

4. А. Ю. Александров, Ю. В. Балдохин, Р. П. Брагинский, В. И. Гольданский, Л. А. Корытко, С. С. Лещенко, Э. Э. Финкель, Химия высоких энергий, 2, 331, 1968.
 5. J. R. Beattie, T. Gilson, J. Chem. Soc., 1961, 1585.
 6. D. L. Alleston, A. G. Davies, J. Chem. Soc., 1962, 2050.
 7. M. J. Jansen, J. G. Luitjen, A. J. M. Van der Kerk, Recueil trav. chim., 82, 90, 1963.
 8. M. Wada, M. Shindo, M. Okawara, J. Organomet. Chem., 1, 95, 1963.
 9. R. Okawara, M. Ohara, J. Organomet. Chem., 1, 360, 1963.
 10. R. Okawara, M. Ohara, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 624, 1963.
 11. B. F. E. Ford, B. V. Liengme, J. R. Sams, J. Organomet. Chem., 19, 53, 1969.
 12. C. Poser, J. R. Sams, J. Organomet. Chem., 19, 67, 1969.
-

УДК 541.64:547.391

ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Е. Н. Зильберман, А. А. Старков, Е. В. Александрова

В литературе имеются данные о прививке акриловой кислоты (АК) к целлюлозе и ее производным под действием различных инициирующих систем по радикальному механизму [1–3]. Однако природа образующихся связей между цепями обоих гомополимеров не рассматривалась. Поскольку метилцеллюлоза (МЦ) и полиакриловая кислота (ПАК) имеют функциональные группы, обладающие высокой реакционной способностью, можно было ожидать, что наряду со связями, появляющимися в результате радикальных реакций, в условиях привитой сополимеризации могут образоваться другие связи. Цель данной работы — выяснить характер химических связей, образующихся в условиях прививки АК и МЦ.

В работе использована МЦ марки «Methocel 65 HG» с содержанием 29% CH_3O -групп и 10% OH-групп. АК имела константы, совпадающие с литературными. ПАК получали полимеризацией в водном растворе при 40° в присутствии 0,025% персульфата калия и 0,025% гидросульфита натрия; $[\eta]$ водного раствора ПАК составляла 7,8 дL/g.

Для проведения привитой сополимеризации брали 92,5 г воды, 2,5 г МЦ, 5 г АК, 0,0012 г персульфата калия и 0,0012 г гидросульфита натрия. После завершения сополимеризации выпавший в осадок привитый сополимер отделяли декантацией и высушивали при 75°. Фракцию, содержащую водорастворимый привитый сополимер и непреагировавшую МЦ, осаждали добавлением к маточному раствору сульфата натрия, после чего ПАК выделяли упариванием воды. Продукты реакции анализировали на содержание метокси- [4], карбоксильных и сложноэфирных групп, снимали ИК-спектры и проводили турбидиметрическое титрование предварительно нейтрализованных гидроокисью натрия 0,05%-ных водных растворов полученных продуктов 1%-ным водным раствором хлористого кальция.

50 г 5%-ного водного раствора МЦ и 50 г 10%-ного водного раствора ПАК смешивали и нагревали в присутствии гидрохинона. Выпавший осадок обрабатывали и анализировали, как описано выше.

Для осуществления гидролиза брали 1 г сополимера и 10 мл 3,1%-ного водного раствора NaOH. Смесь нагревали при перемешивании в течение 1,5–2,0 час. до ее гомогенизации.

Данные по полимеризации АК в присутствии МЦ приведены в таблице, из которой видно, что в условиях наших опытов эффективность прививки при 20° составляет 87%, при 40° — 60%. Если при 40° осадок образуется уже в начале полимеризации, то при 20° он появляется только по истечении 24 час. после начала опыта. Химическим анализом в привитых сополимерах были определены эфирные числа, равные 18–29 мг KOH/g полимера, что указывает на появление в ходе прививки небольших коли-

честв сложноэфирных групп, которые могли образоваться при взаимодействии гидроксильных групп МЦ с карбоксильными группами ПАК.

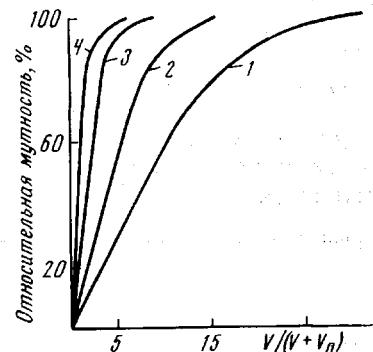
Для уточнения роли взаимодействия между функциональными группами в ходе привитой сополимеризации водный раствор МЦ и ПАК нагревали при 40° (таблица). Осадок, образавшийся в этом опыте (эфирное число 45), как и при проведении привитой полимеризации, на холода растворялся в водном растворе гидроокиси натрия. ИК-спектры обоих продуктов практически не отличались. При этом в спектрах четкой полосы сложноэфирных групп не обнаружено, очевидно, ввиду их малого количества.

Как видно из рисунка, на котором приведены кривые турбидиметрического титрования водных растворов натриевых солей этих сополимеров, кривые 1, 2 близки между собой и отличаются от кривых титрования водных растворов искусственной смеси МЦ и полиакрилата натрия того же состава, а также полиакрилата натрия. При этом кривая 1, соответствующая натриевой соли продукта, полученного взаимодействием ПАК и МЦ в присутствии ингибитора, имеет больший наклон, чем кривая 2, соответствующая натриевой соли продукта радикальной прививки. Это может быть связано с тем, что в первом продукте больше длина ответвлений. Существенное различие между обеими разновидностями привитого сополимера МЦ—ПАК было обнаружено при изменении условий их обработки водным раствором щелочи. Оказалось, что характер кривой турбидиметрического титрования продукта, полученного привитой полимеризацией, практически не меняется при увеличении продолжительности и повышении температуры его обработки щелочью от 20 до 100°. Вместе с тем сополимер, полученный взаимодействием двух гомополимеров, при его обработке щелочью в течение 2 час. при 100° в результате гидролиза сложноэфирных групп превращается в механическую смесь двух гомополимеров (по данным турбидиметрического анализа). Вискозиметрический анализ обоих продуктов показал, что при обработке щелочью (100°) вязкость первого не менялась, второго — уменьшалась от 18,4 до 16,9 *спуаз*.

При нагревании (40°, 2 часа) МЦ и АК (1:1) в присутствии гидроокиси натрия с последующей обработкой реакционной смеси сернокислым натрием выделяли МЦ, содержащую 2—4% связанный с ней АК (определен методом бромирования), что также подтверждает возможность взаимодействия между МЦ и карбоксильными группами цепей ПАК в условиях привитой полимеризации.

Получение привитого сополимера МЦ—ПАК

Исходные реагенты	T, °C	Продолжительность реакции, часы	Продукт реакции					
			нерастори-мый в воде привитой сополимер, г	МЦ, %	[η], дж/г	растори-мый в воде привитой сополимер, г	МЦ, %	ПАК, %
МЦ—АК	20	24	6,7	24,5	2,8	0,2	40	0,6
	40	2	5,2	41,1	1,6	0,1	31	2,2
МЦ—ПАК	40	2	5,2	54	2,2	—	—	—



Кривые турбидиметрического титрования натриевой соли продукта взаимодействия МЦ и ПАК (1); то же привитого сополимера МЦ и АК (2); искусственной смеси полиакрилата натрия и МЦ (3); полиакрилата натрия (4)

Таким образом, прививку АК и МЦ обусловливают связи двух типов: первые — связи, образующиеся в результате реакции передачи цепи на полимер и сохраняющиеся при нагревании с раствором щелочи, вторые — сложноэфирные связи, образующиеся при взаимодействии между функциональными группами продуктов реакции и неустойчивые при нагревании с водным раствором щелочи. Необходимо отметить, что при взаимодействии ПАК и МЦ, очевидно, образуются, кроме указанных, также водородные связи, которые, как и в случае полимеризации АК в присутствии поливинилпирролидона, полиэтиленимина и полиэтиленоксида [5], могут быть ответственны за выпадение в осадок продукта реакции. Однако эти связи, в отличие от сложноэфирных групп, разрушаются при нейтрализации карбоксильных групп уже на холоду.

Горьковский политехнический институт

Поступила в редакцию:
4 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Мальцева, Л. Д. Снежко, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технол., 8, 651, 1965.
2. S. Mukhopadyay, B. C. Mitra, C. R. Palit, Indian J. Chem., 7, 911, 1969; РЖХим, 1970, 9C191; J. Polymer Sci., 7, A-1, 2079, 1969.
3. O. Y. Mansour, Svensk papperstidn. och. Sven. papersförfärdlingstidskr., 76, 288, 1973; РЖХим, 1973, 19C413.
4. B. A. Климова, К. С. Забродина, Ж. аналит. химии, 18, 109, 1963.
5. J. Ferguson, S. A. O. Shah, Europ. Polymer J., 4, 343, 611, 1968.

УДК 541(64+126):546.21

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА ДИФФУЗИОННОЕ ГОРЕНЬЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Б. А. Жубанов, Т. Х. Довличин, Е. М. Гибов

Исследованию процессов диффузионного горения полимеров посвящено незначительное число работ, большая часть которых связана с проблемами получения огнестойких полимерных материалов [1—4]. Данные по исследованию механизма горения полимеров практически отсутствуют и, в частности, остается невыясненным вопрос о роли концентрации окислителя и его поведении при горении полимеров.

В настоящей работе изучены скорость горения, газовый состав и распределение температур в пламени ПММА при различном содержании кислорода в окружающей среде.

Образцы промышленного ПММА ГОСТ 10667-63, представляющие собой цилиндрические стержни диаметром 15 мм и длиной 15—20 см, скигались в потоке азот-кислородной смеси. Отбор проб производили при остаточном давлении 125 тор кварцевым капилляром с внутренним диаметром 50 мкм по вертикальной оси симметрии пламени. Расстояние конца капилляра от поверхности полимера измеряли катетометром КМ-6. Капилляр соединяли последовательно с приемником и вакуумным насосом. Хроматографически анализировали состав продуктов, которые при нормальных условиях находились в газообразном состоянии, при этом их общий объем принимали за 100%.

Температуру пламени измеряли хромель-алюмелевой термопарой.

Результаты измерения температур в пламени ПММА, горящего в атмосфере азот-кислородной смеси с различным содержанием кислорода, представлены на рисунке. С увеличением концентрации кислорода повышается температура в пламени и максимальная температура наблюдается приблизительно на высоте, равной 25—30 мм от поверхности. Так как ПММА с заметной скоростью разлагается при 350—400° [5], а темпера-