

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Oster, V. Nishijima, *Neuer Methods of Polymer Characterisation*, ed. by B. Ke. Intersci. Pub. J. W., 1964; Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 169—187.
2. Г. М. Баренбойм, А. Н. Доманский, К. К. Туроверов, Люминесценция биополимеров и клеток, изд-во «Наука», 1966.
3. S. S. Yahagi, F. A. Bovey, R. Lumry, *Nature*, **200**, 242, 1963.
4. J. M. Longworth, F. A. Bovey, *Biopolymers*, **4**, 1115, 1130, 1966.
5. T. Azumi, H. Azumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2317, 1966.
6. J. B. Birks, *Nature*, **214**, 1187, 1967.
7. J. Eisinger, M. Gueron, R. C. Shulman, T. Yamane, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, **55**, 1015, 1962.
8. J. A. Gally, G. M. Edelman, *Biochim. Biophys. Acta*, **60**, 499, 1962.
9. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., **A9**, 2431, 1967.
10. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, *J. Polymer Sci.*, **C23**, 309, 1968.
11. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., **8**, 1045, 1966.
12. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, *J. Polymer Sci.*, **C16**, 1619, 1967.
13. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., **A11**, 372, 1969.
14. E. A. Chandross, J. Ferguson, E. G. McRae, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3554, 1966; E. A. Chandross, J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3564, 1966.

УДК 66.095.26:661.728

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА

В. И. Курлянкина, В. А. Молотков, О. П. Козьмина

Соли трехвалентного кобальта, легко окисляющие спирты [1, 2], не получили такого широкого распространения в качестве инициаторов прививки к целлюлозе синтетических полимеров, как, например, соли четырехвалентного перия. Имеются лишь указания о прививке к целлюлозе и крахмалу акрилонитрила [3, 4], причем в [4] из-за жестких условий реакции в основном протекала гомополимеризация акрилонитрила.

Наши исследования условий и кинетики привитой полимеризации с использованием солей трехвалентного кобальта показали, что при торможении побочной реакции иона кобальта и воды (понижением температуры и pH среды, подбором соответствующего аниона) можно получать сополимеры целлюлозы с различными синтетическими полимерами. Прививка, в частности, легко осуществляется при 0° в среде 0,1 н. HClO_4 или 0,5 н. H_2SO_4 , так как в этих условиях Co^{3+} реагирует преимущественно с целлюлозой (рис. 1).

Получены сополимеры целлюлозы с полиметилакрилатом (ПМА), полиметилметакрилатом (ПММА), полиакриламидом (ПАА), полиакрилонитрилом (ПАН), поли-2-метил-5-винилпиридином (ПМВП), полиакриловой (ПАК) и полимет-

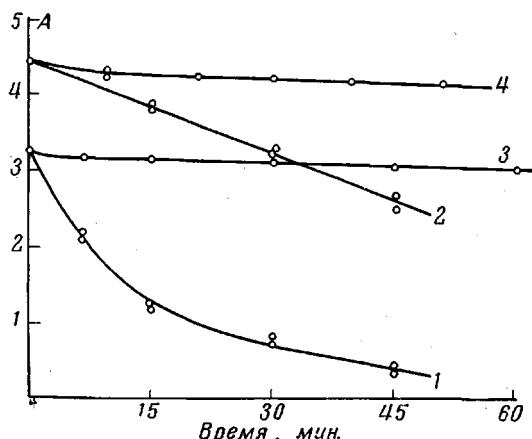


Рис. 1. Расход Co^{3+} на реакцию с целлюлозой (1 и 2) и водой (3, 4) при окислении гидратцеллюлозного волокна в водном растворе 0,1 н. HClO_4 (1, 3) и 0,5 н. H_2SO_4 (2, 4) при 0° (0,6 г волокна на 50 мл раствора). А — концентрация Co^{3+} в растворе, моль/л · 10³

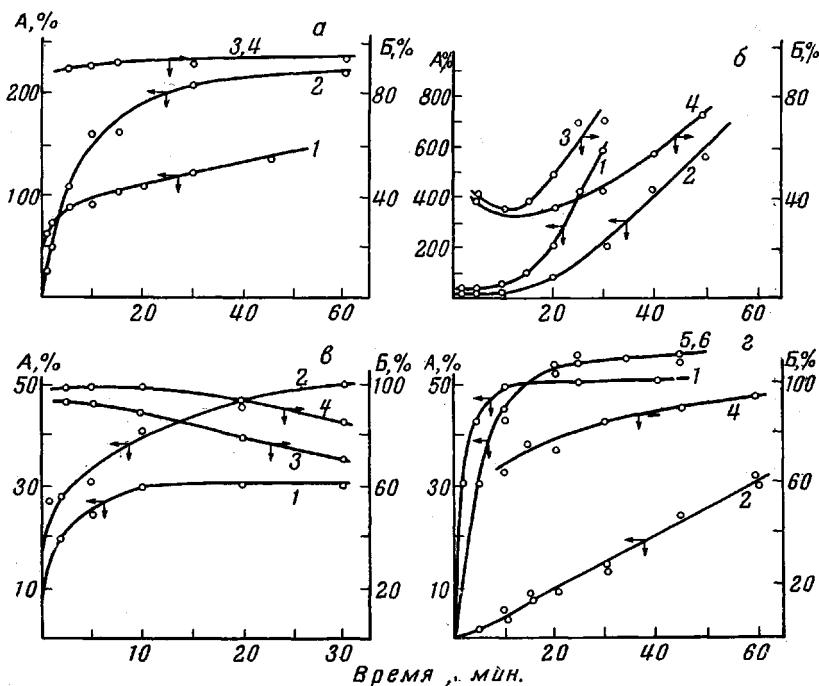


Рис. 2. Прививка к гидратцеллюзному волокну полиметилакрилата (а), полиакриламида (б), поликарилонитрила (в), поли-2-метил-5-винилпиримидина (г, кривые 1, 3, 4) и полиметакриловой кислоты (д, кривые 5, 6)

А — количество привитого полимера по отношению к весу исходной целлюлозы (1, 2, 5, 6); Б — количество привитого полимера по отношению к весу мономера, вступившего в реакцию полимеризации (3, 4).
Прививка в 0,1 н. HClO_4 — 1а, 1в, 1г, 3а, 3в, 5г; в 0,5 н. HClO_4 — 1б, 3б; прививка в 0,5 н. H_2SO_4 — 2а — 2г; 4а — 4г; 6г

акриловой кислотами (ПМАК) с различным содержанием привитого полимера в зависимости от природы мономера (рис. 2, табл. 1). Из всех исследованных мономеров наиболее активно прививается акриламид (рис. 2, б), причем полимеризация идет вплоть до полного исчерпания мо-

Таблица 1

Состав привитых сополимеров при инициировании полимеризации
солями Co^{3+}
(Время реакции 30 мин.)

Мономер	Весовое соотношение привитый полимер — исходная целлюлоза, %			
	0,1 н. HClO_4		0,5 н. H_2SO_4	
	хлопок	гидратцеллюзное волокно	хлопок	гидратцеллюзное волокно
Метилакрилат	240	125	330	210
Метилметакрилат	70	60	52	65
Акриламид	550	430	300	220
Акрилонитрил	42	30	26	50
Метакриловая кислота	32	55	33	54

номера. Образование гомополимера в большинстве случаев (ПМА, ПММА, ПАН, ПМВП в сернокислой среде) незначительно: 70—90% вступившего в реакцию мономера расходуется на образование привитого сополи-

мера (см. рис. 2). Увеличение гомополимеризации наблюдалось при прививке к целлюлозе ПМВП (в растворе хлорной кислоты) и ПМАК. В первом случае это может быть связано с образованием легкополимеризующейся полимерной сетки.

Таблица 2

Средние коэффициенты полимеризации полимерных цепей, привитых к гидратцеллюлозному волокну

Мономер	Время реакции, мин.	Среда	Количество привитого полимера к весу исходной целлюлозы, %	$[\eta]^*$	Коэффициент полимеризации
Метилакрилат	30	0,1 н. HClO_4	130	2,18	5370
	30	0,5 н. HClO_4	317	3,95	12400
	30	0,5 н. H_2SO_4	210	5,40	19700
Метилметакрилат	30	0,5 н. H_2SO_4	65	2,64	7762
	5	0,5 н. HClO_4	43	0,90	1410
Акриламид	30	0,5 н. HClO_4	600	1,45	2130
	5	0,5 н. H_2SO_4	30,5	1,50	2230
	30	0,5 н. H_2SO_4	244	1,75	2560
2-Метил-5-винил-пиридин	10	0,1 н. HClO_4	49	1,58	1960
	45	0,5 н. H_2SO_4	23	0,17	103
	60	0,5 н. H_2SO_4	31	0,20	130

* $[\eta]$ определяли для ПМА и ПММА в хлороформе, ПАА — в воде, ПМВП — в диметилформамиде.

щихся солей хлорнокислого 2-метил-5-винилпиридина, во втором — с окислением Co^{3+} метакриловой кислоты [5]. Вследствие высокой активности Co^{3+} реакция привитой сополимеризации легко протекает как на гидрат-, так и на нативной целлюлозе (см. табл. 1) в отличие от сополимеризации в присутствии солей Ge^{4+} и Mn^{3+} .

Молекулярный вес цепей привитого сополимера зависит от строения мономера и его растворимости в реакционной среде (табл. 2).

Наиболее интересные данные получены при прививке 2-метил-5-винилпиридина, образующего (при проведении реакции в растворе в 0,5 н. H_2SO_4) большое число коротких цепей (коэффициент полимеризации ~ 100), что не наблюдается при инициировании прививки другими соединениями.

Таблица 3

Свойства гидратцеллюлозного волокна, окисленного при 0° 0,0035 мольным раствором Co^{3+} в 0,5 н. H_2SO_4

Время окисления, мин.	$[\eta]$	Коэффициент полимеризации	Карбонильные группы, моль/глюкозное звено $\cdot 10^2$	Карбоксильные группы, моль/глюкозное звено $\cdot 10^3$
0	1,54	417	1,67	3,9
10	1,52	409	1,55	3,3
20	1,46	393	0,96	3,2
30	1,37	369	1,25	3,1
В аналогичных условиях без Co^{3+} за 2 часа	1,54	417	1,59	3,0

Окисление целлюлозы солями Co^{3+} в отсутствие мономера показало, что за время реакции существенной деструкции макромолекулы и накопления в ней карбонильных и карбоксильных групп не происходит (табл. 3).

Экспериментальная часть

Сернокислый трехвалентный кобальт получали электролитическим окислением [6], хлорнокислый — из сернокислого путем обменной реакции с $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в растворе в 2 н. HClO_4 . Прививку осуществляли при 0° и интенсивном перемешивании. Навеску целлюлозы (0,6 г) заливали раствором 0,1 н. HClO_4 или 0,5 н. H_2SO_4 (50 мл), предварительно охлажденным до 0° . Через раствор в течение 20 мин. продували аргон, затем вводили 5 г свежеперегнанного (перекристаллизованного) мономера и хлорнокислый или сернокислый кобальт из расчета 0,0017 и 0,0035 моль/л. После окончания реакции сополимер отделяли и экстрагировали соответствующим растворителем.

Для характеристики привитого полимера целлюлозную часть молекулы подвергали ацетолизу [7] или гидролизу [8]. Средний коэффициент полимеризации привитых цепей рассчитывали по характеристической вязкости растворов [9—12]; молекулярный вес целлюлозы — на основании характеристической вязкости ее растворов в растворе кадмийэтилендиаминового комплекса [13]. Карбонильные группы в целлюлозе определяли боргидридным методом [14], карбоксильные — по методу [15].

Выводы

Показано, что при инициировании слоями трехвалентного кобальта можно получить привитые сополимеры на основе целлюлозы и ряда виниловых мономеров без образования значительных количеств гомополимеров и заметной деструкции целлюлозы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. H. Bawn, A. G. White, J. Chem. Soc., 1951, 331.
2. D. E. Hoage, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1962, 965.
3. Японск. пат. 15538, 1961; Chem. Abstrs, 56, 11847 (B), 1961.
4. М. Юдзи, М. Сораку, М. Хидэти, У. Сигэси, Химия и технология полимеров, 1963, № 1, 26.
5. A. A. Clifford, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1965, 2796.
6. S. Swann, T. S. Xanthakos, B. Strehlow, Inorgan. Syntheses, 5, 181, 1957.
7. Y. Kobayashi, J. Polymer Sci., 51, 359, 1961.
8. Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговина, В. В. Черная, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 94.
9. N. T. Srinivasan, M. Santappa, Makromolek. Chem., 27, 61, 1958.
10. S. Chihai, J. Matlack, A. Resnick, K. Samuel, J. Polymer Sci., 17, 391, 1955.
11. B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine, A. Glines, J. Polymer Sci., B1, 257, 1963.
12. S. Iamamoto, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec, 80, 1393, 1959.
13. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, Высокомолек. соед., 6, 533, 1964.
14. H. Strölle, Makromolek. Chem., 20, 19, 1956.
15. O. H. Weber, Das Papier, 9, 16, 1955.

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

A. Е. Чалых, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Раевский

Исследование изменения во времени свойств пленок эластомеров (полиизобутилена и полибутиданена), наполненных полимерным наполнителем (порошкообразным полиэтиленом), позволило авторам работы [1] сделать предположение о диффузационном характере процесса гомогенизации, протекающего в этих системах. Одновременно было показано, что ин-