

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашили, Высокомолек. соед., A12, 546, 1970.
 2. О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, Р. И. Граматикати, Н. Ю. Шахова, Высокомолек. соед., A12, 2593, 1970.
 3. Г. С. Матвелашили, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., A11, 53, 1969.
 4. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Х. Х. М. Али аль-Суфи, С. Ф. Белевский, Высокомолек. соед., A12, 323, 1970.
 5. О. Я. Федотова Е. И. Нестерова, Т. И. Винокурова, А. В. Треззов, Высокомолек. соед., A16, 2006, 1974.
 6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
 7. S. W. Cako, Mem. Coll. Engng. Kyushu, 6, 263, 1923.
 8. A. Fairfull, D. Reak, W. Short, T. WatKins, J. Chem. Soc. 1952, 4700.
-

УДК 541.64:547.538.141

ЭФФЕКТ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛСТИРОЛА ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СО СТИРОЛОМ И ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

Б. Н. Ласкорин, Н. П. Ступин, А. Н. Баскаков

Известна изомеризация ароматических соединений [1], например продуктов, образующихся в процессе синтеза дивинилбензола из диэтилбензола каталитическим дегидрированием. Технический дивинилбензол, содержащий примеси этилстиrolа и других компонентов, используют для образования поперечных связей в ионообменных смолах. Свойства анионитов на полистирольной основе зависят не только от плотности сшивки, но и от состава используемой дивинилбензольной фракции [2]. Состав и дозы исходных реагентов контролируют методом ГЖХ, в то время как структурный состав получаемых полимеров и характер химических реакций при сополимеризации исследован недостаточно из-за методических трудностей.

Нами разработаны методы полного количественного структурного анализа продуктов сополимеризации в производстве ионообменных смол на полистирольной основе по ИК-спектрам. Ввиду того, что литературные данные о точном отнесении полос поглощения в спектрах сшитых сополимеров стирола отсутствуют, предварительно были исследованы ИК-спектры большого количества сополимеров и ионообменных смол различных типов, в структуре которых содержались компоненты сивающего агента — технического дивинилбензола. Одновременно для внесения поправок на перекрывание спектральных полос нами были изучены ИК-спектры различных дивинилбензольных фракций, состав которых контролировали хроматографически. Отнесение полос в спектрах сополимеров стирола к индивидуальным структурным компонентам полимера было сделано на основе количественных измерений спектров сополимеров, при синтезе которых содержание определяемых компонентов намеренно изменяли в широких пределах. Принципы расчета были частично изложены ранее в работе [3].

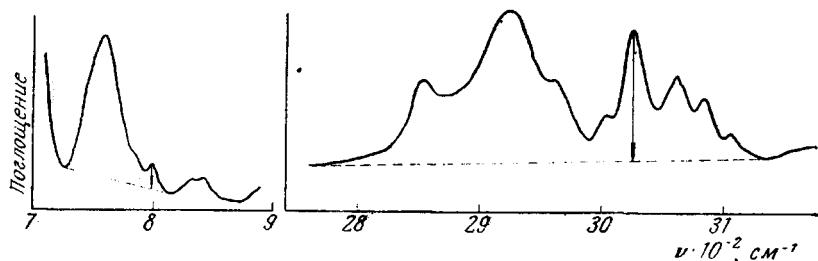
Используемые нами методы позволяют определять плотности сшивки *n*- и *m*-диvinilbenzolem, концентрации *n*- и *m*-полиэтилстиrolа (ПЭС), полистирола и общий баланс структурных компонентов непосредственно в готовом сополимере независимо от состава и доз исходных реагентов. Например, концентрации *f* полиэтилстиrolа (ЭС) и его изомеров в полимере могут быть определены по интенсивности полос при 2964 [3] и 798 cm^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания CH-групп *n*-полиэтилстиrolа), нормированным по общему поглощению ароматических ядер в сополимере при 3030 cm^{-1} [4] с помощью формул

$$f_{\text{ЭС}} = A_1 D_{2964}^* / D_{3030}^* + B_1 \quad (1)$$

$$f_{n\text{-ЭС}} = A_2 D_{798}^* / D_{3030}^* + B_2 \quad (2)$$

$$f_{m\text{-ЭС}} = f_{\text{ЭС}} - f_{n\text{-ЭС}} \quad (3)$$

Оптические плотности D^* измеряли методом базисной линии, как показано на рисунке. Коэффициенты в формулах (1) – (3) определены математической обработкой данных для эталонов. При синтезе эталонных образцов дозы реагентов тщательно контролировали методом газохроматографического анализа. В нашем случае $A_1 = -36,79$; $B_1 = -6,77$; $A_2 = 28,32$; $B_2 = -1,34$. Точность результатов измерений, охарактеризованная средними коэффициентами вариации v , при определениях по формулам (1) – (3) составляет: $v_1 = 10,1$; $v_2 = 6,7$; $v_3 = 19,5$ отн. % соответственно.



Полосы поглощения и способы их измерения при определении концентрации изомеров ПЭС в сополимерах стирола с дивинилбензолом по ИК-спектрам. Спектр образца 1,5 мг пробы в таблетке с 250 мг КBr записан на спектрофотометре UR-20 при щелевой программе 6

Применение разработанных методов определения концентрации изомерных звеньев полистирола позволяет изучать сополимеризацию этилстиrolа со стиролом и дивинилбензолом более углубленно. В нескольких сериях образцов сополимеров с различной дозой дивинилбензола, приготовленных в одинаковых условиях, но с использованием дивинилбензольных фракций различного состава (табл. 1), были определены концентрации

Таблица 1

Составы дивинилбензольных фракций, использованных для сополимеризации со стиролом

Наименование составных частей дивинилбензольных фракций	Содержание составных частей во фракциях, %			
	Фракция 1	Фракция 2	Фракция 3	Фракция 4
<i>m</i> -Дивинилбензол	9,70	12,51	16,80	20,96
<i>n</i> -Дивинилбензол	5,10	6,60	7,61	10,04
<i>m</i> -ЭС	20,25	21,86	28,13	26,35
<i>n</i> -ЭС	10,40	12,43	12,24	11,26
Стирол	4,44	2,59	1,00	0,78
Высшие непредельные	1,30	1,09	1,66	1,64
<i>m</i> -Диэтилбензол	22,77	21,17	18,14	13,01
<i>n</i> -Диэтилбензол	15,20	14,05	11,10	8,31
Пропиленбензол	1,65	1,14	—	—
Изопропиленбензол	1,70	1,10	0,59	0,52
Этилбензол	1,25	0,74	0,40	0,12
Толуол	1,05	0,66	0,13	0,09
Бензол	0,40	0,24	0,19	—

изомеров полистирола. За исключением изомеров полистирола результаты определения всех структурных компонентов соответствовали рассчитанным дозам в пределах точности определения при хорошей сходимости общего баланса структурных компонентов. При этом были обнаружены резкие отклонения в значениях соотношений *m*- и *n*-изомеров полистирола в полимерах γ^* и исходных реагентах γ при вариациях доз и состава спивающего агента (табл. 2), в то время как общее содержание полистирола в полимере соответствовало рассчитанной дозе в пределах точности определения этилполистирола 10,1 отн. %.

Таблица 2

Коэффициенты изомеризации этилстирола со стиролом и дивинилбензолными (ДВБ) фракциями различного состава

Сополимер №	Фракция №	Содержание ДВБ во фракции, %	ДВБ, %	$f_{\text{ДВБ}}/f_{\text{ЭС}}$	Соотношение <i>m</i> - и <i>n</i> -компонентов ЭС		$\alpha_i = \gamma^*/\gamma$
					в смеси мономеров γ	в полимере γ^*	
1	3	24,41	2	0,60	2,30	3,25	1,41
2	3	24,41	4	0,60	2,30	2,03	0,88
3	3	24,41	7	0,60	2,30	1,68	0,73
4	3	24,41	10	0,60	2,30	1,63	0,71
5	4	31,0	3	0,82	2,34	0,64	0,20
6	4	31,0	4	0,82	2,34	1,29	0,55
7	4	31,0	6	0,82	2,34	1,72	0,73
8	4	31,0	8	0,82	2,34	2,07	0,89
9	2	19,11	2	0,55	1,76	2,97	1,69
10	2	19,11	4	0,55	1,76	3,32	1,88
11	2	19,11	7	0,55	1,76	1,94	1,10
12	2	19,11	10	0,55	1,76	1,77	1,01
13	1	14,80	2	0,48	1,95	6,03	3,10
14	1	14,80	4	0,48	1,95	3,06	1,57
15	1	14,80	7	0,48	1,95	2,40	1,23
16	1	14,80	10	0,48	1,95	1,95	1,00

Это указывает на изомеризацию этилстирола при сополимеризации со стиролом и дивинилбензолом. Для количественной характеристики обнаруженного эффекта можно использовать коэффициент изомеризации $\alpha_i = \gamma^*/\gamma$. При $\alpha_i = 1$ изомеризация не наблюдается; при $\alpha_i > 1$ полимер обогащается *m*-ПЭС, при $\alpha_i < 1$ изомеризация протекает в сторону образования *n*-этилполистирола.

Легко видеть, что направление и степень изомеризации зависят от состава и дозы используемой при сополимеризации дивинилбензольной фракции (табл. 2). При высоких дозах дивинилбензола (7% ДВБ и более) изомеризации практически не наблюдается независимо от состава дивинилбензольной фракции. С уменьшением содержания дивинилбензола во фракции ниже 25% относительное содержание *m*-полиэтилстирола в сополимерах повышается ($\alpha_i > 1$), а при более высоких концентрациях, наоборот, возрастает относительное содержание *n*-полиэтилстирола ($\alpha_i < 1$). То, что изомеризация в данном случае происходит при низких температурах (<90°), наводит на мысль о возможной регулируемой каталитической активности органических структур, участвующих и возникающих в процессе сополимеризации. Выявление каталитически активных структур и установление механизмов процессов, происходящих с их участием, может составить предмет специального исследования.

Поступила в редакцию
11 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1959.
2. Б. Н. Ласкорин, Л. А. Федорова, Н. П. Ступин, Ж. физ. химии, 47, 964, 1973.
3. Б. Н. Ласкорин, Л. А. Федорова, Н. П. Ступин, Пласт. массы, 1971, № 12, 46.
4. Л. Веллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.