

Из формул (8)–(10) следует, что для слабополярных каучукоподобных полимеров условие самоионизации (2) может быть выполнено при  $n=3$  даже без учета вклада  $E_x$  в выражение (7) и  $S_e$  в формуле (2). Не исключено, что с учетом вклада этих членов самоионизация выгодна даже при  $n=2$ .

Очевидно, что самоионизация полимера во всем объеме возможна, когда  $c_d$  достаточна для трехкратной координации иона диполями из сферы  $R_0$ , т. е. с учетом соотношения (3)

$$c_d \geq 3 / \frac{4\pi R_0^3}{3} = \frac{9V\pi}{4} \left( \frac{GV_0\epsilon_\infty}{ed} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

При указанных выше значениях  $G$  пороговая концентрация диполей оказывается сравнительно небольшой  $\sim 5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, но, согласно работе [1], уже достаточной для сольватации электронов и их слияния в суперполяроны.

Хотя легкость внутренней перестройки, присущая каучукоподобному состоянию полимеров, обусловливает термодинамическую выгодность их самоионизации, этот процесс может в существенной степени тормозиться кинетическими ограничениями. Поэтому можно ожидать, что для большинства полимеров самопроизвольная генерация сольватированных электронов будет слишком медленной и не приведет к их накоплению в количестве, достаточном для экспериментального обнаружения. Тем не менее представляется, что кинетические ограничения могут быть в значительной мере ослаблены путем длительного выдерживания полимера при повышенной температуре или его облучения светом УФ-диапазона. Другой путь ускорения самоионизации состоит в использовании полимеров, содержащих в высокой концентрации свободные радикалы, низкие потенциалы ионизации которых значительно облегчают выполнение условия (2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григоров Л. Н., Андреев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 589.
2. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1962.
3. Борисова Т. И. Энциклопедия полимеров. Т. 1./Под ред. Каргина В. А. М., 1972. С. 743.
4. Сперанская Т. А., Тарутина Л. И. Оптические свойства полимеров. Л., 1976.
5. Справочник химика. Т. 1./Под ред. Никольского Б. П. М., 1971.

Институт синтетических полимерных  
материалов АН СССР

Поступила в редакцию  
7.1.1988

УДК 541.64:

#### ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Володин В. В., Калинина Л. П., Шепелин В. А.,  
Шапиро А. М., Сметанюк В. И., Кабанов В. А.

Среди различных металлокомплексных катализаторов, активные центры которых закреплены на носителях, гель-иммобилизованные катализитические системы (ГИКС) отличаются тем, что полимерная природа и морфология носителя оказывает существенное влияние на характер их катали-

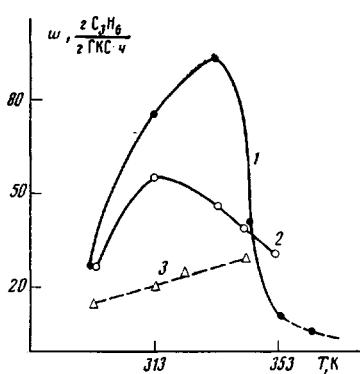


Рис. 1

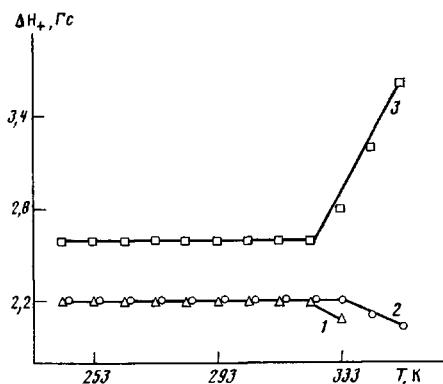


Рис. 2

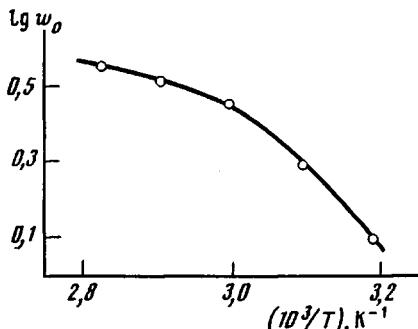


Рис. 3

тического действия [1]. К особенностям ГКС относятся исключительная стабильность действия системы во времени, повышенная адаптируемость к изменению температурного режима среды и влияние полимера-носителя на селективность.

В настоящей работе рассматриваются некоторые аспекты влияния полимерной основы ГКС на их катализитические свойства.

В качестве полимера-носителя для ГКС использовали спиртовой сополимер этилен-пропиленового каучука (СКЭПТ) с поли-4-винилпиридином (ПВП), полученный по методике, описанной в работе [2]. Содержание ПВП 12 вес.%. Готовый носитель в набухшем состоянии обрабатывали раствором  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в смеси растворителей (толуол : метанол = 2 : 1) при мольном соотношении металла : азот = 2. Полученный и отмытый от избыточного металла комплекс активировали раствором  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_2$  в гептане.

Превращение пропилена и бутадиена-1,3 на ГКС изучали в реакторе периодического действия объемом 50 мл с магнитной мешалкой. В качестве растворителя использовали гептан. Скорость превращения мономера измеряли по скорости падения давления в термостатируемом реакционном объеме. Давление измеряли с помощью образцового манометра.

Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖ-хроматографии.

Спиновыми зондами служили нитроксильные радикалы 2,2,6,6-тетраметил-4-оксицетилпиперидин-1-оксил (I) и 2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-пиперидилкарбазол (II). В исследуемые системы радикалы вводили путем набухания образцов ГКС в растворах радикала в гептане (концентрация радикала  $10^{-3}$  моль/л). Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ERS-220. Точность термостатирования  $\pm 1^\circ$ . Спектры ЭПР рассчитывали согласно работе [3].

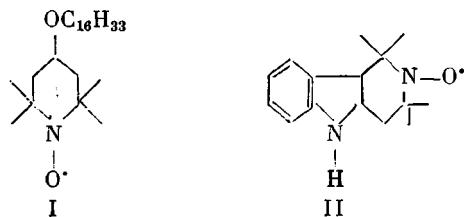
На рис. 1 представлены температурные зависимости активности ГКС: СКЭПТ — ПВП —  $\text{NiCl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  в реакции олигомеризации пропи-

лена для образцов с различной степенью набухания. В отличие от гомогенных систем скорость олигомеризации пропилена в интервале 273–353 К проходит через максимум при ~313–333 К. Падение активности ГКС при повышенных температурах в указанном интервале не связано с дезактивацией активных центров, так как кривые полностью обратимы по температуре: охлаждение системы сопровождается восстановлением прежней активности ГКС.

Частота спивок полимерной основы ГКС (степень набухания) оказывает влияние на характер температурных зависимостей. Установлено, что увеличение набухаемости (8 г гептана/г ГКС) приводит к более резко выраженному максимуму. Мало набухающие системы (0,5 г гептана/г ГКС), напротив, полностью утрачивают это свойство и ведут себя как гетерогенные металлокомплексные системы. Полагаем, что такая адаптация ГКС к изменению температурного режима среды связана с тем, что в функционировании каталитической системы полимерный гель играет не просто роль пассивного носителя активных центров, а сам способен реагировать на изменение температурного режима среды обратимыми перестройками надмолекулярной структуры, регулируя тем самым свои транспортные свойства.

Для изучения микродинамики в транспортных областях ГКС использовали метод спинового зонда. Этот метод хорошо разработан для систем полимер – растворитель, обладающих ВКТР, т. е. расслаивающихся с понижением температуры. Трудность его применения к исследованию ГКС заключалась в недостоверности оценки параметра  $\tau_c$  (а значит, и коэффициентов вращательной диффузии), так как они принимают очень низкие значения ( $\tau_c < 0,5 \cdot 10^{-10}$  с). Поэтому исследовали зависимости изменения ширины линий  $\Delta H_+$  спектров ЭПР нитроксильных радикалов от температуры, поскольку ширина линий чувствительна к локальным концентрациям радикала, которая в свою очередь резко изменяется при микрорасслаивании.

Для исследований были выбраны стерически затрудненные нитроксильные радикалы I и II с тем, чтобы снять обменное уширение при повышенных температурах за счет поступательной диффузии.



Для этих радикалов в индивидуальных растворителях (пентане, гептане, декане) ширина линии их спектров ЭПР составляет 2,2 Гс и не изменяется с ростом температуры (рис. 2). Для гелей спицового СКЭПТ и спицкой привитой композиции СКЭПТ – ПВП в гептане при 323 К начинается уширение линий спектра, и сам вид его становится обменным (скошенный триплет). Было естественно полагать, что уширение линий спектров ЭПР радикалов-зондов I и II при  $T > 323$  К обусловлено микрорасслаиванием геля и вытеснением радикалов в фазу, обогащенную растворителем. Микрорасслаивание происходит при данной температуре для широкого набора образцов ГКС, отличающихся степенями набухания (0,5–8 г гептана/г ГКС), независимо от содержания привитого лиганда и наличия металлокомплекса. Следовательно, оно полностью определяется природой эластомера – основы СКЭПТ.

Рассматривая зонд в качестве модели диффузанта, можно полагать, что в идентичных условиях функционирования ГКС субстрат ведет себя аналогичным образом. Тогда падение активности ГКС при повышенных тем-

пературах (выше температуры микрорасслаивания) объясняется уменьшением локальных концентраций субстрата вследствие микросинерезиса транспортных областей геля ГКС, приводящего к уменьшению доступности активных центров («схлопыванию» микрореакторов).

Наличие диффузионных осложнений при микрорасслаивании ярко проявляется в реакциях с участием достаточно крупных субстратов. Ранее были исследованы особенности димеризации бутадиена-1,3 с получением 3-метил-1,4,6-гептатриена на ГКС: СКЭПТ — ПВП —  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  [4]. Обнаружено, что состав продуктов реакции и начальная скорость димеризации изменяются с изменением температуры.

Зависимость начальной скорости олигомеризации бутадиена-1,3 от аррениусовых координат состоит из двух участков с перегибом в области 333 К (рис. 3). На первом участке при низких температурах значение эффективной энергии активации олигомеризации бутадиена составляет  $34,7 \pm 1,7$  кДж/моль, что характерно для кинетического режима реакции. На втором участке ( $>333$  К) реакция протекает в диффузионном режиме — значение эффективной энергии активации равно  $10 \pm 0,5$  кДж/моль. Кроме того, если на первом участке селективно образуется димер бутадиена 3-метил-1,4,6-гептатриен (95–98 %), то на втором в продуктах реакции появляются тримеры и высшие олигомеры (до 18 %). Изменение режима протекания процесса не находило объяснения в рамках традиционной макрокинетической схемы. Выдвинутый адаптационный механизм функционирования ГКС позволяет понять, прогнозировать и управлять селективностью и режимом протекания процессов путем варьирования степени сшивания ГКС, природы растворителя и температуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Прудников А. И. // Хим. пром-сть. 1979. № 11. С. 16.
2. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г., Плужнов С. К., Прудников А. И., Мартынова М. А., Ульянова М. В. М., 1980. 20 с.— Деп. в ВИННИТИ 26.08.80, № 2290.
3. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М., 1986.
4. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Калинина Л. П., Попов В. Г., Прудников А. И. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 4. С. 984.

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

Поступила в редакцию  
18.I.1988

УДК 541.64:539.199

#### МИКРОТАКТИЧНОСТЬ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО В РАЗЛИЧНЫХ АНИОННЫХ СИСТЕМАХ

Хачатуров А. С., Абраменко Е. Л., Новоселова А. В.,  
Федорова Л. А., Ерусалимский Б. Л.

Малая чувствительность микротактичности ПАН к природе инициирующих агентов и варьированию условий полимеризации является давно известным фактом. Однако большинство работ в этой области сосредоточено на характеристике ПАН, полученного при радикальном инициировании (см. библиографию в работе [1]), а немногие исследования структуры ПАН, образующегося в анионных системах [2–4], не выходят за пределы триадных оценок. В связи с этим мы сочли целесообразным получить спектры ЯМР высокого разрешения для серии образцов ПАН, синтезированных в существенно различных условиях анионной полимериза-