вой между двумя найденными глубинами конверсии и осью абсцисс (заштрихованный участок на рис. 2, *а*). Величину теплового эффекта для 100%-ного превращения находили расчетом.

Средняя величина теплового эффекта полициклотримеризации ЦФП $\Delta H = -56{,}8$ *ккал/моль* или $-28{,}4$ *ккал/моль*, считая на одну группу —O—C≡N. Близкое совпадение этой величины с тепловым эффектом циклотримеризации фенилцианата ($\Delta H = -28{,}1$ *ккал/моль*) [1] дает основание полагать, что тепловой эффект гелеобразования в данном случае мал по сравнению с теплотой образования *s*-триазинового цикла. Кроме того, близкие значения тепловых эффектов образования *s*-триазинового цикла как при циклотримеризации фенилцианата, так и при полициклотримеризации ЦФП еще раз подтверждают высокую селективность полициклотримеризации арилдицианатов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак*, Докл. АН СССР, *212*, 1353, 1973.
2. *Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов*, Ж. физ. химии, *34*, 1794, 1965.
3. *С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, В. В. Коршак*, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 837.
4. *R. G. Charles, M. A. Pawlikowski*, J. Phys. Chem., *62*, 440, 1958.

УДК 541.64:547.538

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОМЕРОВ КАЛИЕВОЙ СОЛИ СТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ЕЕ ФТОРАНГИДРИДОВ С ИЗОМЕРАМИ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

С. Б. Макарова, К. М. Ройзен, Е. В. Егоров

Полимеры и сополимеры стиролсульфокислоты и ее производных представляют интерес в качестве исходных продуктов для получения полиэлектролитов, ионообменных мембран, а также ионитов с заранее заданными свойствами. В литературе имеется лишь одна работа, посвященная описанию сополимеризации *п*-стиролсульфоната калия (ССК) с техническим дивинилбензолом и стиролом. Процесс проводили в растворе диметилформамида (ДМФ) в присутствии третичного бутилперацетата при 100° в атмосфере азота [1].

В настоящей статье приведены результаты по исследованию реакционной способности изомеров ССК и стиролсульфонилфторидов при сополимеризации их с изомерами дивинилбензола.

Исходные продукты. *п*-ССК синтезирован по методу [1], уточненному в работе [2]. Содержание основного вещества 95—98%. *п*-Дивинилбензол (*п*-ДВБ) РТУЛ 63-49-67 выделен из технического ДВБ через медно-аммиачный комплекс, т. пл. 30° [3]. *м*-Дивинилбензол (*м*-ДВБ) выделен из технического ДВБ через медный комплекс, n_D^{20} 1,5770. *п*- и *м*-Изомеры стиролсульфонилфторидов (ССФ) синтезированы по методу [4]. *м*-ССФ — n_D^{25} 1,5270; *п*-ССФ — n_D^{20} 1,5370. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизован из метанола. *м*-ССК синтезирован омылением *м*-ССФ, содержание основного вещества 98—99%.

Определение констант сополимеризации сульфостиролов с изомерами дивинилбензола. Сополимеризацию проводили в растворе ДМФ для изомеров ССК, для изомеров ССФ— в бензоле при 70 и 80° соответственно и в присутствии 0,5 вес.% ДАК до глубины превращения 6—10%. Количество сульфостирола в сополимере определяли по содержанию серы и количеству кислотных групп. Расхождение параллельных опытов ±3—4%.

О реакционной способности мономеров судили по величинам констант сополимеризации r_1, r_2 и параметров Q и e. Результаты приведены в табл. 1. Расчет r_1 и r_2 проводили по уравнению Файнемана — Росса методом наименьших квадратов, исходя из значений которых и используя уравнение Алфрея — Прайса, были рассчитаны параметры Q_1 и e_1. Величины Q_2 и e_2 для изомеров ДВБ принимались для: *п*-ДВБ $Q_2 = 1{,}06$, $e_2 = -0{,}14$; *м*-ДВБ $Q_2 = 1{,}03$, $e_2 = -0{,}22$ [5].

Из данных табл. 1 следует, что *п*-ССК лучше сополимеризуется с *м*-ДВБ. При реакции с *п*-ДВБ сополимер в значительной степени обога-

Таблица 1

Параметры сополимеризации сульфостиролов (M_1) с изомерами ДВБ (M_2)

M_1	M_2	r_1	r_2	r_1r_2	Q_1	e_1
п-ССК	*п*-ДВБ	0,24±0,05	1,50±0,30	0,36	0,63	0,18
	м-ДВБ	0,20±0,05	0,54±0,20	0,11	0,91	1,22
п-ССФ	*п*-ДВБ	0,15±0,05	0,50±0,20	0,08	1,26	1,48
	м-ДВБ	0,30±0,05	0,10±0,10	0,03	3,91	1,65
м-ССФ	*п*-ДВБ	0,15±0,05	1,10±0,30	0,16	0,63	1,20
	м-ДВБ	0,60±0,10	0,32±0,10	0,19	1,67	1,06
м-ССК	*п*-ДВБ	0,3±0,1	2,1±0,3	0,63	0,407	0,54
	м-ДВБ	0,5±0,1	1,1±0,3	0,55	0,605	0,64

Таблица 2

Функция распределения f отрезков сульфостирола (M_1) и дивинилбензола (M_2) в сополимере

M_1 (в исходной смеси), мол.%	Изомер ДВБ (M_2)	Значения n в f	Сульфостирол (M_1)			
			п-ССК	*п*-ССФ	*м*-ССФ	*м*-ССК
87 ССФ (изомер)	*пара-*	1	0,40	0,50	0,50	0,39
		2	0,23	0,25	0,25	0,24
		3	0,15	0,13	0,13	0,15
		4	0,09	0,06	0,06	0,10
84 (*п*-ССК)	*мета-*	1	0,50	0,33	0,20	0,28
		2	0,25	0,32	0,16	0,20
		3	0,12	0,15	0,13	0,15
		4	0,06	0,11	0,11	0,11

M_2 (в исходной смеси), мол.%	Сульфостирол (M_1)	Значения n в f_n	Изомер ДВБ (M_2)	
			пара-	*мета-*
16 (*п*-ССК)	*п*-ССК	1	0,78	0,91
		2	0,18	0,09
		3	0,03	0,00
13 (изомер ССФ)	*п*-ССФ	1	0,93	0,98
		2	0,06	0,01
	м-ССФ	1	0,86	0,95
		2	0,12	0,04
	м-ССК	1	0,71	0,83
		2	0,20	0,14

щен дивинилбензольным компонентом. Подобная картина наблюдается при сополимеризации стирола с изомерами ДВБ [3]. Сополимеры *м*- и *п*-изомеров ССФ с *м*-ДВБ содержат больше сульфогрупп, а *м*-ССФ с *п*-ДВБ и *м*-ССК с *п*- и *м*-ДВБ обогащены звеньями ДВБ.

В табл. 2 приведены значения функции распределения f звеньев изомеров ССК и ССФ (M_1) в сополимерах с изомерами ДВБ (M_2), вычисленные по формулам

$$f_n(M_1) = \frac{\left[r_1 \cdot \left(\frac{M_1}{M_2}\right)\right]^{n-1}}{\left[1 + r_1\left(\frac{M_1}{M_2}\right)\right]^n}; \quad f_n(M_2) = \frac{\left[r_2 \left(\frac{M_2}{M_1}\right)\right]^{n-1}}{\left[1 + r_2\left(\frac{M_2}{M_1}\right)\right]^n}$$

Из изложенного следует, что введение сульфогруппы в бензольное ядро приводит к повышению реакционной способности сульфостиролов по сравнению со стиролом. Самой высокой реакционной способностью обладает *п*-ССФ.

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию 16 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. H. Wiley, S. F. Reed*, J. Amer. Chem. Soc., *78*, 2171, 1956.
2. *К. М. Ройзен, И. М. Билик*, Методы получения химических реактивов и препаратов, ИРЕА, вып. 20, 1969, стр. 118.
3. *Т. А. Аптова, Ю. Я. Бабушкин, Е. А. Гукасова, В. Е. Егоров, Г. В. Королев, С. Б. Макарова, Б. Р. Смирнов, Т. М. Чернявская*, Высокомолек. соед., *А12*, 1246, 1970.
4. *К. М. Ройзен, Т. Н. Коровина, С. Б. Макарова*, Методы получения химических реактивов и препаратов, ИРЕА, вып. 25, 1973, стр. 20.
5. *Р. А. Мелнгалве*, Диссертация, 1973.

УДК 541.64:539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ УРЕТАНОВОГО КАУЧУКА СЛОЖНОЭФИРНОЙ ПРИРОДЫ

Ю. Н. Хакимуллин, Ю. О. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, М. А. Гасникова

Известно, что плотность энергии когезии (ПЭК $= \delta_п^2$, где $\delta_п$ — параметр растворимости полимера) является мерой интенсивности межмолекулярных взаимодействий в полимере и имеет первостепенное значение для оценки растворимости и совместимости полимеров. Для уретановых каучуков этот важный фактор зависит, прежде всего, от природы олигомерного диола, примененного для синтеза эластомера, возрастая с увеличением полярности олигомерной цепи. Так, для полиуретана на основе олигоизопрендиола ПЭК $= 81$ *кал/см*^{3} [1], на основе олигобутадиеннитрилдиола — 86 *кал/см*^{3} [2], на основе простых олигоэфирдиолов — 90—95 *кал/см*^{3} [3]. Относительно ПЭК уретановых каучуков на основе сложных олигоэфиров данные различных исследователей существенно расходятся — от 96 [4] до 144 *кал/см*^{3} [3]. Во всех этих работах был применен метод Джи, основанный на допущении, что максимальная степень равновесного набухания слабо сшитого эластомера достигается в растворителе, параметр растворимости которого $\delta_р$ равен $\delta_п$ (в настоящее время это допущение вызывает серьезные возражения [5]).