

Характеристика полимеров, полученных при различном времени выдерживания катализатора

([Бутадиен] = 2,4 моль/л; $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2] = 1,5 \text{ м.моль/л}$; $[\text{TiCl}_4]/[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2] = 1,0 - 2,25$ в опытах 1,2 и $1,4 - 2,5$ в опытах 3-6)

Опыт, №	Время выдерживания, часы	Превращение, %	[η], дл/г	Содержание структур, %			Опыт, №	Время выдерживания, часы	Превращение, %	[η], дл/г	Содержание структур, %		
				цис-	транс-	1,2					цис-	транс-	1,2
1	—	52	0,95	93,0	5,7	1,3	4	17	50	95,3	3,6	1,1	
2	—	52	1,10	95,2	3,7	1,1	5	70	51	95,3	3,5	1,2	
3	2,0	46	0,9	94,5	4,4	1,1	6	167	53,5	1,10	95,2	3,7	1,1

Однако в то время как при полимеризации под действием катализатора, приготовленного в присутствии мономера непосредственно перед опытом, при 6° получаются полностью растворимые полимеры, при полимеризации с заранее приготовленным без мономера катализатором образуются частично спиртовые полимеры (нерасторимая часть составляет 5–10%).

Выводы

- Показано, что процесс взаимодействия $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ и TiCl_4 в гептане проходит через ряд стадий с образованием различных комплексов.
- Обнаружено, что введение мономера на разных стадиях взаимодействия компонентов катализатора приводит к образованию различных по природе активных центров полимеризации.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **Б10**, 3, 1968.
- Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **185**, 1323, 1969.
- Т. К. Выдрина, Диссертация, 1970.
- А. Г. Азизов, Диссертация, 1970.
- D. M. Mason, S. P. Vengro, J. Phys. Chem., **60**, 622, 1956.

УДК 541.64:547.538.141

СИНТЕЗ ИОНИТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ИОНОГЕННЫМИ ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ СО СТИРОЛОМ

М. А. Аскаров, Л. Н. Семенова, Б. Л. Гафуров

В работе изучен процесс сульфирования сополимера диэтилового эфира итаконовой кислоты (ДЭИК) со стиролом [1], позволивший синтезировать водорастворимый полиэлектролит регулярной структуры и содержащий различные ионогенные группы.

Сополимер стирола с ДЭИК получен сополимеризацией исходных мономеров в массе в присутствии перекиси бензоила при 70° , с содержанием в сополимере 53,3 мол.% стирола и 47,7 мол.% ДЭИК и характеристической вязкостью 0,28 дл/г в диметилформамиде (ДМФА). Растворимый в воде полиэлектролит синтезирован.

сульфированием сополимера концентрированной серной кислотой при нагревании. При этом одновременно с процессом сульфирования сополимера происходит гидролиз эфирных групп.

Сульфирование проводили при четырехкратном весовом избытке H_2SO_4 , нагретой до 80° , к которой постепенно порциями при энергичном перемешивании добавляли измельченный до порошкообразного состояния сополимер ДЭИК со стиролом. Таким образом, сульфирование в начальный период протекало в гетерогенной среде. После того, как частично сульфирированный сополимер становился растворимым в серной кислоте, дальнейший процесс сульфирования протекал гомогенно. По окончании

сульфирования реакционную смесь выливали в дистиллированную воду, водный раствор нейтрализовали окисью кальция и отфильтровывали выпавший осадок сульфата кальция и остаток окиси кальция от растворимой в воде кальциевой со-

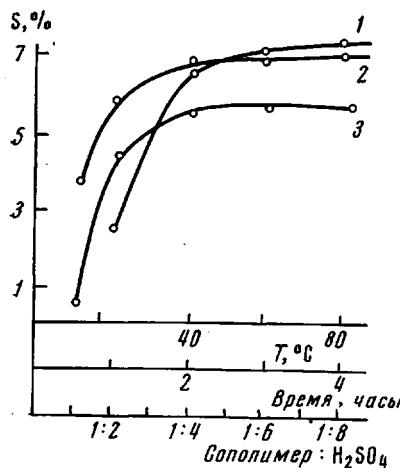


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени сульфирования сополимера ДЭИК со стиролом от температуры (1); времени (2) и соотношения сополимер : H_2SO_4 (3):
1 — 3 часа, сополимер : H_2SO_4 = 1 : 4; 2 — 80° ; 3 — 1 час, 80°

Рис. 2. Потенциометрическое титрование сульфирированного сополимера

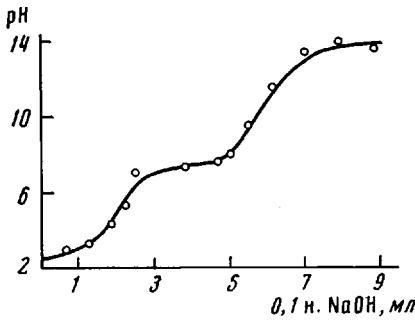


Рис. 2

ли сульфирированного полимера. Для удаления из раствора ионов кальция и оставшихся в небольшом количестве ионов SO_4^{2-} фильтрат пропускали сначала через катионит КУ-2, затем через анионит ЭДЭ-10П.

Сульфирированный сополимер нейтрализовали содой, упаривали и осаждали в воде натриевую соль этанолом. Высушенный продукт представлял собой порошок коричневого цвета, хорошо растворимый в воде.

Для установления оптимальных условий сульфирования сополимера ДЭИК со стиролом было изучено влияние различных факторов на указанный процесс.

Изучение влияния температуры на процесс сульфирования сополимера (рис. 1) показало, что степень сульфирования возрастает с повышением температуры до 80° , а затем практически не изменяется. При повышении температуры до 100° и выше не наблюдается структурирование продукта. Степень сульфирования, определенная по содержанию серы в сополимере, совпадает со степенью сульфирования, определенной титрованием сульфогрупп, что, по-видимому, объясняется отсутствием реакции взаимодействия между сульфогруппами макромолекул.

Как видно из рис. 1, при сульфировании сополимера при 80° конц. H_2SO_4 уже через 2–3 часа степень превращения сополимера в сульфирированный продукт достигает предельного значения. Видно также, что с увеличением концентрации сульфирующего агента в смеси степень сульфирования увеличивается и достигает предельного значения при весовом соотношении сополимера и H_2SO_4 = 1 : 4, дальнейшее увеличение соотношения нелестообразно. Поэтому во всех опытах сульфирование сополимера ДЭИК со стиролом проводили при четырехкратном весовом избытке сульфирующего агента. При сульфировании сополимера серной кислотой в течение 3 час. при 80° получается полимерная кислота с до-

статочно высокой обменной емкостью ($8,440 \text{ мг}\cdot\text{экв}/\text{г}$ по 0,1 н. NaOH). Полученный в этих условиях сульфированный сополимер легко растворим в воде; в водном и диметилформамидном растворах он ведет себя как типичный полиэлектролит. Зависимость обратной величины приведенной вязкости водного раствора от \bar{V}_c (c — концентрация) хорошо описывается уравнением Фуосса — Штрауса [2].

Из кривой потенциометрического титрования водных растворов сополимера видно, что синтезированный сополимер содержит два типа ионогенных групп различной кислотности, о чем свидетельствует перегиб на кривой титрования (рис. 2).

Выводы

Синтезирован водорастворимый полиэлектролит химическим превращением сополимера ДЭИК со стиролом. Исследованы основные физико-химические свойства полиэлектролитов и показано, что полученные полиэлектролиты являются полифункциональными. Установлены оптимальные условия сульфирования сополимера ДЭИК со стиролом.

Институт химии
АН УзбССР

Поступила в редакцию
28 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Н. Семенова, Б. Л. Гафуров, М. А. Аскаров, Узб. химич. ж., 1969, № 5, 62.
- R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.

УДК 541.64:539.2

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО И АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИВИНИЛЦИЛОГЕКСАНА

A. И. Кипнер, О. З. Короткина, В. Е. Эскин

Изучение и сопоставление молекулярных параметров стереорегулярных полимеров привлекает в последнее время все большее внимание (см., например, [1]). В связи с этим мы определили ряд молекулярных параметров изотактического (ИПВЦГ) и атактического поливинилцилогексана (АПВЦГ) (получение см. [2, 3]). Были исследованы светорассеяние и вязкость растворов ряда фракций ИПВЦГ и АПВЦГ* в цицлогексане и в θ -растворителе — смеси цицлогексана с диоксаном (0,51 : 0,49 по объему). Характеристическая вязкость ИПВЦГ в цицлогексане (20°) связана с молекулярным весом (интервал $M \cdot 10^4 = 2-54$) соотношением

$$[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-4} M_w^{0,70}$$

Молекулярные параметры двух фракций ИПВЦГ близкого молекулярного веса, полученного в смешанном растворителе и в цицлогексане, сопоставлены в таблице. Энтропийный параметр раствора ψ , вычислен по величине производной второго вириального коэффициента по температуре в θ -точке $\left(\frac{\partial A_2}{\partial T_\theta} \right)$ по известному соотношению [4]

$$\psi_1 = \frac{V_1}{\bar{v}^2} \theta \left(\frac{\partial A_2}{\partial T} \right)_\theta,$$

* Авторы благодарят Б. А. Кренцеля, В. И. Клейнера и Л. Л. Стоцкую (ИНХС АН СССР) за предоставление образцов этих полимеров.