

Кристаллизацию, обусловливающую застудневание, можно также наблюдать в изотропной фазе, однако для этого необходимо более продолжительное время.

С учетом изложенного относительно кристаллизации в растворах ПБА следует принять, что область сосуществования двух фаз в системе ПБА — растворитель находится ниже кривой кристаллизации в интервале изучен-

Межплоскостные расстояния, d , Å

Объект	d_1	I/I_0	d_2	I/I_0	d_3	I/I_0	d_4	I/I_0	d_5	I/I_0	d_6	I/I_0
Анизотропный раствор	4,93	5	3,05	2	2,06	1	—	—	—	—	—	—
Студень-паста	4,99	10	3,07	5	2,08	3	4,37	10	3,81	9	2,29	2

П р и м е ч а н и е. I/I_0 — условная интенсивность рефлекса.

ных температур. Строго указать положение кривой кристаллизации в системе ПБА — ДМАА — 3% LiCl в настоящее время не представляется возможным.

Совокупность приведенных данных позволяет заключить, что фазовая диаграмма для системы ПБА — ДМАА — 3% LiCl характеризуется как типичной особенностью систем, способных переходить в ЖК-состояние, а именно, наличием узкой области сосуществования изотропной и анизотропной фаз, так и некоторым своеобразием, связанным с расположением двухфазной области под кривой кристаллизации.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
24 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 60, 1956.
2. P. J. Flory, J. Polymer Sci., 49, 105, 1961.
3. W. G. Miller, C. C. Wu, E. L. Wee, G. L. Santee, J. H. Rai, K. G. Goebel, Pure Appl. Chem., 38, 37, 1974.
4. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. С. Бандурян, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.
5. Франц. заявка 2010753, 1970.
6. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, Р. В. Антипов, С. С. Гоухберг, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Высокомолек. соед., Б15, 357, 1973.
7. Г. Е. Прозорова, А. В. Павлов, М. М. Иовлева, Р. В. Антипов, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б18, 111, 1976.

УДК 541.64:543.422.4

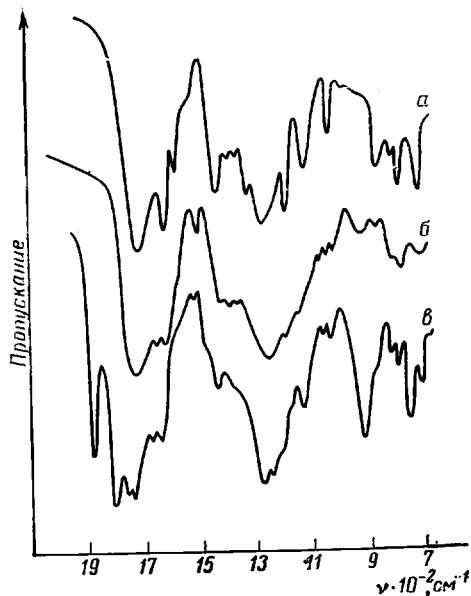
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОКСИЛЬНЫХ СТИРОЛДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНЫХ КАТИОННОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

**С. Б. Макарова, Н. В. Шабанова, С. И. Безуевская,
Б. В. Жаданов**

В настоящее время отечественная промышленность нуждается в ионитах, селективных к отдельным ионам или группе ионов. К таким ионитам, в частности, относятся карбоксилсодержащие катиониты. Карбоксильные катиониты на основе акриловой и метакриловой кислот в последние годы нашли достаточно широкое применение в различных областях науки и техники.

С целью создания карбоксилсодержащих катионитов аналитического назначения и расширения возможностей их использования нами были найдены условия введения различного количества карбоксильных групп в сополимеры стирола и дивинилбензола. На основе хлорметилированных стиролдивинилбензольных сополимеров, которые описаны ранее [1], синтезированы карбоксилсодержащие катиониты с одной карбоксильной группой (КРК) и с двумя карбоксильными группами (КРДК) в стирольном ядре. Полная обменная емкость КРК составляет 4–5 мг-экв/г, а КРДК – 6–7 мг-экв/г.

В данной работе исследованы карбоксильные катиониты, полученные на основе стирола с 2% *n*-дивинилбензола и изучены их ИК-спектры в области 700–4000 см⁻¹. ИК-спектры получены на спектрофотометре UR-20. Образцы катионитов после измельчения в вибромельнице в течение 15 мин. запрессовывали в таблетки с KBr (5 мг на 500 мг KBr). В ИК-спектре Н-формы катионита КРК (рисунок, а) кроме полос поглощения, характеризующих карбоксильную группу (1260, 1705 и 2500–2700 см⁻¹), присутствуют полосы поглощения бензольного кольца (1610, 1585, 1442 см⁻¹). В спектре Н-формы катионита КРДК (рисунок, б) по сравнению со спектром КРК полоса поглощения ν С=О смешена в область более высоких частот и становится дублетной. Рассмотрение спектров Н-форм катионитов показало, что они содержат все основные полосы поглощения димеров карбоновых кислот [2], но имеют ряд особенностей: полоса ν С=О в области 1700 см⁻¹ имеет два максимума (1665, 1715 см⁻¹); наблюдается широкая полоса ν OH в области 2800–3600 см⁻¹; полоса поглощения в области 1250 см⁻¹ сильно уширена; полоса поглощения δ OH в области 900 см⁻¹ почти полностью исчезает. Такие спектры, согласно данным Гонсалес – Санчеса [3], характерны для карбоновых кислот, молекулы которых ассоциированы друг с другом через молекулы воды. Расщепление полосы валентных колебаний С=О в области 1700 см⁻¹ и уширение полосы при 1250 см⁻¹ свидетельствует о том, что в гидратах существует два типа карбоксильных групп, ассоциированных различным образом. Для выяснения структуры синтезированных катионитов были исследованы ИК-спектры образцов после нагревания в течение 5 час. при 150°. Спектр катионита КРК (рисунок) после нагревания образца остался почти без изменения. В спектре катионита КРДК (рисунок, в) широкая полоса в области 1250 см⁻¹ разделилась на две с максимумами при 1220 и 1260 см⁻¹, резко усилилась полоса поглощения δ OH в области 900 см⁻¹, что связано с частичным удалением гидратной воды. Кроме того, в спектре появились две новые полосы с максимумами 1780 и 1850 см⁻¹, характерные для валентных колебаний С=О связи ангидридов кислот. Из литературных данных [4] известно, что о-фталевая кислота легко образует ангидрид даже при незначительном нагревании, причем, для ИК-спектра фталевого ангидрида характерны полосы поглощения С=О связи при 1775 и 1845 см⁻¹ [2]. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что синтезирован катионит,



ИК-спектры катионита КРК в Н-форме (а), катионита КРДК в Н-форме (б) и катионита КРДК после нагревания (в)

содержащий карбоксильные группы, расположенные в *ортоположении* друг к другу. Поскольку ранее [1] было доказано вхождение первой группы в *пара*-положение к винильной группировке, можно утверждать, что дикарбоксильный катионит имеет в своем составе 1,2,4-замещенные бензольные кольца.

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

Поступила в редакцию
26 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Б. Макарова, Н. В. Шабанова, С. И. Безуевская, Е. В. Егоров, Высокомолек. соед., Б18, 120, 1976.
2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963.
3. F. Gonzalez-Sánchez, Spectrochim. acta, 12, 17, 1958.
4. П. Кэррер, Курс органической химии, Госхимиздат, 1960, стр. 653.

УДК 541.64:532.77:537.3

О НЕСТАЦИОНАРНЫХ ИОННЫХ ИНЖЕКЦИОННЫХ ТОКАХ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

В. П. Будтов, Н. Н. Моргунов, Б. И. Сажин

Метод нестационарных ионных инжекционных токов (НИИТ) позволяет определять подвижность μ носителей заряда [1]. В [2] этот метод был применен для анализа молекулярного движения в пластифицированных полимерных диэлектриках, в [3] — в разбавленных и умеренно концентрированных растворах полимеров. Если в пластифицированных диэлектриках (концентрация полимера $c > 0,7 \text{ г/дл}$) не было обнаружено влияния ММ на величину μ , то в разбавленных растворах ($c < 0,10$) четко наблюдается зависимость μ от ММ качества растворителя, что нашло объяснение [4] при $c \rightarrow 0$.

В этой работе изучается НИИТ в широкой области концентраций ($c = 0,01 - 0,7$) и анализируется влияние ММ на μ .

Изучали растворы полистирола в диоксане. Молекулярная масса ПС, определенная по величинам характеристической вязкости, равна 10^4 , $3 \cdot 10^5$, $1,3 \cdot 10^7$.

Для разбавленных и умеренно концентрированных растворов ($c \leq 0,20$) наблюдения вели в прямоугольной стеклянной кювете. На дно кюветы наливался раствор медного купороса в диоксане (ярко-синий раствор); сверху — исследуемый раствор. Электрическое поле прикладывали перпендикулярно границе раздела. Расстояние между электродами H варьировали ($0,5 - 3 \text{ см}$). Без приложения электрического поля граница между инжектирующим электродом и исследуемым раствором не размывалась в течение 2–4 час. (плотность инжектирующего электрода больше плотности раствора). При напряженностях электрического поля E , меньше некоторой величины E_0 , не наблюдалась инжекция: рост тока со временем. При $E > E_0$ наблюдался рост тока со временем, что

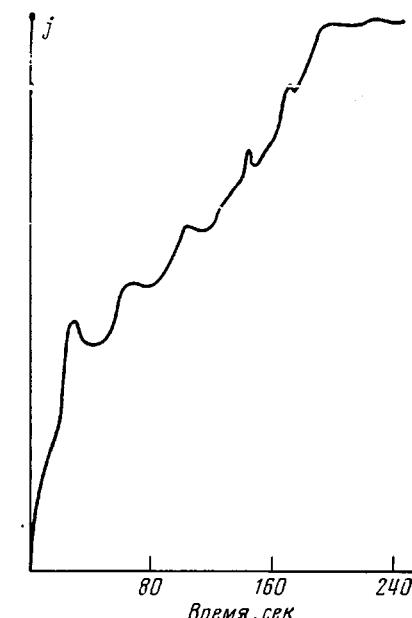


Рис. 1. Зависимость НИИТ (отклонения пера самописца) от t при небольших напряженностях электрического поля ($H=1 \text{ см}$, $c=0,10$, $E=1,8 \text{ в/см}$). Каждый максимум тока соответствует прохождению окрашенной «нити» через раствор полимера

фиксировалось на ленте самописца. При этом проводили и визуальные наблюдения. С увеличением тока j со временем t наблюдалось появление