

мах ниже, чем на ЭДТА-формах в таких же условиях (см. табл. 2), но для факторов разделения имеет место обратное соотношение. Например, факторы разделения ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} при $\text{pH}=8,0$ на аннионите АВ-17Х2 в форме четырехзамещенных солей ЭДТА и ФТК равны соответственно 3,3 и 4,4.

Отличительной особенностью аннионитов в ферри- и ферроцианидной формах является их высокая поглотительная способность по отношению к ионам серебра. Аннионный обмен (см. табл. 1) в таких системах составляет $<5\%$ величины поглощения серебра (см. рисунок), что практически не сказывается на емкости ионита по серебру. Как видно из рисунка, эти солевые формы можно использовать для избирательного концентрирования ионов серебра из смесей с ионами металлов, образующих с противоионом смолы более растворимые соли, чем серебро.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зими́на И. Ф., Поляк Н. А., Старобинец Г. Л., Осовская П. Э.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1971, № 2, с. 13.
2. Зими́на И. Ф., Поляк Н. А., Старобинец Г. Л., Насеников Е. С.—Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1972, № 2, с. 18.
3. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе.—М., 1960, с. 346, 293—295, 63.
4. Поляк Н. А., Зими́на И. Ф., Старобинец Г. Л., Малашевич Ж. В.—Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1971, № 2, с. 42.
5. Поляк Н. А., Зими́на И. Ф.—Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1973, № 2, с. 69.
6. Поляк Н. А., Зими́на И. Ф.—Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1974, № 2, с. 63.
7. Тананаев И. В., Сейфер Г. В., Харитонов Ю. Я. и др. Химия ферроцианидов.—М., 1971, с. 18, 32, 228.

Поступила в редакцию
28.12.78.

Кафедра аналитической химии

УДК 541.64 : 547(39+538)

В. В. ГРИГОРЬЕВ, Л. К. БУРЫКИНА, И. П. ЗЯТЬКОВ

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ П-ФОРМИЛСТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРЕ

Одним из методов синтеза сополимеров является сополимеризация мономеров в растворе [1—4]. Этот метод позволяет избежать таких недостатков блочной сополимеризации, как неконтролируемое резкое увеличение скорости реакции в результате гелевого эффекта и в связи с этим получение сополимеров, в значительной степени неоднородных по молекулярным весам, составу и т. д. Кроме того, проведение сополимеризации в различных средах позволяет определенным образом изменять некоторые физико-химические характеристики сополимеров [3, 4]. Очень важно для дальнейшего использования получение сополимеров с различными молекулярными массами, имеющих узкое молекулярно-массовое распределение.

Нами проведено изучение сополимеризации п-формилстирола и метилметакрилата в среде осадителей (метанол, изопропанол) и в растворителе — хлорбензоле.

Экспериментальная часть

п-Формилстирол синтезировали по методике [5], очищали трехкратной перегонкой в вакууме: $75-76^\circ\text{C}$, 2 тор., $n_D^{25} 1,5972$. Метилметакрилат очищали по методике [6]. Содержание мономера 99,7—99,8%. Динитрил

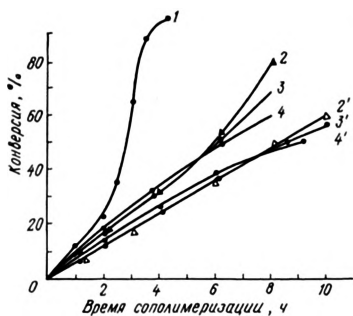


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени сополимеризации в блоке (1), изопропанол (2 и 2'), метаноле (3 и 3') и хлорбензоле (4 и 4')

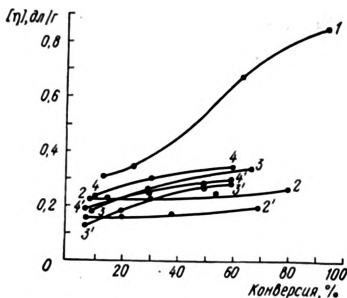


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости сополимеров от конверсии при сополимеризации в блоке (1), изопропанол (2 и 2'), метаноле (3 и 3'), хлорбензоле (4 и 4'); 2, 3, 4 — содержание мономеров в растворе 50 об.%; 2', 3', 4' — содержание мономеров в растворе 30 об.%

азонизомасляной кислоты перекристаллизовывали из метанола; т. пл. 102—103°C. Растворители очищали по обычным методикам. Сополимеризацию проводили при $70 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Мольное соотношение мономеров п-формилстирол: метилметакрилат 1:10.

Сополимеры очищали пересаживанием из хлористого метилена в 6—7-кратный избыток метанола, тщательно промывали на фильтре и сушили в вакууме до постоянного веса.

Молекулярно-массовое распределение сополимеров определяли методом дробного осаждения с использованием системы растворитель:осадитель — ацетон:метанол (выделяли 9—11 фракций, потери при фракционировании не превышали 10—15% массы исходного сополимера).

Вязкость растворов измеряли в вискозиметре типа Уббелюде в хлорбензоле при $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

Кинетику реакции сополимеризации п-формилстирола и метилметакрилата изучали при содержании мономеров в растворе 30 и 50 об.%.

Применение в качестве инициатора динитрила азонизомасляной кислоты (содержание ДАК 0,02 моль/л в расчете на момеры) позволяет считать скорость иницирования постоянной [7].

Из рис. 1 следует, что скорость сополимеризации в растворе ниже, чем в блоке, и падает с уменьшением концентрации мономеров. При использовании в качестве реакционных сред алифатических спиртов (метанол и изопропанол) предполагалось проведение осадительной сополимеризации. Однако вопреки ожиданию, оказалось, что при проведении сополимеризации в метаноле и изопропанол до глубины порядка 45% образующийся сополимер растворяется в реакционной среде. В результате для процесса сополимеризации в спиртах характерны закономерности гомофазной сополимеризации (отсутствие эффекта автоускорения и низкие скорости процесса). Скорости сополимеризации во всех растворителях практически одинаковы до глубины порядка 45% независимо от концентрации мономеров в растворе (см. рис. 1). На глубоких стадиях сополимеризации, когда концентрация сополимера становится достаточно высокой, происходит некоторое увеличение скорости реакции в спиртах.

Для гетерофазных процессов характерной чертой является широкое, часто мультимодальное молекулярно-массовое распределение (ММР)

образующихся продуктов, что является результатом различия элементарных констант роста и обрыва в различных фазах. Это может привести также к изменению реакционной способности мономеров [4].

Сополимеры, полученные в блоке и в растворах при конверсии 30—35%, были подвергнуты фракционированию методом дробного осаждения в системе ацетон — метанол. Результаты химического анализа полученных фракций показывают, что в данной системе фракционирование происходит по молекулярным массам. Гомополимеры при фракционировании не обнаружены.

Дифференциальные кривые ММР исследованных образцов унимодальны. При этом для сополимеров, полученных в растворах, характерно значительно более узкое ММР, чем для блочного образца.

Анализ кинетических кривых и дифференциальных кривых ММР сополимеров, полученных в спиртах, позволяет сделать вывод о том, что механизм процесса аналогичен механизму сополимеризации в хлорбензоле.

Проведение сополимеризации в растворе приводит к значительному уменьшению характеристических вязкостей (рис. 2), а следовательно, и молекулярных масс полученных сополимеров по сравнению с сополимеризацией в блоке [8]. Снижение концентрации мономеров в реакционной среде также приводит к уменьшению характеристических вязкостей сополимеров.

Значения характеристических вязкостей сополимеров несколько возрастают в процессе реакции в хлорбензоле и метаноле, в изопропанол-е они практически не изменяются с конверсией. Это объясняется тем, что изопропанол, благодаря наличию подвижного третичного атома водорода в молекуле, является эффективным регулятором молекулярных масс сополимеров.

Химический анализ сополимеров, полученных в блоке и в растворах,

Определение констант сополимеризации
п-формилстирола (M_1) и метилметакрилата (M_2)

Растворитель	M_1	M_2
Хлорбензол	1,09	0,30
Метанол	1,08	0,28
Изопропанол	1,03	0,29
Блок	1,03	0,27

показал, что содержание п-формилстирола в сополимерах в пределах ошибок эксперимента одинаково при одинаковой конверсии. По методу Файнмена — Росса [9] рассчитаны константы сополимеризации п-формилстирола и метилметакрилата в указанных растворителях при содержании мономеров в реакционной смеси 50 об.%. Данные, приведенные в таблице, под-

тверждают независимость констант сополимеризации от условий проведения реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bradbury J. H., Melville H. W.—Proc. Roy. Soc., 1954, v. A222, p. 456.
2. Lewis F. M., Walling C., Cummings W., Briggs E. R., Mayo F. R.—J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 1519.
3. Sharabash M. M., Guile R. L.—J. Macromol. Sci., 1976, v. A10, № 6, p. 1039.
4. Ганичева С. И., Гальперин В. М., Николаев А. Ф. Новое в области синтеза и переработки полимеризационных пластмасс.—Л., 1977, с. 21.
5. Dale W. J., Starr L., Strobel C. M.—J. Organ. Chem., 1961, v. 26, p. 2224.
6. Коршак В. В. Методы высокомолекулярной органической химии.—М., 1953, с. 339.
7. Walling C.—J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1930.
8. Григорьев В. В., Бурькина Л. К., Зятьков И. П., Сагайдак Д. И.—Высокомолек. соед., 1978, т. Б20, № 3, с. 191.
9. Fineman M., Ross S. D.—J. Polymer Sci., 1950, v. 5, p. 259.