

Выводы

Определены константы скорости роста, обрыва и передачи на мономер при фотохимической полимеризации метилметакрилата в условиях низкой скорости инициирования.

Скорости v , средние коэффициенты полимеризации и пре-эффекты при разных скоростях инициирования

Диаметр диафрагмы, мм	$v_p \cdot 10^7$, моль/л·сек	$\bar{P}_n \cdot 10^{-4}$	Время пре-эффекта, сек.	Среднее время пре-эффекта, сек.
45,8	8,60	3,05	10, 11, 9	10
30,0	48,5	3,16	18, 17, 18, 16, 15, 14, 17	16
19,9	32,5	4,78	39, 21, 29, 23, 22, 38, 19	27
10,2	19,5	4,70; 5,55 *	14, 22, 25, 40, 41	28
5,0	8,01	4,28	68, 35, 66, 45, 51, 42, 51, 58	51
1,7	3,04	6,65 *	83, 163, 77, 90, 126, 204, 149	127

* Данные получены методом релеевского рассеяния света в предположении, что $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$.

Сравнение с литературными данными указывает на тенденцию увеличения констант скорости роста, обрыва и передачи на мономер с ростом длины цепи, что в случае обрыва может быть связано с диффузионной кинетикой обрыва в этой системе.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

- S. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1339, 1959; A. M. North, G. A. Reed, J. Polymer Sci., A1, 1311, 1963.
- S. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., 84, 935, 1962.
- A. M. North, Makromolek. Chem., 83, 15, 1965.
- R. D. Burkhardt, J. Polymer Sci., A3, 883, 1965.
- Х. С. Багдасарьян, Высокомолек. соед., В9, 10, 1967.
- С. В. Козлов, А. А. Овчинников, Н. С. Ениколовая, Высокомолек. соед., А12, 987, 1970.
- I. W. Goodeve, Trans. Faraday Soc., 34, 1239, 1938.
- Г. Н. Кориленко, А. Черепенка, И. М. Бельговский, Н. С. Ениколовая, Высокомолек. соед., А12, 2703, 1970.
- И. М. Бельговский, Диссертация, 1965.
- I. L. O'Brien, F. Gornick, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4757, 1955.
- В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
- G. Schulz, G. Henrici-Olive, S. Olive, Z. phys. Chem., 27, 1, 1961.
- M. Matheson, E. Auerg, E. Bevilacqua, E. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 497, 1949.
- Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.

УДК 541.6:678:541.5

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ПОПЕРЕЧНО-СВЯЗАННОГО ПОЛИВИНИЛАМИНА

Л. А. Ломако, В. Н. Толмачев

Ранее нами было исследовано взаимодействие поливиниламина (ПВА) в водных растворах с солями меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия [1]. Было установлено, что при этом образуются координационные узлы с различным отношением металлов : N. На реакции комплексообразования ПВА и его производных обращают внимание и другие исследователи [2—5].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия ионов металлов с поливиниламином сетчатой структуры. По методике [6] был получен полимер виниламина и дивинилбензола (2%), содержащий ~16% азо-

та. Поглотительная способность, определенная по 0,1 н. раствору HCl, равна 8—8,4 мг-экв/г.

Поглощение ионов металлов в статических условиях изучали в зависимости от их концентрации и pH-среды. Опыты проводили следующим образом: навески поперечно-связанного ПВА (0,1 г) в течение суток выдерживали в контакте с растворами хлоридов меди, никеля, кобальта, цинка, кадмия и кальция ($V = 50 \text{ мл}$) различной концентрации (c_0 , мг-экв/мл) при $\text{pH} = 6—7$. После этого в них определяли равновесную концентрацию ионов металлов с и по разности рассчитывали количество поглощенного металла (g , мг-экв/г). На рис. 1, а приведены кривые насы-

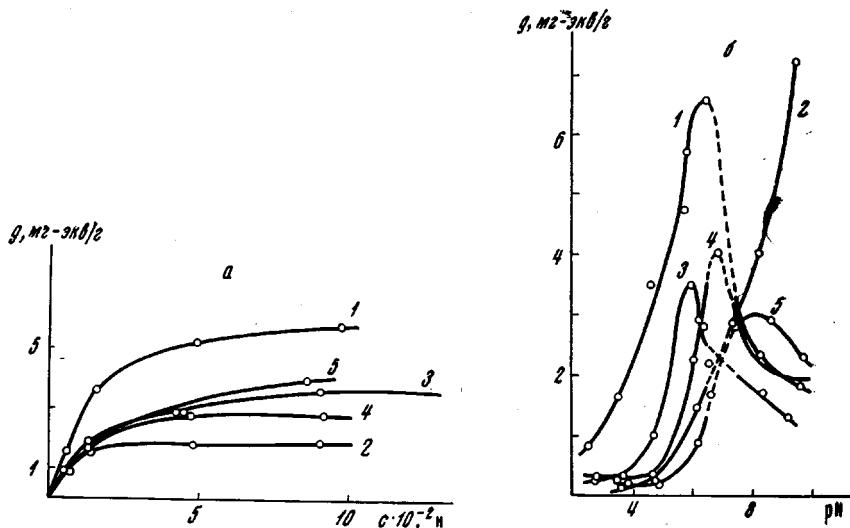


Рис. 1. Зависимость поглощения ионов металлов от их концентрации (а) и от pH-среды (б)

1 — Cu, 2 — Co, 3 — Ni, 4 — Zn, 5 — Cd

щения. Они показывают, что величина g при увеличении c_0 растет до определенного предела $g_{\text{пред}}$, различного для разных металлов. Величина $g_{\text{пред}}$ значительно меньше величины поглощения, характеризующей так называемую полную поглотительную способность вещества. Это можно объяснить различной склонностью ионов металлов к гидролизу и взаимодействию с аминогруппами, а также различной степенью протонирования аминогрупп ПВА.

Результаты исследования зависимости поглотительной способности указанных выше солей металлов от pH в аммиачно-ацетатной среде приведены на рис. 1, б, из которого видно, что в общем наблюдается рост поглощения при увеличении pH, однако в случае ионов меди, никеля, кадмия и цинка в щелочной области, создаваемой избытком аммиака, наблюдается спад кривых. Это связано с образованием прочных аммиачных комплексов указанных металлов. Как видно из рис. 1, б, оптимальное взаимодействие сополимера виниламина с ионами металлов наблюдается в различных интервалах pH, что может иметь практическое значение для разделения металлов.

Образцы изучаемого сополимера с разным содержанием ионов металлов использовали для определения их плотности d и набухаемости P (для сополимера эти величины равны 1,03 и 720% соответственно). Как видно из табл. 1, плотность образцов мало изменяется и близка к единице. Набухаемость имеет тенденцию к уменьшению по мере увеличения количества связанного металла, причем она наименьшая для ионов меди, никеля и кобальта, образующих наиболее прочные координационные связи с аминогруппами полимера.

Нами также была измерена магнитная восприимчивость образцов по методу Гуи [7]. По данным эксперимента были рассчитаны величины магнитной восприимчивости χ с учетом поглощенного количества ионов металлов и с поправкой на диамагнетизм полимерного каркаса. Были рассчитаны также эффективные магнитные моменты $\mu_{\text{эфф}}$ (табл. 1). Они показывают, что образцы сетчатого ПВА, насыщенные ионами цинка и кадмия, — диамагнитны, а насыщенные остальными ионами — парамагнитны. Сопоставление найденных величин $\mu_{\text{эфф}}$ с $\mu_{\text{эфф}}^{\text{NH}_3}$ для аммиачных комплексов

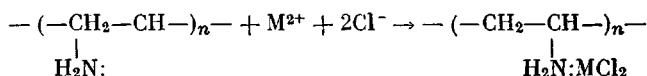
Таблица 1

Поглотительная способность и некоторые физико-химические свойства поливиниламина

Соль	c_0 , мг-экв/мл	g , мг-экв/г (стати- ческая)	g , мг- экв/г (дина- миче- ская)	P , %	d , г/см ³	$\chi_{\text{ион}} \cdot 10^4$	$\mu_{\text{эфф}}$	$\mu_{\text{эфф}}^{\text{NH}_3}$ [1]	$\mu_{\text{эфф}}^{\text{CC}}$ [8]
CuCl_2	0,0057	1,55	3,75	660	1,02	—	1,8	1,9	1,7—2,2
	0,0144	3,65		490	1,05	0,135			
	0,0484	5,20		320	1,10	0,158			
	0,0972	5,80		320	1,05	0,126			
NiCl_2	0,0141	1,85	1,85	465	1,03	0,700	3,8	3,2	2,8—3,5
	0,0453	2,85		460	1,03	0,710			
	0,0901	3,55		460	1,01	0,472			
	0,1349	3,55		420	1,01	0,586			
CoCl_2	0,0052	0,95	1,30	560	1,03	—	1,1	Диамаг- нитен	4,3—5,2
	0,0141	1,65		500	1,05	0,061			
	0,0481	1,90		500	1,07	0,054			
	0,0903	1,95		490	1,06	0,043			
ZnCl_2	0,0057	0,95	1,50	750	1,05	—	Диамаг- нитен	—	Диамаг- нитен
	0,0146	1,90		745	1,03	—			
	0,0469	2,85		740	1,04	Диамаг- нитен			
	0,0915	2,85		740	1,02	Диамаг- нитен			
CdCl_2	0,0052	0,95	2,05	630	1,04	—	Диамаг- нитен	—	Диамаг- нитен
	0,0132	1,75		655	1,03	—			
	0,0417	2,95		650	1,03	Диамаг- нитен			
	0,0847	4,00		645	1,08	Диамаг- нитен			

сов [8] свидетельствует об аналогичной природе координационной связи в этих соединениях. Состояние ионов металлов в сорбенте близко к состоянию их в спин-свободных комплексах (см. значение $\mu_{\text{эфф}}^{\text{CC}}$) [9]. Исключением являются образцы, насыщенные ионами кобальта. В данном случае поглощение сопровождается частичным окислением этих ионов и понижением величины $\mu_{\text{эфф}}$.

Интересно было выяснить строение координационного узла, образующегося с участием неподеленной электронной пары атома азота аминогруппы. Для этого, наряду с определением количества поглощенных ионов металлов, было исследовано поглощение сорбентом ионов хлора и рассчитаны соотношения $M^{2+} : Cl^-$. Опыты показали, что на каждый ион металла поглощается из раствора приблизительно 2 иона хлора. Это дает основание представить процесс комплексообразования следующим образом:



Таким образом, поперечно-связанный поливиниламин в данном случае будет себя как типичный амин и образует координационные связи через атом азота.

В заключение были проведены эксперименты по поглощению ионов металлов в динамических условиях. Поглощение осуществляли в колонке (диаметр 0,9 см) с навеской 0,2 г, через которую со скоростью 0,32 мл/мин пропускали растворы солей металлов с концентрацией 0,0130—0,0134 мг-экв/мл при pH = 5—7. Поглотительная способность, рассчитанная по результатам эксперимента, приведена в табл. 1; сопоставление этих величин с величинами поглощения в статических условиях свидетельствует о неравноценности использования аминогрупп сетчатого ПВА в статических и динамических условиях.

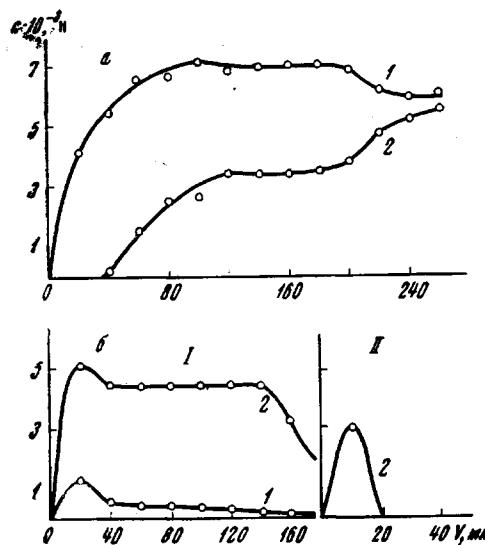


Рис. 2. Выходные кривые компонентов смеси Cu^{2+} — Zn^{2+} (1:1) на колонке с 0,2 г ПВА (а) и кривые элюирования 0,01 и 0,1 н. растворами HCl (б); I — элюирование 0,01 н. HCl, II — 0,1 н. HCl: 1 — Zn, 2 — Cu

дующий ряд сродства ионов к сорбенту (табл. 2) $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, который находится в согласии с литературными данными по устойчивости аммиачных комплексов [8] и рядом сродства ионов к сорбентам, содержащим аминные группы [11].

Они позволяют представить следующий ряд сродства ионов к сорбенту (табл. 2) $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, который находится в согласии с литературными данными по устойчивости аммиачных комплексов [8] и рядом сродства ионов к сорбентам, содержащим аминные группы [11].

Таблица 2

Определение констант двойного обмена

Система ионов	Начальная концентрация, мг-экв/мл		Поглощено ионов, мг-экв/г			<i>K</i>
	<i>c</i> _{Cu}	<i>c</i> _M	<i>g</i> _{Cu}	<i>g</i> _M	суммарное поглощение	
Cu^{2+} — Ca^{2+}	0,0066	0,0060	3,15	0	3,15	—
Cu^{2+} — Ni^{2+}	0,0060	0,0061	2,98	0,42	3,40	0,139
Cu^{2+} — Co^{2+}	0,0070	0,0057	3,40	0,38	3,78	0,137
Cu^{2+} — Zn^{2+}	0,0058	0,0064	3,89	0,17	4,06	0,039
Cu^{2+} — Cd^{2+}	0,0058	0,0064	3,05	0,05	3,10	0,014

Выходы

1. Исследовано поглощение ионов металлов поливиниламином с покерчными связями, определены плотность, набухаемость и магнитные свойства полученных комплексных соединений.

2. Рассчитаны константы двойного обмена и представлен следующий ряд сродства ионов металлов к поливиниламину сетчатой структуры:
 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
27 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Динь Суан Динь, Высокомолек. соед., **Б9**, 211, 1967.
2. В. М. Бондаренко, Диссертация, 1966.
3. Р. Тейссиé, Makromolek. Chem., **66**, 133, 1963.
4. Р. Тейссиé, С. Десоепе, М. Т. Тейссиé, Makromolek. Chem., **84**, 51, 1965.
5. Р. Тейссиé, Chimia, **20**, 45, 1966.
6. А. Ф. Nicolaev, И. Скондак, Высокомолек. соед., **7**, 101, 1965.
7. В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Н. С. Пивненко, Укр. химич. ж., **32**, 334, 1966.
8. К. Б. Яцмировский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1959.
9. Современная химия координационных соединений, под ред. Д. Льюиса и Р. Уилкинса, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. В. И. Горшков, Ю. З. Королев, Вестник МГУ, 1966, № 1, 16.
11. Г. В. Муромцева, К. М. Ольшанова, Сб. Теория ионного обмена и хроматографии, изд-во «Наука», 1968, стр. 62.

УДК 541.64:678.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСИ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ АЛКОГОЛЯТОВ

К. С. Казанский, А. Н. Тарасов, Н. Я. Турова

Различные производные щелочноземельных металлов являются активными катализаторами полимеризации эпоксидов [1] и используются, в частности, для синтеза высокомолекулярных полимеров окиси этилена [2]. Механизм действия этих катализаторов, природа активных частиц, влияние иона металла и среды на их активность, однако, неясны. Цель настоящей работы — выяснение общих закономерностей полимеризации и сопоставления свойств щелочных и щелочноземельных катализаторов.

Экспериментальная часть

Щелочноземельные алкоголяты — этилаты Ca, Sr, Ba и метилат Ba были получены реакцией металлов с избытком спирта и последующим глубоким вакуумированием ($\sim 10^{-5}$ мм, 100°). Анализ показывает полное отсутствие спирта в конечном образце [3]. Катализаторы хранили в вакууме и дозировали в очищенном аргоне.

Полимеризацию исследовали калориметрически в запаянных ампулах [4]. Образующийся полимер растворяли в ацетоне, катализатор осаждали током CO_2 , центрифугировали, а полимер осаждали либо охлаждением, либо избытком гептана и сушили в вакууме. Молекулярные веса определяли по вязкости растворов в бензоле [5].

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые полимеризации в массе для всех изученных инициаторов имели отчетливую S-образную форму (рис. 1). Это явление, общее для кинетики анионной полимеризации эпоксидов, может быть обусловлено нерастворимостью исходного катализатора и последующим переходом его в раствор, изменением свойств среды (диэлектрической по-