

окраски индикатора, считая, что за это время реакция гидролиза протекает наполовину. Однако гидролиз протекает так быстро, что его продолжительность трудно измерить.

А л к о г о л и з. 1,86 г целлюлозы этерифицировали три-*n*-бутилборатом. Полученный ПБЭЦ обрабатывали три раза метанолом (по 100 мл) и отгоняли избыточный метанол и образовавшийся триметилборат в виде азеотропа с т. кип. 54°. Вес целлюлозы, высущенной после такой обработки, составлял 1,94 г; содержание бора в ней было незначительным (следы).

А м и н о л и з. 1,42 г целлюлозы этерифицировали триметилборатом и к полученному ПБЭЦ из капельной воронки приливали 50 мл раствора бензиламина в *o*-ксилоле (1 : 2 по объему). Гетерогенную смесь нагревали в течение двух час. с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой и затем отгоняли растворитель. Оставшуюся в колбе целлюлозу кипятили несколько раз в горячей воде, отжимали и сушили на воздухе. Вес сухой целлюлозы после опыта — 1,3824 г.

Г и д р о л и з (карбоновыми кислотами). 1,03 г целлюлозы этерифицировали три-*n*-пропилборатом. К полученному ПБЭЦ приливали ледянную уксусную кислоту (в последующих опытах 100%-ную муравьиную или масляную кислоты) и смесь нагревали при кипении в течение двух час. с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой. После отгонки кислоты оставшуюся в колбе целлюлозу кипятили несколько раз в горячей воде, отжимали и высушивали. Вес целлюлозы после опыта — 1,01 г.

Выходы

1. Переэтерификацией алкилборатов целлюлозой получены полиборные эфиры целлюлозы; установлено, что этерификация гидроксильных групп целлюлозы протекает полностью.

2. В результате обработки полиборных эфиров целлюлозы водой, спиртами, аминами и карбоновыми кислотами образуется целлюлоза, по свойствам близкая к исходной.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
16 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953.
2. Н. И. Никитин. Химия древесины и целлюлозы, изд-во АН СССР, 1962.
3. В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский, Высокомолек. соед., 6, 1458, 1964.
4. Я. Я. Макаров-Землянский, В. В. Герцев, Ж. общ. химии, 35, 272, 1965.
5. В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский, Ж. общ. химии, 36, 1918, 1966.
6. P. M. Maitlis, Chem. Revs., 62, 223, 1962.
7. В. Джеярд, Химия органических соединений бора, изд-во «Химия», 1966.
8. R. C. Mehrotra, G. Srivastava, J. Indian Chem. Soc., 39, 526, 1962.
9. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, Ж. общ. химии, 29, 3124, 1959.
10. В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский, Изв. ВУЗов СССР, серия Химия и химич. технология, 1966, № 4, 606.
11. N. Higao, S. Vagi, J. Chem. Soc. Japan, 74, 1073, 1954.
12. Пат. США, 294100, 1958.

УДК 66.095.26:678(742+86):678.01:54

СИНТЕЗ ГОМОГЕННЫХ ИОНИТОВЫХ МЕМБРАН ПРИВИВКОЙ К ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКЕ СОПОЛИМЕРОВ *α*-ФЕНИЛВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, С. Н. Сивидова

Настоящая работа является продолжением исследований по получению гомогенных ионитовых мембран прививкой винильных мономеров к полиолефиновым пленкам [1, 2].

В последнее время большое внимание уделяется методу непосредственного введения ионогенных групп в молекулу полимера прививкой мономера, содержащего ионогенную группу. Этот метод имеет то преимущество, что не требует проведения химических превращений после прививки.

В качестве мономера, содержащего ионогенные группы, нами выбрана α -фенилвинилфосфиновая кислота (α -ФВФК) (т. пл. 113—114°, что отвечает литературным данным [3]). О способности α -ФВФК к сополимеризации и о свойствах ее сополимеров с акриловой кислотой (АК) и акрилонитрилом (АН) было сообщено ранее [3—5].

В качестве исходной пленки нами использована нестабилизированная полипропиленовая пленка, имеющая следующие показатели:

Толщина пленки, μ	90
[η] (в декалине, 135°)	3,0
Прочность при растяжении, $\kappa\text{Г/см}^2$	350
Разрывное удлинение, %	700
Температура размягчения, °С	158—162
Атактичность, %	6,1

Наличие в макромолекуле полипропилена атома водорода у третичного атома углерода позволяет синтезировать привитые сополимеры методом передачи цепи.

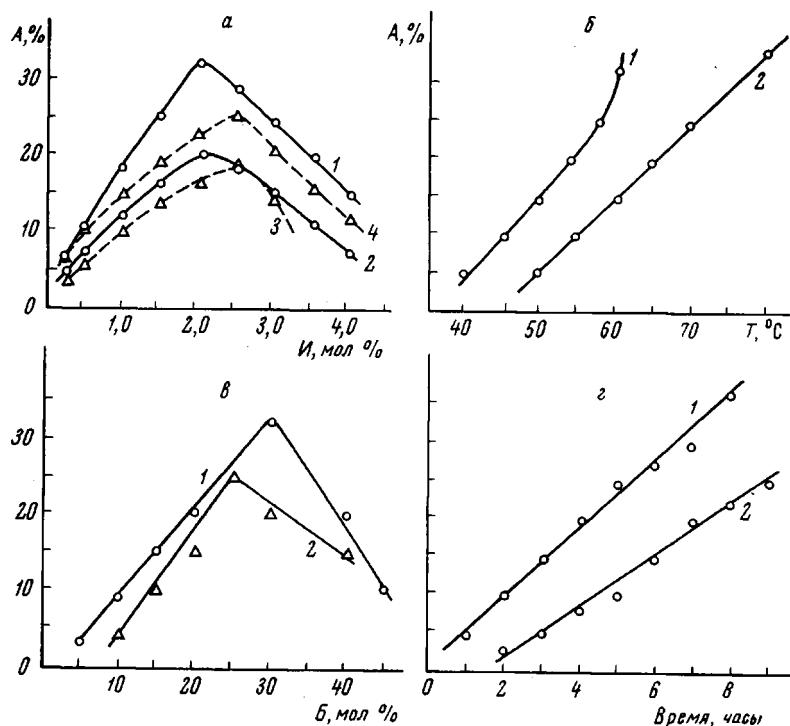
При исследовании реакции привитой сополимеризации α -ФВФК с АК или АН к полипропиленовой пленке нами изучалось влияние типа и количества инициатора, температуры, соотношения мономеров и продолжительности реакции на выход привитого сополимера. Результаты этих исследований приведены на рисунках, *a*—*г*.

Из рисунка, *a* видно, что эффективность прививки сополимеров α -ФВФК с АН к полипропиленовой пленке при применении в качестве инициатора перекиси бензоила (ПБ) составляет 32%, а в случае прививки сополимеров α -ФВФК с АК при применении динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) эффективность прививки — 25%; в обоих случаях содержание α -ФВФК в исходных смесях мономеров составляло 25 мол. %. Привитую сополимеризацию проводили при 65°.

При увеличении концентрации инициатора до 2 мол. % в случае ПБ и 2,5 мол. % в случае ДАК выход привитого сополимера возрастает; при дальнейшем увеличении концентрации инициаторов выход привитого сополимера уменьшается. Это можно объяснить тем, что при больших концентрациях инициатора скорость образования статистического сополимера α -ФВФК с АН или АК преобладает над скоростью привитой сополимеризации. Уменьшение выхода привитого сополимера при повышении концентрации инициатора, по-видимому, связано также с образованием более коротких привитых ветвей, что не компенсируется прививкой большего числа ветвей. Уменьшение молекулярного веса образующего статистического сополимера и привитых ветвей приводит не только к тому, что облегчается взаимодействие растущих радикалов с полипропиленом вследствие понижения вязкости реакционной смеси, но и легче происходят реакции растущих макрорадикалов друг с другом и с растущими привитыми ветвями, приводящие к обрыву цепи.

На рисунке, *b* приведена зависимость эффективности прививки от температуры при постоянной концентрации инициатора ПБ (2 мол. %) и одинаковом содержании α -ФВФК в исходных смесях мономеров (25 мол. %). Из рисунка, *b* видно, что с повышением температуры от 40 до 70° эффективность прививки возрастает. При проведении реакции при 80° в случае сополимера α -ФВФК с АК привитый сополимер содержит только карбоксильные группы. Данные элементарного анализа показывают, что при 80° прививается только АК, в то время, как при более низких температурах получаются привитые сополимеры, содержащие фосфор.

На рисунке, в показана зависимость эффективности прививки от соотношения мономеров в исходной смеси при проведении реакции при 65° и концентрации ПБ 2 мол. % от суммы мономеров. С увеличением содержания α -ФВФК в исходной смеси мономеров до 25 мол. % в случае сополимеров α -ФВФК с АК и до 30 мол. % в случае сополимера α -ФВФК с АН выход привитого сополимера увеличивается; дальнейшее увеличение содержания α -ФВФК в смеси мономеров приводит к понижению выхода



Зависимость эффективности прививки ($A, \%$):

a — от типа и количества инициатора: 1, 2 — прививка сополимеров α -ФВФК с АН; 3, 4 — прививка сополимеров α -ФВФК с АК; 1, 3 — инициатор ПБ; 2, 4 — инициатор ДАК; I — инициатор. Мольное соотношение α -ФВФК : АК и α -ФВФК : АН в исходных смесях мономеров 1 : 3;

b — от температуры: 1 — прививка сополимеров α -ФВФК с АН (мольное соотношение α -ФВФК : АН = 1 : 3); 2 — прививка сополимеров α -ФВФК с АК (мольное соотношение α -ФВФК : АК = 1 : 3). Инициатор ПБ, 2 мол. % от суммы мономеров;

c — от соотношения мономеров в исходной смеси: 1 — прививка сополимеров α -ФВФК с АН; 2 — прививка сополимеров α -ФВФК с АК.

d — Содержание α -ФВФК в исходной смеси мономеров. Инициатор ПБ, 2 мол. % от суммы мономеров;

e — от продолжительности процесса: 1 — прививка сополимеров α -ФВФК с АН; 2 — прививка сополимеров α -ФВФК с АК. Инициатор ПБ, 2 мол. % от суммы мономеров. Мольное соотношение α -ФВФК : АН и α -ФВФК : АК в исходной смеси 1 : 3

привитого сополимера. Это происходит в результате увеличения вероятности образования малоактивного радикала при взаимодействии растущего полимерного радикала с молекулой α -ФВФК.

Как следует из рисунка, *г*, с увеличением продолжительности процесса прививки эффективность прививки возрастает при постоянной температуре (65°), одинаковом содержании α -ФВФК в исходной смеси мономеров (25 мол. %) и постоянной концентрации инициатора (ПБ, 2 мол. %). В случае прививки сополимеров α -ФВФК с АК выход возрастает с 2,5 до 25 % при увеличении продолжительности реакции с 2 до 9 час., а в случае прививки сополимеров α -ФВФК с АН выход возрастает с 5 до 32 %, когда время увеличивается с 1 до 8 час.

На основании этих результатов нами были выбраны условия процесса привитой сополимеризации, представленные в табл. 1.

С целью определения содержания привитого сополимера в продуктах реакции пленки экстрагировали в аппарате Сокслета в течение 6—8 час. этанолом от статистического сополимера α -ФВФК с АК или АН. Содержание статистического сополимера в пленке не превышало 1—2 %. Затем пленки экстрагировали в аппарате Сокслета n -гептаном в течение 8—10 час. для удаления полипропилена. Содержание полипропилена в случае прививки сополимера α -ФВФК с АК составляло 10 %, а в случае при-

Таблица 1

Прививка сополимеров к полипропилену

Сополимер	Мольное соотношение α -ФВФК : АК (АН)	Температура, °С	Время, часы	Инициатор	Количество инициатора, мол. %	Выход привитого сополимера, %	Содержание фосфора в привитом сополимере (среднее), %
α -ФВФК — АК	0,38	70	9	ДАК	2,5	25	1,5
α -ФВФК — АН	0,45	60	8	ПВ	2,0	32	2,5

вивки сополимера α -ФВФК с АН — 5—6 %. Оставшаяся нерастворимая часть представляет собой пленку из полипропилена, к которому привиты сополимеры α -ФВФК с АК или с АН.

Для расчета частоты прививки (Q), характеризующейся числом элементарных звеньев полипропилена между привитыми ветвями сополимеров α -ФВФК с АК или с АН, нами были определены методом светорассеяния молекулярные веса статистических сополимеров, экстрагированных из продуктов прививки смесей мономеров к пленке.

Принимая состав и молекулярный вес привитых ветвей идентичными составу и молекулярному весу образующегося статистического сополимера, можно определить частоту прививки боковых ветвей.

Мольное соотношение компонентов (α -ФВФК и АК; α -ФВФК и АН) в привитых ветвях рассчитывали по данным элементарного анализа на содержание фосфора и углерода.

По результатам элементарного анализа вычисляли отношение основных звеньев m (звенья α -ФВФК) к основным звевьям p (звенья АК или АН) (m/p) статистического сополимера.

Определив молекулярный вес статистического сополимера, можно найти абсолютные значения m и p , вычислив предварительно среднестатистический молекулярный вес основного звена из отношения m/p .

По результатам анализа привитого сополимера, освобожденного от статистического сополимера и не вступившего в реакцию полипропилена, вычисляют отношение n : ($m + p$), показывающее, сколько основных звеньев

Таблица 2

Частота прививки

Мол. вес исходного полипропилена	Мол. вес сополимера α -ФВФК — АН	Мол. вес сополимера α -ФВФК — АК	$\frac{n}{m+p}$	$\frac{m}{p}$	\bar{P} сополимера	Q	Число ветвей сополимера, приходящихся на 1 цепь полипропилена
513 000	123000	—	13	0,33	1410	16280	1,9
513 000	—	147000	4,7	0,10	1790	8420	1,4

полипропилена приходится на одно основное звено сополимера. На одну боковую ветвь, коэффициент полимеризации которой равен \bar{P} , придется Q основных звеньев полипропилена, т. е. частота прививки (Q) будет равна $Q = \bar{P}n/(m + p)$. В табл. 2 приведены результаты определения частоты прививки.

Для определения одной из характеристик структуры привитых пленок — степени кристалличности — нами был применен рентгенографиче-

ский метод [6]. Степень кристалличности исходного полипропилена составляла $\sim 50\%$. Степень кристалличности полипропилена, к которому привит сополимер α -ФВФК с АК при соотношении α -ФВФК : АК в смеси мономеров, равном 0,38, составляла $\sim 50\%$; при соотношении 0,25— $\sim 70\%$. Степень кристалличности пленки, к которой привит сополимер α -ФВФК с АН, взятых в мольном соотношении 0,45 : 1 в исходной смеси, составляла $\sim 40\%$. Выход привитых сополимеров был одинаков во всех случаях.

Из приведенных выше данных видно, что в случае прививки сополимеров α -ФВФК с АН степень кристалличности понижается. Это обусловливается тем, что сополимер α -ФВФК с АН имеет аморфную структуру, вследствие чего суммарное содержание кристаллической фазы в привитой пленке уменьшается. На это указывалось также и в работе [7].

Увеличение степени кристалличности в случае прививки сополимеров α -ФВФК с АК объясняется тем, что, по-видимому, участки такого сополимера сами являются «зародышами» кристаллизации.

Полученные нами пленки полипропилена с привитыми ветвями сополимеров α -ФВФК с АК или с АН являются катионообменными гомогенными мембранами.

Мембранны, содержащие фосфорнокислые группы, могут быть применены для селективного выделения ионов поливалентных металлов.

Максимальная обменная емкость полученных пленок с привитыми ветвями сополимеров α -ФВФК с АК составляла 1,0—1,5 мг-экв/г, с привитыми ветвями сополимеров α -ФВФК с АН — 2,0—2,5 мг-экв/г.

Выводы

1. Исследована реакция привитой сополимеризации α -фенилвинилфосфиновой кислоты с акриловой кислотой или с акрилонитрилом к полипропиленовой пленке. Изучено влияние различных факторов на эффективность прививки.

2. Получены катионообменные гомогенные мембранны с фосфорнокислыми группами с максимальной емкостью 1,0—1,5 мг-экв/г в случае прививки к полипропилену сополимера α -фенилвинилфосфиновой кислоты с акриловой кислотой и 2,0—2,5 мг-экв/г в случае прививки сополимера α -фенилвинилфосфиновой кислоты с акрилонитрилом.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
16 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Тевлина, С. В. Котлярова, И. П. Лосев, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд. «Наука», 1964, стр. 189.
2. А. С. Тевлина, С. В. Котлярова, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 6, 1337, 1964.
3. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, С. П. Новикова, С. Н. Сивидова, Высокомолек. соед., 7, 2160, 1965.
4. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Аловитдинов, Высокомолек. соед., 7, 1913, 1965.
5. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина и др., Авт. свид. 166833; Бюлл. изобретений, 1964, № 23; Б. Б. Левин, Г. С. Колесников и др., Авт. свид. 176682; Бюлл. изобретений, 1965, № 23.
6. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Пласт. массы, 1965, № 8, 50.
7. У Жун Жуй, А. А. Конклин, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1964, № 6, 12.