

**ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ РЯДА СОПОЛИМЕРОВ
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ**

И. Б. Рабинович, М. С. Шейман, В. Д. Селиванов

В литературе имеются данные о теплотах сгорания только для нескольких сополимеров выборочного состава [1, 2]. Однако эта величина важна, так как по теплоте сгорания сополимера и исходных сомономеров можно вычислить теплоту сополимеризации. В связи с этим мы определяли теплоты сгорания сополимеров акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА), метилметакрилатом (ММА) и стиролом (Ст), а также винилхлорида (ВХ) с винилацетатом (ВА) и МА в зависимости от состава.

Синтез сополимеров проводили эмульсионной полимеризацией из мономеров, тщательно очищенных по соответствующим методикам и фракционированных при пониженном давлении. Отобранные фракции мономеров имели плотность ($\text{г}/\text{см}^3$): АН — 0,8060, МА — 0,9543, ММА — 0,9562, ВА — 0,9325, Ст — 0,9060; показатель преломления: 1,3914; 1,4010; 1,4160; 1,3956; 1,5471 соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [3, 4]. Полученные сополимеры освобождали от остатков мономеров и воды длительным вакуумированием при температурах ниже температуры их стеклования; состав сополимеров, содержащих АН, контролировали по нитрильному азоту методом Кельдаля, а сополимеров с ВХ — по хлору.

Большая часть изученных сополимеров и гомополимеров представляла собой тонкодисперсные порошки, которые легко прессовались в таблетки для сжигания. Полиметилакрилат (ПМА), поливинилацетат (ПВА) и некоторые их сополимеры, находящиеся при температуре опытов (25°) в высокоэластическом состоянии и поэтому не прессующиеся, сжигали в полиэтиленовых ампулах (пакетах) во избежание разбрызгивания. Теплота сгорания полиэтилена (ΔU_c) была определена в предварительных опытах и равна $-11090 \pm 5 \text{ кал}/\text{г}$.

Определение теплот сгорания проводили в водяном калориметре с изотермической оболочкой. Использовали калориметрическую самоуплотняющуюся бомбу перевернутого типа объемом 280 см^3 . Температуру калориметра определяли платиновым термометром сопротивления с точностью $\pm 0,0004^\circ$. Бомбу заполняли кислородом, очищенным от горючих примесей, до давления $30 \pm 1 \text{ atm}$. Начальная температура опыта была $25,00 \pm 0,05^\circ$. В оболочке калориметра поддерживали температуру $27,00 \pm 0,02^\circ$. Таблетки (ампулы) помещали в тонкостенный платиновый тигель. Для зажигания использовали хлопчатобумажную нить ($\Delta U_c = -4010 \text{ кал}/\text{г}$), воспламенявшуюся от платиновой проволоки, накаленной электрическим током. Время пропускания тока задавали электронным реле, оно было всегда одинаковым. Полноту сгорания определяли по содержанию CO_2 в газообразных продуктах сгорания. Подъем температуры в опыте составлял $2,5-2,6^\circ$.

Тепловое значение калориметра было определено по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U_c^\circ = -6324 \text{ кал}/\text{г}$ при взвешивании на воздухе ($1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ дж}$)) и составляло $2578,5 \pm 0,4 \text{ кал}/\text{град}$.

При сжигании хлорсодержащих объектов использовали бомбу, футерованную tantalом. Держатель тигля был изготовлен из tantalа. Для полного превращения хлора в хлористый водород в бомбу добавляли раствор солянокислого гидразина (им смачивали стеклоткань, покрывающую внутреннюю поверхность бомбы). Некоторые хлорсодержащие соединения сжигали совместно с таблеткой бензойной кислоты для обеспечения полноты сгорания. Отсутствие молекулярного хлора в бомбе после опыта проверяли

пропусканием продуктов сгорания через водный раствор иодистого калия с крахмалом. Методику анализа конечных продуктов окисления солянокислого гидразина и расчет теплоты сгорания проводили аналогично описанным в [5, 6]. Надежность приведенной методики сжигания хлорсодержащих образцов подтверждается совпадением полученной нами теплоты сгорания поливинилхлорида $\Delta H_c^\circ = -4373 \pm 3$ ккал/г с найденной авторами [7] $\Delta H_c^\circ = -4374,9 \pm 1,7$ ккал/г.

При вычислении теплоты сгорания вводили поправки на теплообмен (по формуле Ренью — Пфаундлера), на теплоту сгорания вспомогательных веществ, на теплоту образования азотной кислоты и окисления солянокислого гидразина. Все теплоты сгорания приведены к стандартным условиям (25° ; $p = 1$ атм). Для каждого образца сополимера проведено 14–18 сжиганий и рассчитан средний результат его теплоты сгорания. Расчет ΔH_c° вели на молекулярный вес повторяющейся группы сополимера $M_c = xM_A + (1 - x)M_B$, где M_A и M_B — молекулярные веса мономеров, x — мольное содержание звеньев A в сополимере.

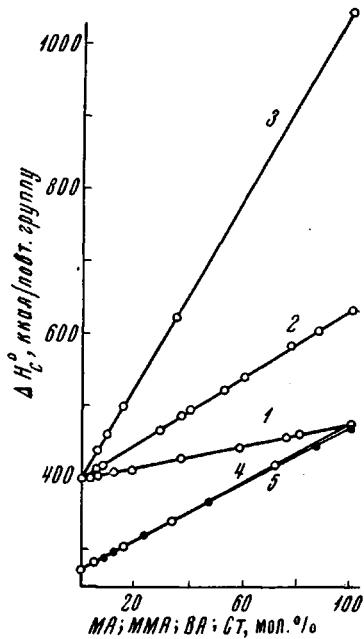
Теплоту сополимеризации находили по теплоте сгорания сополимера и теплоте сгорания смеси мономеров соответствующего состава, рассчитанной как аддитивная величина по теплотам сгорания чистых мономеров. Необходимые для этого теплоты сгорания АН, ММА, Ст и ВХ взяты из литературы и составляют соответственно $-420,5 \pm 0,4$ [8], $-650,8 \pm 0,4$ [2], $-1050,6 \pm 0,14$ [9] и $-299,8 \pm 0,5$ ккал/моль [7] (расчетная величина). Теплоты сгорания МА и ВА определены нами по описанной выше методике, причем эти вещества — жидкости при температуре опыта, сжигали в тонкостенных стеклянных ампулах. ΔH_c° МА = $-495,2 \pm 0,4$; ВА = $-495,4 \pm 0,2$ ккал/моль.

Как видно из рисунка, для всех изученных сополимеров теплоты сгорания с точностью их определения линейно зависят от состава и аддитив-

ны относительно теплот сгорания гомополимеров (табл. 1).

Это, очевидно, связано, с тем, что в виниловых сополимерах суммарная энергия химических связей аддитивна относительно такой энергии соответствующих гомополимеров и состава сополимера. Энергия же межцепного взаимодействия, хотя и не аддитивна в указанном отношении, особенно в областях малых концентраций одного вида звеньев, но соответствую-

щее отклонение, по-видимому, находится в пределах ошибки определения теплоты сгорания сополимера ($<0,4$ ккал/попт. групп). Вполне возможно, что в случаях наличия в мономерах и сополимерах водородных связей отклонение энергии межцепного взаимодействия от аддитивности должно быть заметным [2].



Зависимость теплоты сгорания сополимеров АН — МА (1), АН — MMA (2), АН — Ст (3), ВХ — МА (4) и ВХ — ВА (5) от состава

Таблица 1

Теплоты сгорания полимеров

Полимер	M	$-\Delta H_c^\circ$, ккал/моль
МА	86,09	$476,3 \pm 0,4$
ММА	100,12	$637,7 \pm 0,4$ [2]
Ст	104,15	$1033,9 \pm 0,14$ [1]
ВА	86,09	$474,0 \pm 0,2$
ВХ	62,49	$273,8 \pm 0,3$

Таблица 2

Теплоты сополимеризации АН с МА, ММА и Ст и ВХ с ВА и МА

АН — МА		АН — ММА		АН — Ст		ВХ — ВА		ВХ — МА	
МА, моль. %	$-\Delta H_c^\circ$, ккал/моль	MMA, моль. %	$-\Delta H_c^\circ$, ккал/погр. групп	Ст, моль. %	$-\Delta H_c^\circ$, ккал/погр. групп	ВА, моль. %	$-\Delta H_c^\circ$, ккал/погр. групп	МА, моль. %	$-\Delta H_c^\circ$, ккал/погр. групп
0	21,2 ± 0,8	0	24,2 ± 0,8	0	24,2 ± 0,8	0	26,0 ± 0,8	0	26,0 ± 0,8
2,8	21,2 ± 0,8	5,6	21,5 ± 0,8	6,2	24,2 ± 0,8	9,1	25,6 ± 0,9	5,2	25,7 ± 0,8
6,4	21,2 ± 0,8	8,0	21,0 ± 0,8	9,8	20,9 ± 0,7	12,3	25,4 ± 0,9	16,2	24,0 ± 0,9
12,6	21,2 ± 0,7	29,4	20,0 ± 0,8	15,5	20,4 ± 0,6	23,8	25,2 ± 0,8	33,9	23,9 ± 0,9
19,1	21,0 ± 0,8	37,3	17,5 ± 0,8	35,0	20,0 ± 0,6	47,3	23,9 ± 0,8	71,7	20,7 ± 0,8
37,2	20,8 ± 0,9	40,3	17,7 ± 0,8	100	16,7 ± 0,25	86,9	22,5 ± 0,7	100	18,9 ± 0,8
58,6	20,1 ± 0,9	53,0	16,6 ± 0,7						
76,4	19,3 ± 1,0	60,5	15,4 ± 0,7						
80,5	19,5 ± 1,0	77,4	14,0 ± 0,8						
100	18,9 ± 0,8	87,6	13,5 ± 0,8						
		100	13,4 ± 0,8						

Таблица 3

Определение состава сополимеров по теплотам сгорания

Сополи- меры с АН	Акрилонитрил, мол. %		Сополи- меры с АН	Акрилонитрил, мол. %	
	по данным химического анализа	по теплотам сгорания		по данным химического анализа	по теплотам сгорания
MMA	12,0	12,0	Ст	63,0	63,5
MMA	21,5	20,0	МА	71,1	71,5

Теплоты сополимеризации во всех системах, так же как и теплоты сгорания, аддитивны относительно теплот полимеризации гомополимеров и состава сополимера (табл. 2). В работах [10, 11] определены теплоты сополимеризации шести систем виниловых сомономеров (в том числе АН—ММА и АН—Ст) непосредственно в реакции методом сравнения скорости подъема температуры со скоростью сополимеризации и показано, что зависимость ΔH_c° от состава получающихся сополимеров весьма близка к прямолинейной. Судя по приведенным в этих работах данным, отклонение ΔH_c° от аддитивной прямой не превышает 0,4—0,8 ккал/попт. групп. Это отличие от наших полностью аддитивных результатов вызвано, очевидно, различием в методах определения теплоты сополимеризации. В частности, наши данные относятся к процессу жидкые сомономеры → твердый аморфный сополимер, а данные [10, 11] — к процессу раствор сомономеров → раствор сополимера в реакционной смеси. Авторы [10, 11] также считают, что в изученных ими системах выполняется правило аддитивности. Аддитивность теплот сгорания и теплот сополимеризации от состава сополимера была найдена авторами [1] для системы бутадиен — стирол.

Из результатов данной работы следует, что определение ΔH_c° сополимеров может быть рекомендовано как простой и точный метод определения их состава. Однако этот метод может быть использован в случаях, когда есть уверенность, что в сополимере нет значительных примесей гомополимеров. Кроме того, точность определения состава сополимера по теплоте сгорания будет зависеть от различия ΔH_c° соответствующих гомополимеров.

Для проверки этой методики был определен состав ряда сополимеров акрилонитрила по теплотам сгорания и результаты сравнены с данными химического анализа. Как видно из табл. 3, оба метода дают близкие результаты.

Выводы

1. Определены теплоты сгорания статистических сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом, метилметакрилатом и стиролом и винилхлорида с винилацетатом и метилакрилатом.

2. Показано, что во всех изученных случаях теплота сгорания сополимера аддитивна относительно его состава и теплот сгорания гомополимеров. Теплота сополимеризации аддитивна относительно теплот полимеризации соответствующих мономеров и состава получающегося сополимера.

3. Определение теплот сгорания статистических бинарных сополимеров может быть использовано как метод определения их состава в случаях отсутствия примесей и наличия данных о теплотах сгорания последних.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
30 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Nelson, R. S. Jessup, D. E. Roberts, J. Res. Nat. Bur. Standards, **48**, 275, 1952.
2. О. И. Павлинов, Диссертация, 1967.
3. П. Вацлик, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.
4. Мономеры, т. 1, 2, под ред. В. В. Коршака, Изд-во иностр. лит., 1951.
5. W. H. Habbart, Z. W. Knowlton, H. M. Haaffman, J. Phys. Chem., **58**, 396, 1954.
6. R. A. Penneman, L. E. Aurich, Ann. chimie, **20**, 1058, 1948.
7. G. F. Sinke, D. R. Stull, J. Phys. Chem., **62**, 397, 1958.
8. H. S. Davies, O. F. Wiedeman, Industr. and Engng Chem., **37**, 482, 1945.
9. D. R. Roberts, W. W. Walton, R. S. Jessup, J. Res. Nat. Bur. Standards, **38**, 627, 1947.
10. M. Suzuki, H. Miyama, S. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 57, 60, 1962.
11. M. Suzuki, H. Miyama, S. Fujimoto, J. Polymer Sci., **31**, 212, 1958.

УДК 547.1'13:543.422.27:537.314

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ И $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ МЕТОДАМИ ЭПР И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

**О. К. Харитонова, Р. Е. Прокофьева, В. Л. Максимов,
А. В. Стадеев, В. М. Заплетняк, Б. И. Сажин**

Гомогенная катализитическая система $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ обладает высокой активностью при полимеризации этилена [1], которая значительно превосходит активность промышленной гетерогенной системы TiCl_4 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$. Активность системы $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, однако, быстро уменьшается со временем, особенно при повышенных температурах. Такая потеря активности характерна и для ряда других гомогенных катализитических систем на основе соединений ванадия [2, 3]. Механизм образования катализически активных центров в системе $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, строение этих центров и причины потери активности не установлены. Для решения этих вопросов необходимо прежде всего выяснение природы реакций, протекающих между компонентами катализитической системы и приводящих к образованию и гибели активных центров полимеризации.

Проведенное в ряде работ [3—6] изучение реакций между компонентами катализитических систем на основе алюминийалкилов и таких соединений ванадия, как VCl_4 , VOCl_3 , $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, показало, что во всех этих системах имеет место комплексообразование и восстановление ванадия. Валентность ванадия в катализически активном комплексе окончательно не установлена. Ранее предполагалось, что активным является комплекс двухвалентного ванадия [4, 5]. Натта с сотр. [3] на основании ЭПР-измерений пришел к выводу, что активным является соединение трехвалентного ванадия типа VCl_2R , а потеря активности катализитических систем на основе соединений ванадия обусловлена термическим распадом активного комплекса с образованием неактивного соединения двухвалентного ванадия VCl_2 . О трехвалентном состоянии ванадия в активном комплексе говорят также данные Леера [6]. В приведенной этим автором схеме образования активных центров для системы VCl_4 — AlR_2Cl активному комплексу предшествует не соединение четырехвалентного ванадия, как предполагалось ранее, а трехвалентный комплекс, неактивный в полимеризации.

Цель настоящей работы — изучение реакции между компонентами катализитической системы $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и определение валентного состояния ванадия в активном комплексе методами ЭПР и электропроводности, так как изменение валентного состояния ванадия приводит к изменению его спектра ЭПР [7], а комплексообразование сопровождается изменением электропроводности системы [8].