

полимеров имеют обычный для низкомолекулярных термопластических полимеров вид без области высокоэластической деформации.

Полимеры дают характерный для полиенов узкий одиночный сигнал ЭПР интенсивностью 10^{16} — 10^{18} спин/г при ширине сигнала 2,5—4 э. Параметры спектров ЭПР, снятых в вакууме и на воздухе, совпадают. Электропроводность полимеров при 30° составляет 10^{-14} — 10^{-15} ом $^{-1}$ см $^{-1}$, энергия активации проводимости 1,5—2,6 эв. Было показано, что полученные полимеры обладают фотоэлектрической чувствительностью.

Для ПДМЭА, полученного при 200° в течение 6 час., при освещении монохроматическим светом интенсивностью 10^{11} квант/см 2 ·сек наблюдается увеличение проводимости в 2,6 раза с максимумом фотопроводимости при 400 нм.

Экспериментальная часть

ДМЭА получали по известной методике [6]. Чистота мономера, определенная методом ГЖХ, составляла 99,8%.

ДЭЭА — марки ч. очищали вакуумной перегонкой, отбирая фракцию при 107 — $108^\circ/13$ тор; n_d^{25} 1,4428 (лит. данные 1, 4405 [7]). Полимеризацию проводили в запаянной стеклянной ампуле в атмосфере гелия. Полимер многократно переосаждали из хлороформа в петролейный эфир, отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и сушили в вакууме над P_2O_5 .

Авторы глубоко благодарны И. Д. Калихман и Т. И. Вакульской за съемку и интерпретацию ПМР- и ЭПР-спектров.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
19 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1959.
2. Г. В. Хугарева, Б. А. Кренцель, И. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Нефтехимия, 5, 90, 1965.
3. J. B. Berman, H. O. Wirth, O. J. Steinraber, J. Phys. Chem., 75, 318, 1971.
4. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомолек. соед., 3, 363, 1961.
5. В. Н. Салауров, Ю. Г. Кряжев, Э. И. Бродская, Т. И. Вакульская, Высокомолек. соед., A15, 1029, 1972.
6. Э. Хэнтress, Т. Лессли, Дж. Борнштейн, Синтезы органических препаратов, вып. 4, 1953, стр. 186.
7. В. Д. Яспольский, Физико-химические константы органических соединений с ацетиленовой связью, Изд-во АН АзербССР, 1966, стр. 464.

УДК 541.64:547.315.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА В ТОЛУОЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ — TiCl_4

Н. И. Пануро, Е. В. Заболотская

Ранее [1—3] нами был исследован процесс полимеризации бутадиена под действием каталитической системы $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ — TiCl_4 в растворе гептана. В настоящей работе изучено влияние ароматического растворителя (толуола) на этот процесс.

Очистка исходных веществ и методика проведения опытов описаны ранее [1]. Смешение компонентов катализатора проводили в присутствии мономера. Микроструктуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии. $[\eta]$ измеряли в толуоле при 25°. Кинетические кривые полимеризации бутадиена в растворе толуола при низких концентрациях катализатора (1,5 ммол/л, 6–15°) имеют индукционный период, после которого наблюдается стационарный участок до глубины процесса ~40%. Скорость полимеризации v , вычисленная по стационарным участкам кривых, линей-

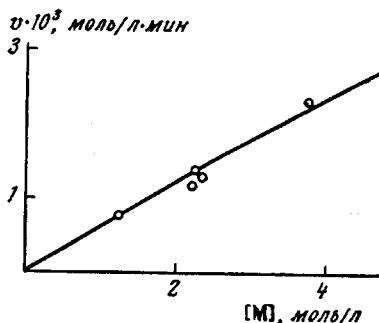


Рис. 1

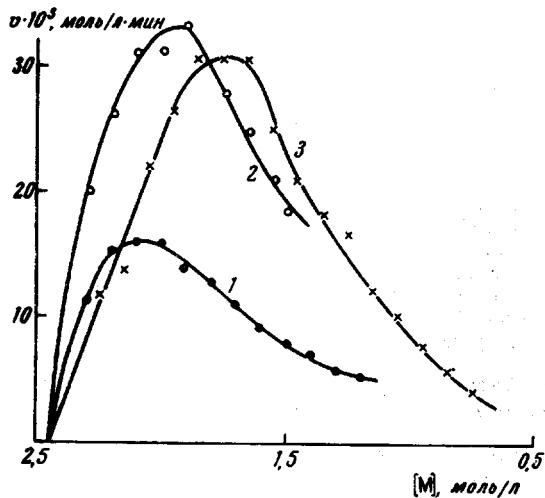


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость v от концентрации мономера $[M]$ при $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2] = 1,5$ ммол/л; $\text{Ti} : \text{Ni}_2 = 1,5 - 1,9$; 15,2°

Рис. 2. Зависимость v от $[M]$ в ходе процесса при $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{(NiCl)}_2)] = 3,82$ (1); 6,0 (2) и 5,95 ммол/л (3); $\text{Ti} : \text{Ni}_2 = 1,75$ (1); 1,76 (2) и 2,34 (3) и температурах 15,2 (1, 2) и 6,2° (3). Концентрация бутадиена 2,45 моль/л

но зависит от концентрации мономера (рис. 1).

Скорости полимеризации бутадиена под действием указанной катализитической системы в растворе толуола при низких концентрациях $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ и при соотношении компонентов катализатора ($\text{Ti} : \text{Ni}$), близком к эквимольному, оказались на порядок ниже, чем при проведении процесса в гептане (таблица). Такое различие в скоростях полимеризации объясняется, по-видимому, тем, что толуол является электронодонорным соединением. Известно, что добавление электронодонорных соединений к указанной катализитической системе приводит к снижению скорости полимеризации [4, 5]. Как и в присутствии других электронодонорных соединений [4–6], в растворе толуола образуются полимеры с пониженным содержанием *цис*-звеньев. Полимеры, образующиеся в толуоле, содержат до 30% *транс*-звеньев, в то время как в гептане образуется полибутадиен, содержащий 94% *цис*-звеньев. Содержание структуры 1,2- в обоих растворителях составляет 1–2% (таблица). Образующиеся в толуоле полимеры низкомолекулярны, $[\eta] \sim 0,2$ дл/г.

Значительное повышение соотношения $\text{Ti} : \text{Ni}$, а также увеличение концентраций обоих компонентов катализатора при их постоянном соотношении вызывает резкое возрастание скорости полимеризации (таблица). При этом в ходе процесса скорость полимеризации падает быстрее, чем в случае пропорциональной зависимости скорости от концентрации мономера (рис. 2).

Как обнаружено ранее [2, 3], такой же характер процесса имеет место в растворе гептана при увеличении соотношения $\text{Ti} : \text{Ni}$ или при повышении

концентрации $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$, когда соотношение Ti : Ni сохраняется постоянным. Было показано, что в этих случаях в растворе в гептане образуются новые высокоактивные центры полимеризации, обогащенные TiCl_4 . По-видимому, и в растворе толуола возникают аналогичные активные центры. Помимо кинетических данных, подтверждением этому является микроструктура полученных полимеров. При значительном увеличении концентрации катализатора или соотношения Ti : Ni содержание цис-

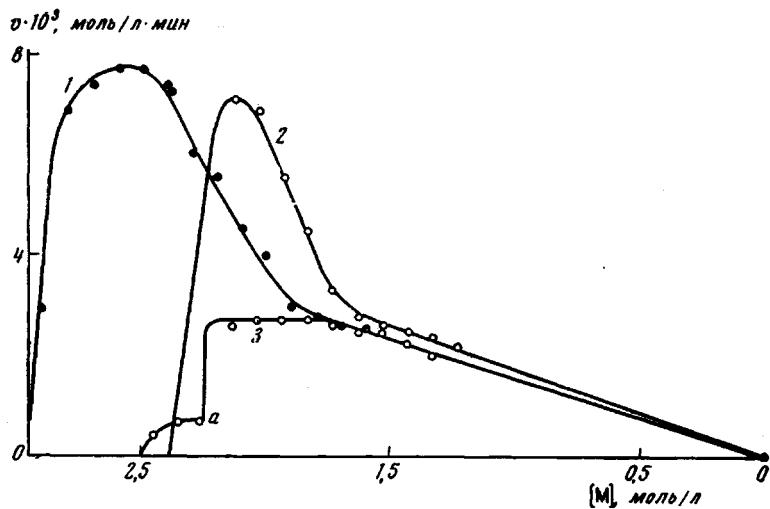


Рис. 3. Зависимость v от $[M]$ в ходе процесса при $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2] = 1,45 \text{ ммоль/л}$; Ti : Ni = 1,60 (1); 1,64 (2) и 1,73 (3)

звеньев в полибутадиене, образующемся в гептане, снижалось от 95 до 84% [2]. Содержание цис-звеньев в полимере, полученном в толуоле, при аналогичных обстоятельствах увеличивалось от 70% до той же величины (82–85%).

Действие двух типов активных центров иллюстрируется своеобразным ходом процесса полимеризации при повышенных температурах. Как видно

Скорость полимеризации бутадиена в толуоле под действием катализитической системы $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2 - \text{TiCl}_4$ и характеристика полученных полимеров при конверсии $\sim 50\%$

$[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2]$, моль/л	$[\text{TiCl}_4]$, моль/л	Бутадиен, моль/л	Ti : Ni ₂	T, °C	v , моль/ л·мин	Содержание звеньев, %		
						цис-	транс-	1,2-
1,48*	1,49	2,52	1,02	6,2	5,1	95,2	3,7	1,1
1,51*	2,09	2,55	1,38	6,3	4,5	93,0	5,7	1,3
1,48	2,44	2,50	1,64	6,1	0,70	—	—	—
1,50	17,8	2,63	11,2	6,1	11,8	82,0	16,6	1,4
1,48	92	2,49	62	6,2	150	81,5	16,6	1,9
5,95	13,9	2,45	2,33	6,2	31	83,2	14,5	2,3
1,47*	2,06	2,45	1,40	13,0	8,0	—	—	—
1,48	3,92	2,46	2,65	15,2	1,46	71,5	27,0	1,5
1,51	2,85	2,45	1,88	15,2	1,40	69,0	30,0	1,0
1,63	2,37	2,52	1,58	15,2	1,39	77,0	22,2	0,8
1,45	2,28	3,91	1,57	15,2	2,24	72,5	24,6	2,9
2,57	3,29	2,34	1,28	15,2	1,76	—	—	—
3,82	6,72	2,45	1,76	15,2	22,0	83,4	14,2	2,4
6,00	10,6	2,44	1,77	15,2	50,0	85,8	11,4	2,8

* Опыты проводили в гептане.

из рис. 3, после окончания индукционного периода скорость полимеризации резко падает, затем падение замедляется, и далее скорость полимеризации уменьшается пропорционально концентрации оставшегося в системе мономера. Такой ход процесса, по-видимому, объясняется тем, что вначале образуются два типа активных центров, причем более активные центры полимеризации быстро гибнут, а далее процесс протекает на менее активных, но стабильных центрах. Если полимеризацию начать при 6° , когда процесс протекает стационарно, т. е. высокоактивные центры полимеризации не образуются, а затем поднять температуру до 30° (рис. 3, точка *a*), то скорость процесса оказывается равной скорости полимеризации на менее активных центрах, образующихся при проведении процесса при 30° с самого начала.

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

Поступила в редакцию
21 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 185, 1323, 1969.
2. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, Высокомолек. соед., Б15, 796, 1973.
3. Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 209, 631, 1973.
4. Э. В. Кристальный, Н. В. Орехова, Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А12, 836, 1970.
5. Э. В. Кристальный, Е. В. Заболотская, А. Р. Гантмахер, Докл. АН СССР, 204, 1388, 1972.
6. Б. А. Долгоплоск, К. Л. Маковецкий, Е. И. Тинякова, О. К. Шараев, Полимеризация диенов под влиянием π -аллильных комплексов, «Наука», 1968.

УДК 541.64:536.7:547.298.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИД — ДИМЕТИЛФОРМАМИД

Р. Ф. Циперман, Л. И. Павлинов, Е. П. Краснов

В ряде работ [1–3] показано большое своеобразие растворов ароматических полиамидов в растворителях амидного типа. Однако полученных данных явно недостаточно для понимания механизма взаимодействия полимер — растворитель и прогнозирования наиболее важных свойств этих растворов.

В настоящей работе представлены результаты, полученные при исследовании термодинамических свойств системы поли-*m*-фениленизофталамид (П-*m*-ФИА) — диметилформамид (ДМФА). Выбор П-*m*-ФИА в качестве объекта диктовался не только научным интересом, но и практическими соображениями, ибо этот полимер служит основой для получения термостойкого волокна [4, 5] и блочных композиций [6].

Экспериментальная часть

Опыты проводили на аморфном П-*m*-ФИА, полученным низкотемпературной поликонденсацией *m*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофтальевой кислоты в системе ТГФ — вода — Na_2CO_3 [7, 8]. Средневязкостный молекулярный вес полимера, оцененный по методу [9], составлял 100 000.

ДМФА (х.ч.) дополнительно сушили над гидридом кальция и перегоняли под вакуумом.

В качестве экспериментальных методов для определения термодинамических параметров использовали калориметрию растворения полимера и регистрацию давления паров ДМФА над системами П-*m*-ФИА — ДМФА в широкой области концентраций при 20 — 50° . Измерения упругости пара ДМФА над полимерными системами про-