

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

мере ионизации мономера (для МАК $pK_a = 4,32$) [1–3]. При этом молекулярный вес образующихся полимеров изменяется симбатно изменению общей скорости полимеризации с ростом pH в соответствии со значением константы ионизации поликислоты (для поли-МАК $pK_a = 7,07$), в области pH 2,5–5,5 рост цепей ведут однотипные незаряженные макрорадикалы.

Была изучена зависимость скорости инициирования от pH реакционных растворов. Определение скорости инициирования при полимеризации МАК проводили методом ингибиравания с использованием эффективного ингибитора — иминоксильного радикала. Показано (рис. 1), что скорость

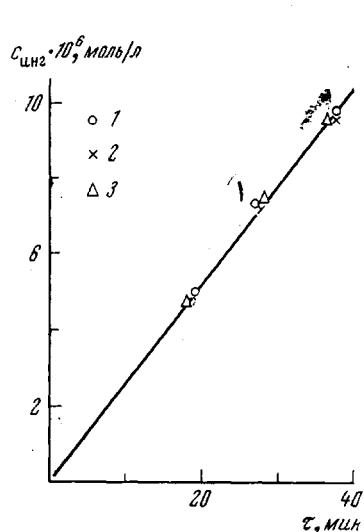


Рис. 1

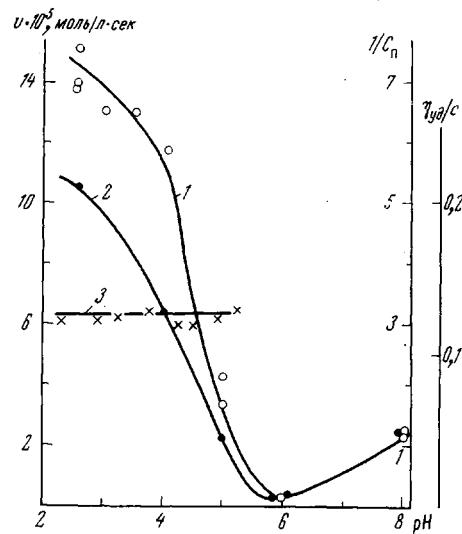


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость индукционного периода τ от исходной концентрации ингибитора при полимеризации МАК в водных растворах. [МАК] = 0,5 моль/л; [ДАК] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°; pH 3,5 (1), 4,0 (2), 5,0 (3)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК (1), $1/C_n$ (2) и $1/\eta_{ud}/c$ (3) от pH-раствора

инициирования динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) v_n постоянна в интервале pH 2,5–5,5 и $v_n = 3,9 \cdot 10^{-9}$ моль/л·сек, [ДАК] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°. Для выявления относительного изменения константы скорости роста k_p с ростом pH при полимеризации МАК было изучено действие радикального передатчика меркаптоэтанола (МЭ). Предварительно было показано, что в условиях определения константы передачи $C_n = k_n / k_p$, где k_n и k_p — элементарные константы передачи и роста цепи соответственно (в интервале используемых мольных отношений [МЭ] / [МАК]), при фиксированном pH МЭ заметно не влияет на общую скорость полимеризации.

Так, например, при полимеризации МАК при pH 4 ([МАК] = 1 моль/л, [ДАК] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в отсутствие МЭ скорость полимеризации $v = 11,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек; при мольном отношении [МЭ] / [МАК] = 2,5 · 10^{-3} $v = 11,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек.

С изменением pH при полимеризации МАК величина C_n меняется следующим образом.

pH	C_n
1,8	0,2
2,6	0,19
4	0,311
5	0,89
6	8,9
8	0,8

Симбатность зависимостей $1/C_n$ и общей скорости полимеризации от pH (рис. 2) позволила нам ранее [4] сделать вывод о том, что наблюдаемое падение общей скорости полимеризации МАК с ростом pH вызвано

исключительно уменьшением скорости элементарной реакции роста цепи. В связи с этим весьма существенным является вопрос, чем вызвано указанное значительное падение k_p .

Рассмотрим возможные причины этого эффекта. Как было показано недавно, при полимеризации ионогенных мономеров на кинетику полимеризации может заметно влиять конформационное состояние растущих цепей полиэлектролита [5]. Однако в данном случае путем измерения макроскопической вязкости в системах, моделирующих реакционные смеси на малых глубинах превращения, было показано, что изменение pH (2,5—5,5) не приводит к ощутимому изменению гидродинамических размеров макрорадикалов (рис. 2, кривая 3), т. е. к изменению конформационного состояния растущих цепей. С ростом pH увеличивается содержание в реакционном растворе метакрилат-аниона. По существу, изменение pH приводит к изменению соотношения в исходном растворе двух различных мономеров: метакриловой кислоты и метакрилат-аниона (МАА), способных присоединяться к неионизованным радикалам роста поликислоты (время установления электрохимического равновесия в звеньях растущей цепи несоизмеримо меньше времени жизни радикала). Из данных по сополимеризации в водных растворах [6] известно, что эти мономеры характеризуются различными значениями параметров реакционноспособности (например, для МАК фактор полярности $e = 0,76$, для МАА $-1,18$).

Недавно Спириным [7] была предложена полуэмпирическая формула, связывающая полярные свойства заместителя в мономере и радикале с величиной k_p при радикальной полимеризации этого мономера

$$k_p = k_{p_0} \exp [de + Se - e^2],$$

где $d \approx 1,6$ и $S \approx -0,35$ — постоянные для всех реакций радикальной полимеризации, учитывающие «чувствительность» радикала мономера к полярным свойствам заместителя, k_{p_0} — константа скорости для неионизованного мономера. Расчет по этой формуле изменения k_p при полимеризации винилпиридинов и N-винилпирролидона при переходе от реакции в масле к полимеризации в среде кислот дает вполне удовлетворительное совпадение с экспериментально найденным значением [8].

Считая, в соответствии с величиной константы ионизации МАК, что при pH 2,5 метакриловая кислота полностью неионизована, а при pH 6 в исходном растворе присутствует исключительно МАА, мы рассчитали по указанной формуле соответствующее изменение k_p с изменением pH от 2,5 до 6. При этом найдено $k_{p_{\text{pH}=2,5}}/k_{p_{\text{pH}=6}} = k_p/k_{p_{\text{МАА}}} = 4,4$, в то время как, по нашим данным, общая скорость полимеризации и k_p с изменением pH от 2,5 до 6 падает приблизительно в 40 раз.

Таким образом, попытка объяснить рассматриваемые кинетические эффекты исключительно с позиций «полярных эффектов» оказалась в данном случае неудачной. Следует, однако, отметить, что при таком расчете не учитываются различия в факторах сопряжения в радикале и мономере, которые могут быть существенны, особенно для актов роста цепи, в которых участвуют макрорадикалы поли-МАК и МАА.

Наиболее вероятная причина значительного падения k_p для МАА по сравнению с МАК может заключаться в том, что концентрация гидратированных МАА в относительно гидрофобных незаряженных клубках макрорадикалов оказывается ниже их средней концентрации в растворе. Иными словами, проникновение объемной заряженной мономерной частицы, несущей гидратную оболочку — МАА к макрорадикалам в компактные плотные клубки, дополнительно стабилизированные гидрофобными взаимодействиями и водородными связями, может быть затруднено по сравнению с неионизированной МАК.

Экспериментальная часть

МАК, технический продукт, дважды вымораживали (т. пл. = 15—16°), трижды перегоняли в вакууме над медной проволокой (т. кип. = 65° / 15 мм; d_{20} 1,015; n_d^{20} 1,4314).

ДАК перекристаллизовывали из этанола.

МЭ, технический продукт, трижды перегоняли в вакууме (т. кип. = 57° / 15 мм; d 1,1143; n_d^{20} 1,5079).

Ингибитор — стабильный иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4-оксил.

Полимеризацию МАК проводили в бидистилляте в вакуумированных системах при 60°. Кинетику полимеризации МАК измеряли дилатометрическим методом. Молекулярные веса полимеров измеряли в вискозиметре типа Уббелоде в 0,1%-ном растворе LiCl в абсолютном метаноле при 25°. Молекулярный вес определяли по формуле

$$\eta = 2,42 \cdot 10^{-3} M^{0,51}$$

Измерения макроскопической вязкости в модельных растворах проводили при малых степенях конверсии. Общая концентрация МАК + поли-МАК = 1 моль / л (10% поли-МАК и 90% МАК).

pH измеряли pH-метром типа ЛПМ-60М с точностью ±0,04, pH среды создавали добавлением NaOH.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН ССР

Поступила в редакцию
17 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. S. H. Pinnerg, J. Polymer Sci., 9, 282, 1952.
2. G. Blaueg, J. Polymer Sci., 11, 189, 1953.
3. В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б11, 583, 1969.
4. Т. М. Карапутадзе, А. И. Курилова, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б14, 323, 1972.
5. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., А13, 1324, 1971.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
7. Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцимирская, Высокомолек. соед., Б11, 515, 1969.
8. В. П. Зубов, Диссертация, 1970.

УДК 541.64:547.314.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИАНАЦЕТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ π -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

Г. А. Чухаджян А. Е. Калайджян, Э. М. Назарян

Цианацетилен (ЦА) при низких температурах под влиянием анионных инициаторов превращается в низкомолекулярный полимер — полипропионитрил [1—3]. Акира с сотр. [4] сообщили о превращении ЦА на катализаторах Циглера — Натта.

Наши опыты показали, что π -аллильные производные никеля являются активными катализаторами полимеризации ЦА. При внесении последнего в желтый эфирный раствор диаллилникеля (ДАН) наблюдается разогревание реакционной смеси и быстрое выпадение черного осадка. Продукты реакции были разделены на две части: растворимую и не растворимую в бензоле. Растворимый продукт был идентифицирован как тримеллитонитрил, а нерастворимый чёрный — как полимер ЦА.

Как видно из таблицы, наибольший выход смеси продуктов на ДАН достигается при 30°; с понижением температуры выходы как полимера, так и тримеллитонитрила уменьшаются.

При добавлении к катализатору фосфинов, в отличие от других ацетиленовых соединений [5], никаких изменений в направлении превращения и изменения выходов не происходит. Были использованы также разные