

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА
И ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
НА РОДИЙ-ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

**C. P. Рафикова, Ш. Х. Нургожаева, Б. А. Жубанов,
С. В. Чебейко**

Реакции гидрирования полимеров как метод химической модификации получают все большее распространение, хотя их исследованию посвящено ограниченное число работ [1—4]. Между тем изучение этого вопроса представляет определенный практический и теоретический интерес.

В данной статье представлены результаты по гидрированию сополимера дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДЭДЭГ) со стиролом (Ст) на родий-платиновом катализаторе.

Экспериментальная часть

Родий-платиновый катализатор готовили из хлористого родия и платинохлористоводородной кислоты, взятых в отношении 7 : 3, сплавлением с селитрой [5, 6]. Активность катализатора контролировали измерением потенциала насыщения в ледяной уксусной кислоте. Величина потенциала соответствовала литературным данным [6].

**Гидрирование сополимеров I и II на родий-платиновом катализаторе
в диоксане (навеска сополимера — 0,2 г)**

Количество катализатора, г	Температура опыта, °C	Максимальная скорость гидрирования w , мл/мин	Непредельность после гидрирования, $I_2/100$ г	$[\eta]^*$ после гидрирования
Сополимер I				
0,05	20	3,16	29,0	0,37
	30	2,80	23,0	—
0,07	20	4,00	24,0	0,36
	30	3,34	18,0	—
0,09	20	4,65	14,3	—
	30	3,34	19,2	0,38
0,11	20	4,80	16,0	—
	30	4,45	19,0	—
0,13	20	4,25	16,6	0,37
	30	4,25	15,2	—
Сополимер II				
0,11	20	1,81	10,0	0,75
	30	2,46	9,8	0,70
0,15	40	2,00	20,0	—
	20	1,16	19,1	0,70
0,17	20	2,74	15,0	—
	20	3,50	9,0	0,80

* Характеристическая вязкость исходного продукта равна 0,38.

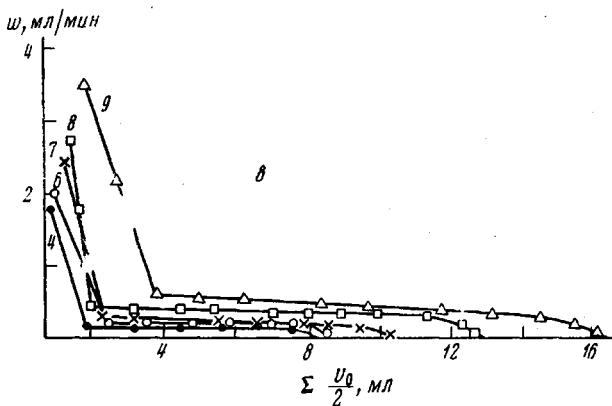
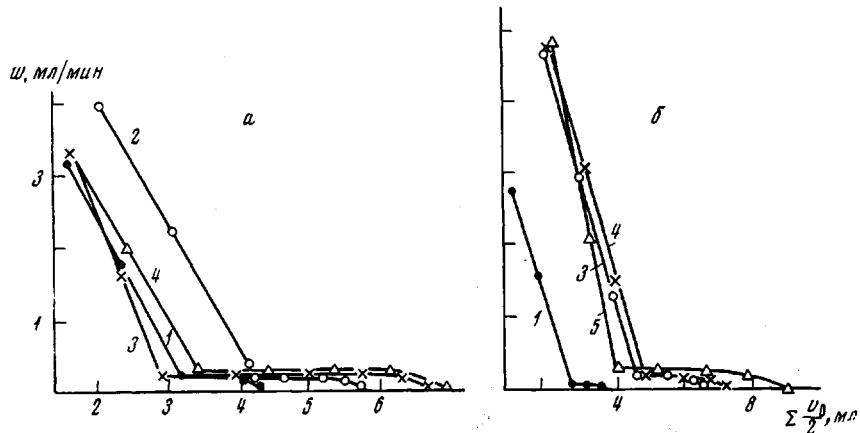
Сополимер на основе Ст и ДЭДЭГ. Сополимеризацию проводили в вакууме в течение 48 час. при 60° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Исходные мольные соотношения Ст и ДЭДЭГ составляли 50 : 50 и 90 : 10 соответственно. Состав сополимеров, найденный по содержанию углерода и водорода, отвечал 94% Ст и 6% ДЭДЭГ (I) и 98% Ст и 2% ДЭДЭГ (II). Содержание непредельных связей, определенное иодометрическим титрованием, составляло для сополимера I — 49,2 и для сополимера II — 34,6 [7].

Гидрирование сополимеров проводили в лабораторной установке для жидкокфазного гидрирования, состоящей из каталитической «утки». При непрерывном встраивании «утки» катализатор насыщали водородом в 15 см³ растворителя, после чего добавляли навеску сополимера, предварительно растворенную в 20 см³ растворителя. Объем поглощенного водорода измеряли каждую минуту.

Для продуктов гидрирования определяли характеристические вязкости, остаточную степень ненасыщенности, температуру разложения и температурные интервалы переходных состояний полимера.

Результаты и их обсуждение

Гидрирование сополимера I проводили в среде циклогексана и диоксана. Исследовали влияние температуры, количества катализатора и растворителя на скорость гидрирования. Количество катализатора варьировали от 0,05 до 0,20 г (от 25 до 100% от веса полимера). Данные гидрирования сополимера I в диоксане при 20 и 30° представлены в таблице и на рисунке, а, б.



Кинетические кривые гидрирования сополимеров I (а, б) и II (в) в присутствии 0,05 (1); 0,07 (2); 0,09 (3); 0,11 (4); 0,15 (5); 0,19 (6); 0,17 (7); 0,17 (8) и 0,2 г (9) родий-платинового катализатора при 20 (а, в) и 30° (б) в диоксане

С увеличением навески катализатора скорость гидрирования и количество вступившего в реакцию водорода увеличивается. Максимальная скорость гидрирования и поглощение водорода равны 4,45 мл/мин и 10,3 мл соответственно при навеске катализатора 0,19 г. Количество поглощенного водорода (9,85 мл) соответствовало расчетному при поглощении трех молей водорода на навеску полимера.

Повышение температуры до 30° увеличивает скорость гидрирования до содержания родий-платинового катализатора в количестве 0,11 г. Для продуктов гидрирования степень ненасыщенности уменьшается с 49,2 до 16,6 при 20° и до 14,3 при 30°.

При сравнении термомеханических кривых (исходного и гидрированного продукта) установлен положительный сдвиг температурного интервала перехода из одного состояния в другое на 40—50°.

Гидрирование сополимера II проводили в среде диоксана при 20, 30 и 40° при различных навесках катализатора. Из таблицы и рисунка, в сле-

дует, что с увеличением навески катализатора скорость гидрирования повышается так же, как и для сополимера I.

Максимальная скорость гидрирования и наибольшее количество поглощенного водорода соответствует 0,2 г катализатора при 20°. Непредельность конечного продукта изменяется от 31,8 до 9,8 при максимальном поглощении водорода.

Из приведенных данных видно, что скорость гидрирования сополимеров I и II уменьшается при увеличении навески катализатора выше оптимальной. По-видимому, в начальной стадии гидрирования макромолекулы адсорбируются на поверхности катализатора, что подтверждается максимальной скоростью гидрирования в первую минуту реакции. В дальнейшем скорость гидрирования и количество вступившего в реакцию водорода (от теоретического) понижаются в результате, вероятно, малой десорбции гидрированного продукта и затрудненным подходом водорода к поверхности катализатора.

При сравнении скоростей гидрирования двух сополимеров видно, что скорость гидрирования сополимера I выше, чем сополимера II. Это связано с большим содержанием звена ДЭДЭГ в сополимере I и, следовательно, большей концентрацией ненасыщенных связей (6%).

Представленные кинетические кривые (рисунок) имеют два участка. Первый участок кривой соответствует гидрированию непредельной связи в боковой цепи, второй — ароматического ядра, что подтверждается соединением этого участка с ходом кривой гидрирования стирола [6].

Следует отметить, что характеристические вязкости сополимеров I и II остаются неизменными по сравнению с вязкостью исходных продуктов. Следовательно, гидрирование сополимеров I и II на родий-платиновом катализаторе протекает без изменения молекулярного веса полимера.

Какующаяся энергия активации реакции гидрирования сополимера I на родий-платиновом катализаторе, рассчитанная по уравнению Аррениуса, равна 18—20 ккал/моль (за константу скорости принимали скорость реакции). На основании полученных результатов можно сделать предположение о том, что скорость гидрирования лимитируется активацией водорода.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Якубчик, Б. И. Тихомирова, Н. А. Клопотова, Л. Н. Михайлов, Докл. АН СССР, 161, 1365, 1965.
2. А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая, Г. Л. Слонимский, Основы химии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1967, стр. 307.
3. R. Jones, C. Moberly, Пат. США, 2864809, 1958.
4. G. Kovach, R. Janford, Пат. США, 3370094, 1967.
5. S. Nichimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 32, 1961.
6. А. П. Заботина, Диссертация, 1969.
7. О. Ш. Курманалиев, Б. А. Жубанов, Е. М. Шайхутдинов, Н. И. Чугурова, Изв. АН КазССР, 3, 71, 1969.

УДК 541(64+127):547.391.3

О ВЛИЯНИИ РН НА КОНСТАНТУ СКОРОСТИ РОСТА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

B. A. Кабанов, A. И. Курилова, Д. А. Топчиев

Цель настоящей работы — выяснение роли элементарных реакций при радикальной полимеризации акриловых кислот в водных растворах. Известно, что общая скорость полимеризации метакриловой (МАК) и акриловой кислот в водных растворах в кислой области значительно падает по