

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров А. И. // Восстановление деталей машин напылением и наплавкой. М., 1967. С. 3.
2. Силуянов В. П., Надольский В. А., Лукелов П. И. // Прогрессивные способы восстановления деталей машин. Минск, 1988. С. 73.
3. Родченко Д. А., Баркан А. И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 1. С. 111.
4. Харитонов В. В., Юркевич О. Р. // Инж.-физ. журн. 1986. Т. 4. № 3. С. 379.
5. Диагностика плазмы/Под ред. Хаддстоуна Р., Леонарда С. М., 1967. С. 21.
6. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М., 1984. 415 с.
7. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. С. 32.
8. Родченко Д. А., Петроковец Б. М., Баркан А. И. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1983. № 4. С. 52.
9. Скорогод А. З., Жандаров С. Ф. А с. 1459437 СССР // Б. И. 1989. № 6. С. 250.
10. Калачев А. А., Клюшина Т. А., Шапиро А. М., Кофман В. Л., Артамонова С. Д., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 180.
11. Амано Т., Хасида И. // Кагаку то когё. 1985. Т. 59. № 11. С. 469.

Институт механики металлокомпозитных
систем АН БССР

Поступила в редакцию
19.03.90

УДК 541.64:546(212+56)

© 1991 г. Ю. С. Перегудов, А. Н. Амелин, В. М. Перелыгин

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТА МЕДИ С ВОДОЙ

Исследован процесс взаимодействия полистиролсульфоната меди с водой при 298, 308, 318 К калориметрическим и осмометрическим методами. Процесс взаимодействия является экзотермическим. Проведено сравнение экспериментальных значений с вычисленными по теории Манинга. С повышением температуры нарастает отклонение экспериментальных данных от расчетных. Осмотические коэффициенты в исследованном концентрационном интервале мало зависят от концентрации полиэлектролита и незначительно изменяются с ростом температуры.

В промышленности полистиролсульфокислота (ПССК) и ее соли используются для очистки стоков гальванических производств и изготовления антистатических покрытий. Поэтому представляет несомненный интерес проведение физико-химических исследований свойств полистиролсульфонатов (ПСС) переходных и тяжелых металлов. Скерьянс с сотр. исследовал теплоты разбавления ПСС щелочных, щелочно-земельных металлов, цинка, лантана [1–4]. Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии температуры на физико-химические свойства ПСС переходных металлов. Нами были проведены калориметрические и осмометрические исследования ПСС меди (ПСС-Сu).

ПССК получена сульфированием серной кислотой при 373 К ПС с $M_n = 2 \cdot 10^5$ [5]. Получены спектрофотометрические кривые поглощения раствора ПССК (спектрофотометр СФ-24) в ультрафиолетовой области 300–190 нм. Максимум светопоглощения соответствует 261 нм. Перевод кислоты в ПСС-Сu осуществляли ионообменным способом при пропускании раствора ПССК через колонку с ионитом КУ-2 в медной форме. Раствор ПСС-Сu подвергали очистке диализом через целлофановую мембрану и концентрированию на вакуумном испарителе. Концентрацию ПСС-Сu определяли титрованием кислоты, выделившейся при пропускании ПСС-Сu через сульфокатионит в водородной форме. Полученный раствор был прозрачным, голубого цвета, его pH=5.

Калориметрические исследования проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 298, 308, 318 К. Погрешность измерений тепловых эффектов оценивали по теплоте растворения хлорида калия, она составляла 1%. Осмотическое давление измели на мембранным осмометре [5] для тех же температур.

Концентрационные зависимости энталпии разбавления ПСС-Си при различных температурах представлены на рис. 1, этот процесс сопровождается экзотермическими эффектами, причем с повышением температуры экзотермичность увеличивается. Возможно, это обусловлено тем, что, согласно работе [6], при разбавлении растворов полиэлектролитов происходит разворачивание макромолекул. В разбавленных растворах они приобретают стержнеобразную форму с минимальным запасом энергии. Значения теплот разбавления водных растворов ПСС-Си рассчитаны из термокинетических кривых. За отсчетное состояние принята минимальная концентрация m_0 равновесного раствора ПСС-Си, так как, согласно работе [7], экстраполяция к бесконечному разбавлению невозможна. Эта концентрация зависит от чувствительности применяемого в исследовании микрокалориметра.

Экспериментальные значения энталпий сравнивали с расчетными, полученными на основе модели конденсированных зарядов на поверхности молекулы полиэлектролита по теории Маннинга [8]. Теоретическое уравнение для расчета энталпии разбавления полиэлектролита от начальной концентрации m до конечной концентрации m_0 имеет вид

$$\Delta H_{m \rightarrow m_0} = \frac{-RT}{2z^2} \xi^n \left(1 + \frac{T}{D} \frac{dD}{dT} \right) \ln \frac{m_0}{m},$$

где $\xi = \frac{e^2}{DkTb}$ — плотность заряда на макромолекуле полиэлектролита

(если $\xi < 1$, то $n=1$, если $\xi > 1$, то $n=-1$); z — заряд противоиона; e — заряд протона; D — диэлектрическая постоянная растворителя; k — константа Больцмана; b — расстояние между соседними зарядами на полиионе.

Значения теплот разбавления были рассчитаны при значениях $\xi=1,4$; 2; 3. Наиболее удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных прямых наблюдается при $\xi=2$.

Из рис. 1 следует, что расчетные значения интегральных энталпий разбавления изменяются в качественном соответствии с экспериментальными результатами. Однако с повышением температуры нарастает отклонение экспериментальных значений от теоретических. Это обстоятельство, очевидно, является следствием увеличивающегося влияния неэлектростатического взаимодействия между цепями макромолекул полиэлектролита с ростом температуры и концентрации полиэлектролита. При сравнении влияния указанных факторов на теплоты разбавления ПСС-Си с изученными аналогичными зависимостями для щелочно-земельных ПСС, приведенных в работе [9], можно отметить меньшее влияние температуры и концентрации на раствор ПСС-Си. Это обстоятельство, видимо, обусловлено большей степенью связанности ионов меди с функциональными сульфогруппами.

Осмотические коэффициенты φ для ПСС-Си были рассчитаны из результатов измерения осмотических давлений по формуле $\varphi=\pi/cRT$, где c — концентрация раствора полиэлектролита в расчете на 1 моль; π — осмотическое давление, Па; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, К.

Результаты расчетов представлены на рис. 2. Полученные нами данные хорошо совпадают с результатами, приведенными в работе [10]. Отметим две особенности полученных результатов: первая — аномально низкие значения осмотических коэффициентов даже по сравнению с аналогичными зависимостями для щелочно-земельных ПСС [9] в такой же

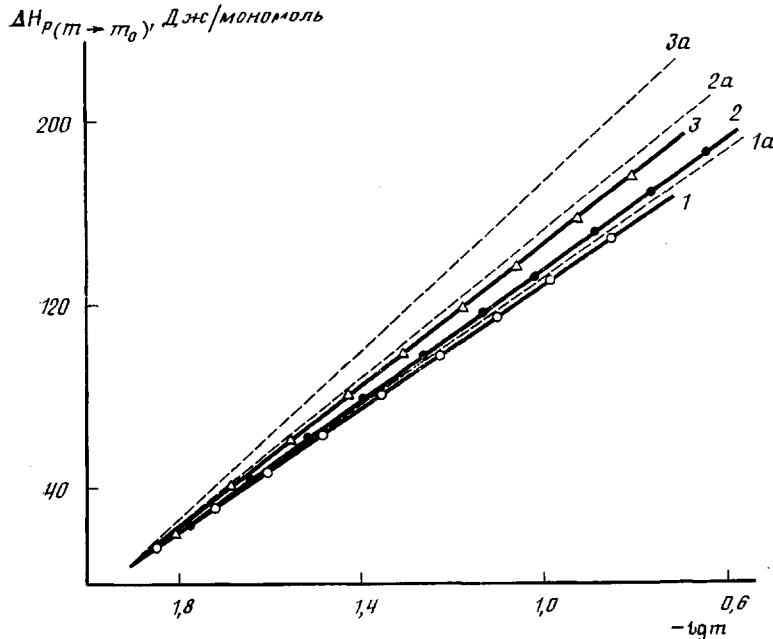


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных (1–3) и расчетных (1a–3a) значений теплоты разбавления ПСС-Сu при 298 (1, 1a), 308 (2, 2a) и 318 К (3, 3a)

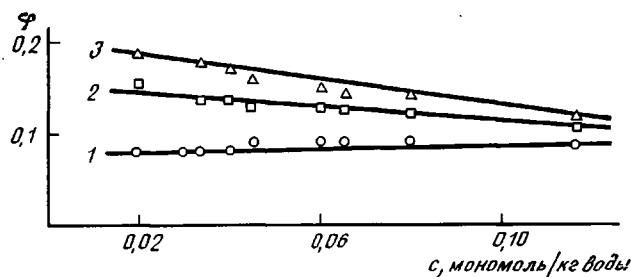


Рис. 2. Осмотические коэффициенты ПСС-Сu при 298 (1), 308 (2) и 318 К (3)

концентрационной области. Вторая особенность заключается в том, что осмотические коэффициенты мало зависят от концентрации и незначительно изменяются с ростом температуры. Эти два обстоятельства также подтверждают высказанное нами предположение о большей степени связанныности ионов меди по сравнению с ионами щелочно-земельных металлов с сульфогруппами макромолекул полиэлектролита. Высказанное предположение согласуется с существующим мнением [11] о преобладающем взаимодействии двухвалентный ион — полион при низких концентрациях по сравнению с взаимодействием двухвалентный ион — растворитель при высоких концентрациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skerjanc J., Dolar D., Leskovsek D. // Z. phys. Chem. 1970. B. 70. S. 31.
2. Skerjanc J., Hocevar S., Dolar D. // Z. phys. Chem. 1973. B. 86. S. 311.
3. Skerjanc J., Dolar D., Leskovsek D. // Z. phys. Chem. 1967. B. 56. S. 218.
4. Skerjanc J., Kozak D., Hocevar S., Vesnaver G., Jus B., Dolar D. // Biophys. Chem. 1976. V. 6. № 1. P. 9.

5. Матусевич В. В. Дис... канд. хим. наук. Минск: ИФОХ АН БССР, 1988. 207 с.
6. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1965. 772 с.
7. Schulze W. // Z. Elektrochem. 1954. B. 58. S. 165.
8. Manning G. S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 3. P. 924.
9. Vesnaver G., Kranjc Z., Pohar C., Skerjanc J. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 14. P. 3845.
10. Oman S. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 7. S. 2141.
11. Reddy M., Marinsky J. A., Sarkar A. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 22. P. 3891.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
09.04.90

УДК 541.64:547.313.2

© 1991 г. В. А. Захаров, Л. Г. Ечевская, Т. Б. Микенас

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ
С ВОДОРОДОМ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
НА ВАНАДИЙМАГНИЕВОМ И ТИТАНМАГНИЕВОМ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Изучено влияние водорода на молекулярную массу ПЭ при синтезе на катализаторах, содержащих хлорид ванадия или хлорид титана, нанесенных на высокодисперсный хлорид магния. Определен порядок реакции по водороду и рассчитаны отношения констант скоростей переноса цепи с водородом к константе скорости роста. Найдено, что ванадиймагниевые системы обладают более высокой реакционной способностью в отношении регулирования молекулярной массы ПЭ водородом, чем титанмагниевые.

Сравнительно недавно нами были представлены некоторые данные по кинетике полимеризации этилена на высокоактивном катализаторе, содержащем хлорид или оксихлорид ванадия, нанесенный на высокодисперсный дихлорид магния — ванадиймагниевый катализатор (ВМК) [1]. Одной из особенностей ванадиймагниевых катализаторов, отличающих их от ранее изученных титанмагниевых (ТМК), содержащих в своем составе хлорид титана в сочетании с хлоридом магния, является возможность получения в присутствии ВМК полиэтилена с широким ММР [2].

В литературе имеются сведения о реакциях переноса полимерной цепи при полимеризации этилена на ТМК различного состава [3–8]. Однако данные о наиболее важной из этих реакций — о переносе цепи с водородом — ограничены. В частности, только в работах [5, 7, 8] приведена величина константы этой реакции. Данные о процессах ограничения роста полимерной цепи при полимеризации этилена на нанесенных ВМК в литературе отсутствуют.

В настоящей работе изучено влияние концентрации водорода на молекулярную массу ПЭ, получаемого на нанесенных ТМК и ВМК, определен порядок реакции по водороду и по этим данным рассчитано отношение констант скоростей переноса цепи с водородом к константам скорости роста.

Использовали два образца ВМК, которые получали, согласно работам [1, 2], нанесением VCl_4 (ВМК-1) или $VOCl_3$ (ВМК-2) на высокодисперсный дихлорид магния (поверхность 80 m^2/g). Содержание ванадия в обоих образцах 1,8 вес. %. ТМК получен нанесением тетрахлорида титана на аналогичный носитель; содержание Ti 1,1 вес. %.

Полимеризацию этилена проводили в реакторе объемом 0,7 л в среде гексана при интенсивном перемешивании, постоянном давлении этилена и температуре 80°. В качестве сокатализатора использовали триизобутил-