижения стационарной скорости полимеризации

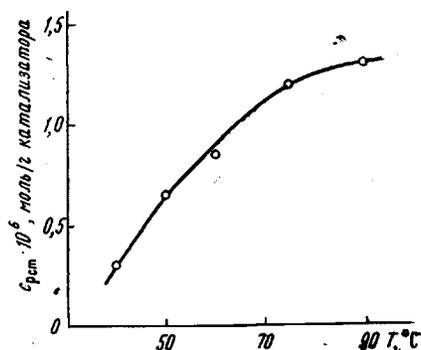


Рис. 3. Зависимость стационарной концентрации центров роста от температуры полимеризации

ния; с повышением температуры процесса глубина восстановления хрома в стационарном состоянии катализатора возрастает.

Энергия активации, рассчитанная по значениям $v_{ст}$, найденным при понижении температуры в одном опыте (см. рис. 1, кривая 2), равна $4,6 \pm 0,5$ ккал/моль. Эта величина резко отличается от $E_{эф}$ и удовлетворительно совпадает с E_p . Следовательно, при понижении температуры в одном опыте после установления стационарной активности число центров роста на один грамм катализатора не изменяется. Это указывает на то, что процесс образования центров роста на окиснохромовом катализаторе имеет необратимый характер.

В заключение авторы приносят благодарность Э. Г. Голубовской за помощь в проведении эксперимента.

Выводы

1. Определена энергия активации реакции роста (E_p) цепи при полимеризации этилена на окиснохромовом катализаторе. Показано, что величина E_p значительно ниже эффективной энергии активации.
2. Найдено, что стационарное число центров роста увеличивается с повышением температуры реакции.

Институт катализа СО АН СССР

Поступила в редакцию
16 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. C. F. Feldman, E. Perry, J. Polymer Sci., 46, 217, 1960.
2. I. C. W. Chien, J. Polymer Sci., A1, 425, 1963.
3. G. Natta, I. Pasquon, Advances Catal. and Related Subjects, 11, 1, 1959.
4. Л. М. Лановская, Н. В. Маклецова, А. Я. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 747, 1965.
5. G. Natta, A. Zambelly, I. Pasquon, G. M. Chiongo, Chim. Ind. (Milan), 48, 1298, 1966.
6. Ю. И. Ермаков, Л. П. Иванов, Кинетика и катализ, 6, 889, 1965.
7. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, IV Международный конгресс по катализу, Москва, 1968.
8. В. В. Гуревич, М. А. Далини др., Азерб. хим. ж., 1964, № 4, 69.
9. A. Matsumoto, H. Tanaka, N. Goto, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 45, 1965.
10. Ю. И. Ермаков, Е. Г. Кушнарёва, В. А. Захаров, IV Международный конгресс по катализу, Москва, 1968.
11. Ю. И. Ермаков, Л. П. Иванов, Л. Я. Альт, А. И. Гельбштейн, В. Ф. Ануфриенко, Кинетика и катализ, 9, 352, 1968.

УДК 66.095.26:678.746-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ОКРАШЕННЫМИ МОНОМЕРАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ НА ОСНОВЕ АМИНОСТИРОЛОВ

А. М. Шур, А. П. Доя

Ранее [1] мы опубликовали результаты исследования сополимеризации стирола с рядом окрашенных мономеров [2], полученных на основе *n*- и *m*-аминостиролов. В настоящем сообщении приведены данные по сополимеризации метилметакрилата (ММА) с теми же мономерными кра-

Таблица 1

Состав окрашенных сополимеров ММА *

Краситель	Температура полимеризации			
	70 ± 0,02°		80 ± 0,02°	
	мол. вес сополимера **. · 10 ⁻³	средняя молекулярная доля красителя в молекуле сополимера	мол. вес сополимера **. · 10 ⁻³	средняя молекулярная доля красителя в молекуле сополимера
I	87,1	0,197	80,7	0,081
II	96,6	0,263	89,5	0,148
III	88,0	0,195	81,1	0,084
IV	97,2	0,271	89,3	0,150
V	86,3	0,196	80,3	0,084
VI	96,9	0,268	89,8	0,152
VII	95,4	0,034	90,1	0,018
VIII	104,2	0,068	97,2	0,029
IX	78,5	0,149	69,7	0,101
X	79,8	0,168	73,0	0,124
XI	96,5	0,232	88,0	0,172
XII	99,0	0,259	90,5	0,210
XIII	88,8	0,221	61,9	0,058
XIV	95,9	0,255	64,0	0,138
XV	89,8	0,231	62,3	0,105
XVI	97,0	0,261	67,7	0,159
Без красителя	89,2	—	80,4	—

* Концентрация красителей в исходной смеси 0,03 мол. %.

** Молекулярный вес сополимеров определяли вискозиметрически по значениям *K* и *α* для ПММА при 25 ± 0,01° в ацетоне (*K* = 7,5 · 10⁻³, *α* = 0,70).

сителями (МК) [2]: 1-*n*-винилбензолазо-2-азотолом А (I) 1-*m*-винилбензолазо-2-азотолом А (II), 1-*n*-винилбензолазо-2-азотолом ПТ (III), 1-*m*-винилбензолазо-2-азотолом ПТ (IV), 1-*n*-винилбензолазо-2-азотолом ПА (V),