

3. Сделана попытка объяснить различный характер кристаллизации металлоокисных вулканизатов как особенностью вулканизационной сетки, так и возможностью искусственного зародышеобразования.

Ярославский технологический институт
Научно-исследовательский
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
29 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bekkedahl, Z. A., Wood, J. Chem. Phys., 9, 193, 1941; Industr. and Engng. Chem., 33, 381, 1941.
2. E. W. Russell, Rubber Chem. and Technol., 25, 397, 1952.
3. A. N. Jent, Rubber Chem. and Technol., 28, 36, 1955.
4. М. Ф. Бухина, Диссертация, 1963.
5. Г. И. Кострыкина, Н. Д. Захаров, В. Г. Эпштейн, Заводск. лаб., 36, 179, 1970.
6. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
7. В. М. Горелик, И. Г. Жихаревич, М. Ф. Бухина, Заводск. лаб., 32, 202, 1066.
8. М. Ф. Бухина, Б. М. Горелик, Высокомолек. соед., 69, 114, 1967.
9. Б. А. Догадкин, Н. Н. Павлов, Высокомолек. соед., 3, 613, 1961.
10. Л. И. Шуманов, И. А. Туторский, Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 169.
11. Н. Н. Мигулина, Н. Д. Захаров, Г. И. Кострыкина, Доклад на XVII конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969.
12. D. E. Roberts, Z. Mandelkern, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1091, 1960.

УДК 541.64:678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β -АЛКИЛБЕНЗОИЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В ВОДОРАСТВОРIMЫЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ

Т. М. Махмудов, Ш. Абдуллаев

Водорастворимые полиэлектролиты в последние годы находят широкое применение в качестве коагулянтов, флокулянтов и экстрагенов в различных отраслях промышленности [1]. Особенный интерес представляют такие полимерные водорастворимые полиэлектролиты, как полиакриламид, полиакриловая и полиметакриловая кислоты, полистиролсульфокислота и др. Эти полиэлектролиты обладают высокой эффективностью действия, связанной с их линейной структурой, а также большой концентрацией и доступностью ионогенных групп, что в свою очередь обеспечивает быстрое протекание процессов ионного обмена.

С целью расширения ассортимента растворимых в воде полиэлектролитов акрилового ряда мы синтезировали β -алкилбензоилакриловую кислоту из наиболее дешевого, доступного и многотоннажного сырья — газоконденсата.

Изучение текущей и патентной литературы показало, что синтез β -алкилбензоилакриловой кислоты из газоконденсата, полимеризация этой кислоты и ее превращение в водорастворимый полиэлектролит до сих пор еще не были исследованы.

Экспериментальная часть

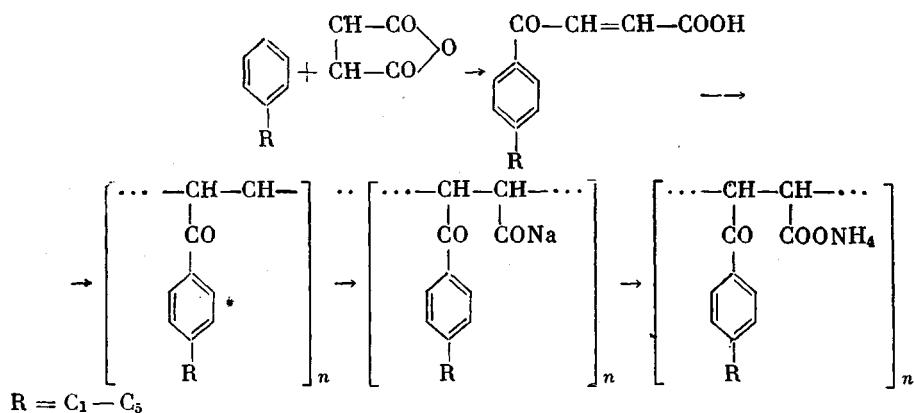
Газлинский газоконденсат содержит 30—32% смеси алкилбензолов фракции C_6C_{11} , остальное же составляют нафтено-парафиновые углеводороды [2].

Синтез β -алкилбензоилакриловой кислоты проводили в стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, термометром и обратным холодильником. В реактор загружали 250 мл газоконденсата, 49 г малеинового ангидрида, 105 г $AlCl_3$.

и 100 мл хлорсодержащего растворителя. Смесь нагревали до 30—40° в течение 30—40 мин. при интенсивном перемешивании. При этом образуется раствор темного цвета. Затем к полученному раствору добавляли 50 мл 66%-ной H_2SO_4 , лед и 10 мл изопропилового спирта. Далее реакционную смесь перемешивали до разложения комплекса. Выпавший осадок гидроокиси алюминия выделяли из верхнего слоя, затем отгоняли растворитель, после чего получали сырую β -алкилбензоилакриловую кислоту. Количество кислоты определяли титрованием 0,1 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Полученную таким образом кислоту подвергали полимеризации.

П о л и м е р и з а ц и я. 25 г β -алкилбензоилакриловой кислоты в 10 мл 1%-ного водного раствора H_2O_2 загружали в стеклянный реактор. Смесь нагревали до 100° и интенсивно перемешивали в течение 4 час. Полученный полимер промывали водой и осаждали хлороформом.

П р е в р а щ е н и е п о л и м е р а в в о д о р а с т в о р и м ы й п о л и - э л е к т р о л и т. 30 г полимера обрабатывали 0,5%-ным водным раствором щелочи или растворяли в ацетоне, затем пропускали через раствор газообразный аммиак. Далее отгоняли воду и растворитель. При этом образуется водорастворимый полиэлектролит следующего строения:



Строение синтезированных полимеров определяли с помощью элементарного анализа, ИК-спектроскопии и путем характерных реакций на наличие функциональных групп. ИК-спектры полимера показали наличие следующих группировок: CO, CH, COOH, COONa, COONH₄ и бензольного ядра.

Результаты и их обсуждение

Полученный электролит представляет собой легкоплавкое белое вещество, растворимое в воде при комнатной температуре. Водные растворы полученных полиэлектролитов проводят электрический ток, что свидетельствует об их полиэлектролитной природе [3—5], а также осаждают гидроокись железа, что говорит о наличии на их макроионах отрицательного заряда.

Было исследовано влияние различных факторов на процесс полимеризации (температуры реакции, времени и концентрации инициатора). Как видно из рис. 1, с увеличением температуры до 100° и времени (4 часа) выход увеличивается и достигает 95—96 %, а дальнейшее увеличение температуры и времени не вызывает повышения выхода полимера.

Исследована зависимость скорости полимеризации β -алкилбензоилакриловой кислоты от температуры и концентрации инициатора (H_2O_2). Установлено, что реакция полимеризации β -алкилбензоилакриловой кислоты линейно зависит от температуры и концентрации инициатора (рис. 2).

Однако из рис. 2 видно, что скорость реакции полимеризации повышается лишь до концентрации инициатора 0,1 %, дальнейшее увеличение этой концентрации не влияет на скорость реакции.

Таким образом, оптимальные условия полимеризации (100° и концентрация инициатора 0,1 моль/л) позволили получить полимер с выходом 95—96 % от теоретич.

Исследование свойств водных растворов синтезированных полимеров с помощью вискозиметра Уббелоде (рис. 3) показало, что все они являются типичными полиэлектролитами: удельная вязкость водных растворов резко повышается с увеличением концентрации полиэлектролита. Как видно

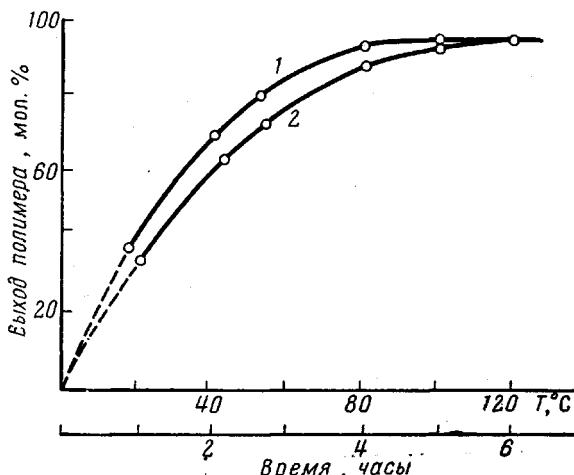


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от температуры (1), при постоянном времени и концентрации H₂O₂ и от времени при постоянной температуре и концентрации H₂O₂ (2)

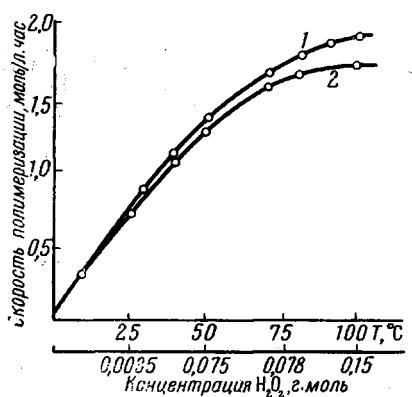


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости реакции полимеризации от температуры (1) и концентрации инициатора (2)

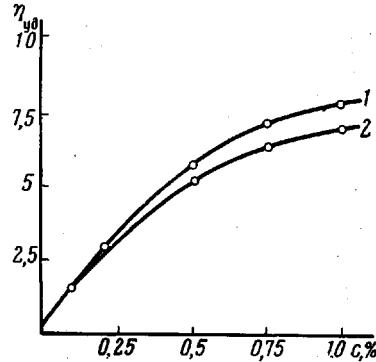


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость удельной вязкости водных растворов полиэлектролита от их концентрации:

1 — натриевая, 2 — аммониевая соли полимера

из рис. 3, удельная вязкость водных растворов натриевых солей полимера больше, чем аммониевых. Это объясняется, по-видимому, различием молекулярных весов.

Полученные нами водорастворимые полиэлектролиты на основе алкилбензола газоконденсата не уступают по своим физико-химическим свойствам известным акриловым полимерам, а также имеют экономическое преимущество.

Выводы

1. Получены водорастворимые полиэлектролиты на основе алкилбензола и малеинового ангидрида.
2. Найдены оптимальные условия синтеза водорастворимого полимера β -алкилбензоилакриловой кислоты.
3. Доказано наличие в водорастворимом полимере функциональных групп COONa , COONH_4 , CONH_2 и бензольного ядра.

Институт химии
АН УзССР

Поступила в редакцию
5 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. К о л е с н и к о в, А. С. Т е в л и н а, Н. Ш. С к р и п ч е н к о, Сб. Синтез и свойства ионообменных материалов, 1968, стр. 28.
2. С. Р. С е р г и е н к о, Сб. Газоконденсаты и нефти, изд-во «Илым», 1968.
3. R. Guoss, V. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
4. С. С. В о ю ц к и й, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1960, стр. 100.
5. Г. М о р а в е ц, Макромолекулы в растворе, изд-во «Мир», 1967, стр. 282.

УДК 541(64+132):661.185.2

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНАМИ

Л. В. Дмитренко, А. Д. Морозова, Г. В. Самсонов

За последние годы увеличился интерес к связыванию лекарственных веществ органическими полимерами, кровезаменителями, компонентами крови или их аналогами [1, 2]. Это объясняется тем, что взаимодействие с полимерами, в частности с полиэлектролитами, приводит к увеличению срока действия препарата в организме [2]. Считается, что связывание с полимером может замедлять процессы всасывания, инактивации активного начала, вывод его из организма и т. д. [3]. Таким образом, вопрос о пролонгации действия физиологически активных веществ непосредственно связывают с вопросом о взаимодействии этих препаратов с полимерами и компонентами крови. Но, несмотря на ряд работ в этом плане, механизм этой стадии изучен недостаточно, особенно в количественном отношении.

С другой стороны, проблема взаимодействия органических ионов с полимерами интересна с точки зрения физической химии полимеров. В ряде работ было показано, что сорбция больших органических ионов происходит на спицах полиэлектролитах — ионообменных смолах с очень высокой специфичностью [4]. Интерес вызывает переход от спицых полиэлектролитов к неспицтым, водорастворимым.

Цель данной работы — изучение взаимодействия органического иона окситетрациклина (ОТЦ) с синтетическими и природными полимерами и полиэлектролитами различной структуры, а также изучение влияния катионов двухвалентных металлов на это взаимодействие.