

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации стирола (1–5), изопрена (2, 6) и дивинила (3, 4) на ЛПБ (1, 3, 6) и на ЛПДЭ (2, 4, 5) при 50°

Рис. 4. Изменение сигнала ЭПР при полимеризации стирола (а–е) и дивинила (г) при 70 (а, г), 60 (б) и 50° (в) через 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 70 (7), 90 (8), 25 (9), 60 (10) и 100 мин. после начала полимеризации (11) и конверсиях 87 (а), 30 (б), 15 (в) и 97% (г)

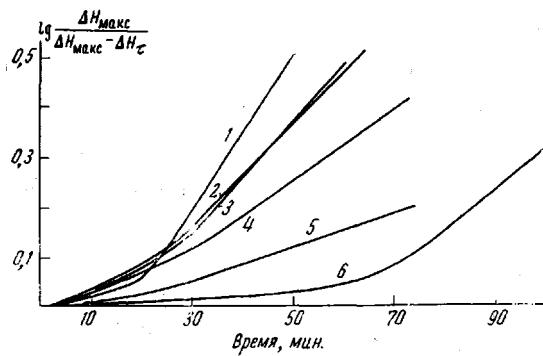


Рис. 3

Наличие в одном случае инициирующих полимерных литийорганических соединений (ПЛПБ, ПЛПДЭ), содержащих металлы по связи C–Li, а в другом случае ион-радикальных (ЛПБ, ЛПДЭ), обуславливает различие в скоростях полимеризации.

Воронежский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
5 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ямпольская, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 152, 1968.
2. В. П. Шаталов, В. С. Глуховской, Ю. А. Литвин, Авт. свид. № 337388, 1972.
3. В. П. Шаталов, И. Ю. Кирчевская, А. Р. Самоцветов, Н. П. Проскурина, Высокомолек. соед., A15, 2042, 1973.
4. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968.
5. P. Rempp, Bull. Soc. Chem. France, 4, 1605, 1968.

УДК 541(183.13+64):542.913

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ИОНИТОВ ТИПА ИА-1

**B. A. Вакуленко, I. B. Самборский, E. П. Кузнецова**

Применение *m*-фенилендиамина (ФДА) для синтеза ионитов известно давно, однако изучение процесса поликонденсации ФДА с формальдегидом носило эмпирический характер [1], не затрагивая существа химических превращений и химическую структуру получаемых продуктов.

ФДА при поликонденсации с формальдегидом дает гидрофильные гели в кислой среде. Нами исследован процесс поликонденсации ФДА с формальдегидом по изменению значения pH водного раствора до наступления гелеобразования. Поликонденсация ФДА с формальдегидом проходит в две стадии. Сначала при взаимодействии ФДА с метиленгликолем, в виде ко-

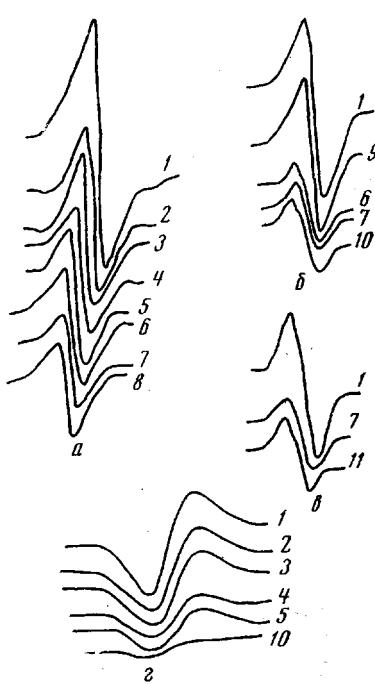
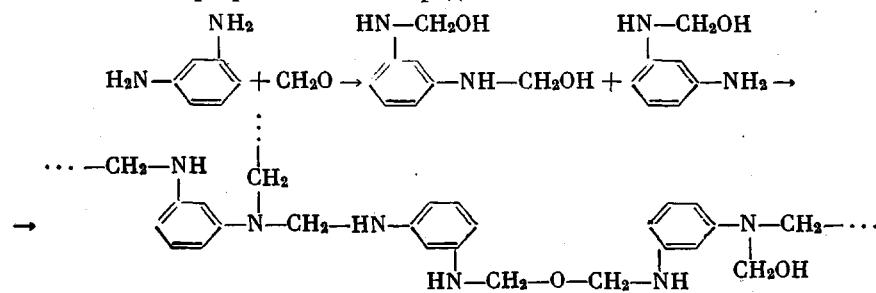


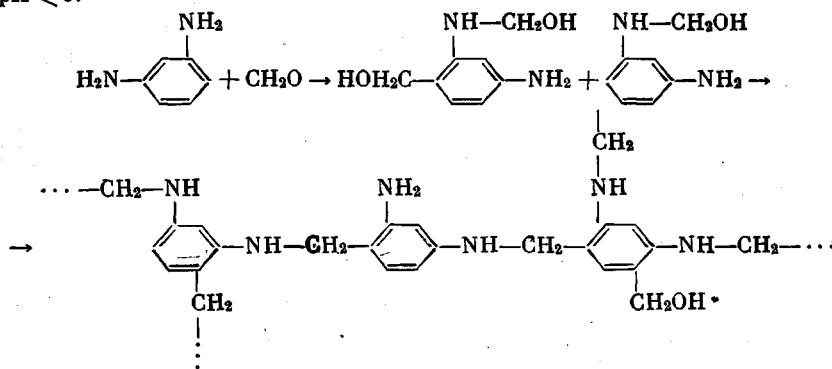
Рис. 4

торого формальдегид находится в водном растворе, образуются метиольные производные ФДА. На следующей стадии метиольные производные с высокой скоростью превращаются в полимерные продукты с выделением воды. Среднее значение констант скоростей обеих стадий реакции столь высоко, что делает возможным проведение процесса при большом избытке воды (т. е. в данном случае имеет место неравновесная поликонденсация).

Поликонденсация ФДА при концентрации кислот в растворе 1,2 моль/моль ФДА происходит в присутствии уксусной и муравьиной кислот при  $pH > 3$  (рис. 1), а в присутствии соляной и монохлоруксусной — при  $pH < 3$ . Согласно данным [2], конденсация ароматических аминов с формальдегидом при  $pH > 3$  проходит с образованием связей C—N, а при  $pH < 3$  с образованием как C—N, так и C—C-связей. Различные конечные значения  $pH$  раствора при поликонденсации ФДА с формальдегидом в присутствии разных кислот являются следствием различного химизма процессов. Реакции при  $pH > 3$  можно представить схемой



При  $pH < 3$ :



Введение модифицирующих добавок (фенол, резорцин) существенно не изменяет химических превращений аминогрупп ФДА при конденсации с формальдегидом.

Для экспериментальной проверки описанных процессов были определены тепловые эффекты реакции поликонденсации ФДА с формальдегидом

Кислота	соляная	монохлоруксусная	муравьиная	уксусная
Тепловой эффект, ккал/моль ФДА	12,4	19,5	23,7	24,8

Различным по химизму процессам поликонденсации соответствуют различные значения теплового эффекта. Помимо экспериментально определенных значений теплового эффекта поликонденсации по справочным данным рассчитаны общие тепловые эффекты обеих стадий реакции при  $pH > 3$  (23 ккал/моль ФДА) и при  $pH < 3$  (16,5 ккал/моль ФДА), используя энергию разрыва (образования) химических связей [3]. При расчете было сделано допущение, что при  $pH > 3$  образуются только связи C—N, при  $pH < 3$  происходит образование в равной степени связей C—N и C—C.

Рассчитанные значения теплового эффекта в первом случае удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, а во втором случае

превышают экспериментальные значения, что, по-видимому, свидетельствует о преимущественном образовании и в этом случае связей C—N.

С целью получения более регулярной трехмерной сетки в геле, аминогрупп различной степени замещения и разной основности, была использована двухстадийная конденсация в присутствии HCl. На первой стадии проводили поликонденсацию при  $\text{pH} > 3$  и небольшом количестве формальдегида, получая линейные олигомеры сравнительно небольшого молекулярного веса, которые на второй стадии при  $\text{pH} < 3$  конденсируются в трехмер-

Рис. 1. Зависимость pH раствора от времени поликонденсации ФДА с формальдегидом при  $10^\circ$  в присутствии уксусной (1), муравьиной (2), монохлоруксусной (3) и соляной кислот (4)

Рис. 2. ИК-спектры пленок ионитов, полученных с HCl (1) и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2, 3), до (1, 2) и после термообработки (3)

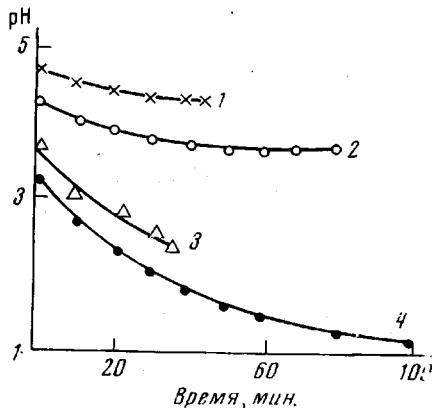


Рис. 1

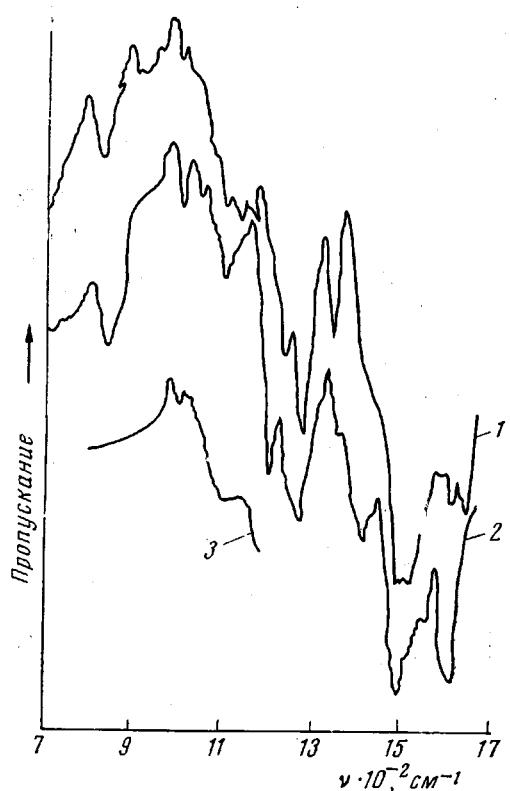


Рис. 2

ную макромолекулу. Образующийся гель подвергали термической обработке в условиях ограниченного испарения воды, что приводило к получению пористого ионита, содержащего метилольные группы и обладающего требуемыми сорбционными свойствами.

Для изучения химического строения синтезированных ионитов были сняты ИК-спектры (рис. 2). Появление в спектре ионита, полученного с HCl, полос поглощения в области  $800-950 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующих у ФДА, связано с дополнительным замещением ароматического кольца. Первичная ароматическая аминогруппа ФДА в полимерах в основном превращается во вторичную, и при этом деформационное колебание связи C—N смещается в область  $1280 \text{ см}^{-1}$  [4]. Наличие полосы поглощения  $1650 \text{ см}^{-1}$  характерно для деформационных колебаний первичных аминогрупп [5], смещенные в сторону высоких частот вследствие образования водородной связи в гидрохлориде первичной ароматической аминогруппы. В спектре ионита, полученного в присутствии уксусной кислоты, присутствует полоса поглощения  $1210 \text{ см}^{-1}$ , характерная для третичного амина с арилалкильными заместителями [6].

В ИК-спектрах обоих ионитов метилольные группы характеризуются колебаниями в области  $1010-1050$  и  $1250 \text{ см}^{-1}$  [7]. Первые полосы поглощения более характерны для метилольной группы (валентные колебания

С—О-связи) в аминополимерах, а последняя присуща структурам типа бензилового спирта (плоскостные деформационные колебания OH). Валентные колебания по ординарной связи С—О в области  $1100 \text{ см}^{-1}$  характеризуют диметиленэфирную группу в полученном геле [8], особенно при использовании в качестве катализатора уксусной кислоты. Эфирная связь практически исчезает при термической обработке геля, превращаясь в метиленовую.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
11 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Н. Ф. Богатова, Ученые записки ЛГУ, сер. химич. наук, вып. 12, 1953, стр. 121; Пат. ГДР 11587, 1956; 12749, 1956; 29260, 1964; Нат. ФРГ 972246, 1959.
2. W. V. Farrar, J. Appl. Chem., 14, 389, 1964.
3. Энергия разрыва химических связей, Справочник, Изд-во АН СССР, 1962.
4. К. Наканиси, ИК-спектры и строение органических соединений, «Мир», 1962.
5. Л. Беллами, ИК-спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. ИК-спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ, под ред. В. М. Чулановского, «Химия», 1969, стр. 276.
7. С. М. Райбурд, Л. А. Родионова, К. Н. Власова, Пласт. массы, 1960, № 7, 20.
8. Д. Б. Богуславский, Э. Э. Гольтеузен, В. А. Сапронов, С. А. Уваров, Т. А. Чавич, Прикладная спектроскопия (материалы XVI совещания), «Наука», 1969, ч. 2, стр. 76.

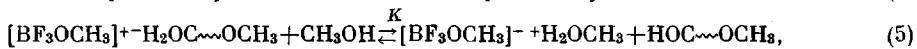
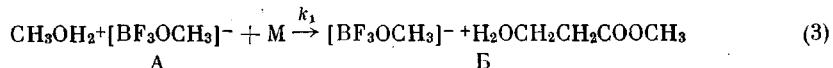
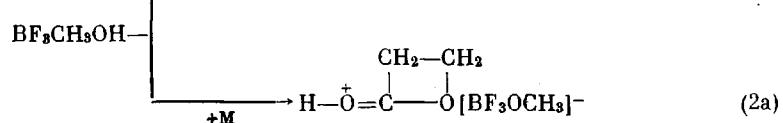
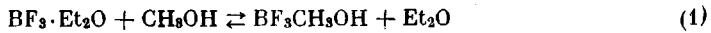
УДК 541.64:547.473-314

#### ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ $\beta$ -ПРОПИОЛАКТОНА

Л. К. Пахомова, И. С. Морозова, А. А. Берлин,  
М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян

При катионной полимеризации кислородсодержащих гетероциклов роль гидроксилсодержащих соединений (вода, спирты) как сокатализаторов, агентов передачи или обрыва определяется соотношением между концентрациями этих соединений и мономера в системе [1, 2]. Катионная полимеризация в растворе метилового спирта известна для азотсодержащего гетероцикла — конидина [3]. В случае полимеризации  $\beta$ -пропиолактона (ПЛ) под действием эфирата трехфтористого бора при соизмеримых концентрациях мономера и метанола (3 : 1, 6 : 1) были найдены олигомеры ПЛ. Настоящая работа посвящена изучению этого процесса.

Схему олигомеризации ПЛ, включающую реакции равновесного перекомплексования катализатора с имеющимися в системе молекулами, можно представить следующим образом:



где М — ПЛ.