

Таблица 2

Коэффициенты диффузии D и растворимости σ гелия и аргона
в ПМП при 20°

Полимер	Гелий		Аргон	
	D , $\text{см}^2/\text{сек} \cdot 10^6$	σ , $1/\text{ат} \cdot 10^2$	D , $\text{см}^2/\text{сек} \cdot 10^6$	σ , $1/\text{ат} \cdot 10^2$
ПМП	60	0,8	1,4	7
ПЭ низкой плотности	6,8	0,55	0,52	5,8

пустот. Такое строение ПМП позволяет рассматривать этот полимер как своеобразное микропористое тело с большим количеством замкнутых пор. Перенос газов через полимер с такой структурой, как показано в [8], должен протекать по смешанному диффузионному механизму с низким значением эффективной энергии активации.

Поступила в редакцию
26 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Андрианова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 238.
- F. Andreas, R. Weiher, Plaste und Kautschuk, 1969, N 8, 561.
- А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, изд. 2-е, «Химия», 1974, стр. 176.
- H. Tschamler, O. Pesta, D. Rudorfer, Mitt. Chem. Forsch. Inst. Wirt. Osterr., 28, 19, 1974.
- C. A. Рейтлингер, Газопроницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 232.
- В. В. Капанин, О. Б. Леманик, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., A16, 911, 1974.
- А. А. Буният-заде, Г. М. Исмайлов и др., Пласт. массы, 1974, № 4, 70.
- J. A. Barrie, A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 859 1975.

УДК 541.64:547.458.81:546.72

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ КСАНТОГЕНАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — СОЛЬ Fe^{3+}

Б. П. Морин, З. А. Роговин, В. И. Самойлов

Одним из эффективных методов синтеза привитых сополимеров целлюлозы является использование окислительно-восстановительных систем (ОВС), в которых полимер играет роль восстановителя, а окислителем служат различные соединения, в том числе металлы переменной валентности (Ce^{4+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{5+}).

В литературе отсутствуют данные о возможности использования солей Fe^{3+} в качестве окислителей при синтезе привитых сополимеров целлюлозы на ОВС. Однако известно [1, 2], что соли Fe^{3+} могут окислять соединения, обладающие высокими восстановительными свойствами, например тиомочевину, тиолы, по свободно-радикальному механизму, инициируя при этом полимеризацию находящихся с ними в контакте винильных мономеров. Эти результаты позволили предположить, что использование окислительно-восстановительной системы, состоящей из ксантогената целлюлозы (КЦ), содержащего тиокарбоновые группы с

Влияние концентрации H_2SO_4 на количество привитого ПАН *

Продолжительность реакции, сек.	Концентрация H_2SO_4 , моль/л			
	0,05	0,2	1	3
Количество привитого ПАН, % от массы целлюлозы				
30	24,0	22,3	13,0	8,2
60	48,5	42,5	25,2	16,3
120	70,5	64,2	40,5	25,2
180	74,0	67,5	45,0	28,5
300	81,0	74,2	53,4	34,4

* Условия реакции: $[Fe^{3+}] = 5 \cdot 10^{-3}$, $[AH] = 1,4$ моль/л; степень замещения — 0,2; модуль обработки 98; 40° .

высокими восстановительными свойствами и солей Fe^{3+} , дает возможность синтезировать привитые сополимеры целлюлозы.

Проведенные исследования показали, что КЦ образует с солями Fe^{3+} эффективную ОВС, способную инициировать привитую сополимеризацию винильных мономеров с относительно высокой скоростью и без одновременного образования гомополимера в растворе. В данной работе изложены результаты исследования основных закономерностей привитой сополимеризации акрилонитрила (АН) на системе КЦ — соль Fe^{3+} .

Исходным препаратом для синтеза привитых сополимеров являлся КЦ в виде ксантогенатного шпательного волокна со степенью замещения по тиокарбоновым группам от 0,04 до 0,25.

Акрилонитрил очищали двойной перегонкой, отбирая фракцию с т. кип. 78° .

Окислителем служила соль $Fe_2(SO_4)_3$, которую использовали в виде 1 н. водного раствора.

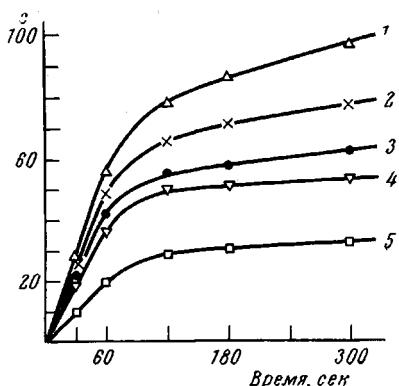
Привитую сополимеризацию осуществляли по следующей методике. КЦ помещали в предварительно термостатированный водный раствор АН, содержащий окислитель и H_2SO_4 . По окончании реакции образец привитого сополимера выдерживали в течение 30 мин. в растворе, содержащем гидрохинон и H_2SO_4 (для ингибирования привитой сополимеризации и полного омыления непрореагированного КЦ), после чего отмывали водой и высушивали. Количество привитого ПАН определяли по содержанию азота (по Кельдалю). Содержание гомополимера в волокне рассчитывали по разности содержания азота до и после экстраполяции образца привитого сополимера ДМФ. Экстракцию проводили в течение 30 час. при 100° с четырехкратной смесью растворителя. Эффективность привитой сополимеризации оценивали через отношение количества привитого ПАН ко всему количеству прореагированного мономера, выраженное в процентах.

Проведенные предварительные исследования показали, что эффективность привитой сополимеризации на ОВС КЦ — соль Fe^{3+} не зависит от условий реакции и составляет 98—99%.

Кинетические кривые выхода привитого полимера для препаратов КЦ различной степени замещения приведены на рисунке. Из приведенных данных видно, что КЦ и соль Fe^{3+} образуют эффективную ОВС, инициирующую привитую сополимеризацию со сравнительно высокой скоростью.

Характерной особенностью исследованной системы является то, что реакции окисления тиокарбоновых групп КЦ (реакция образования макрорадикалов) в кислой среде сопутствует реакция кислотного омыления КЦ, приводящая к уменьшению количества тиокарбоновых групп, участвующих в инициировании привитой сополимеризации. Повышение концентрации H^+ -ионов в растворе приводит одновременно к увеличению окислительного потенциала пары Fe^{3+}/Fe^{2+} [3] и, следовательно, повышает скорость инициирования и скорость омыления КЦ.

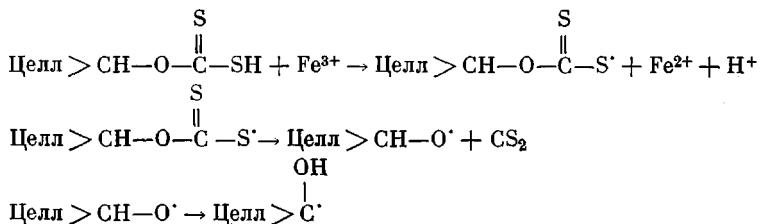
Результаты исследования влияния концентрации H_2SO_4 в растворе при прививке ПАН показывают (таблица), что при использовании рассматриваемого метода решающее влияние оказывает повышение скорости кислотного омыления КЦ. Это приводит к снижению скорости реакции и уменьшению количества привитого полимера.



Зависимость количества привитого ПАН (%) от массы целлюлозы с от временем реакции

Степень замещения: 1 — 0,21; 2 — 0,14; 3 — 0,12; 4 — 0,08; 5 — 0,06; условия реакции: $[AH]$, $[Fe^{3+}]$, $[H_2SO_4] = 1,4$; $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно; модуль озработки — 100; 50° .

Инициирование привитой сополимеризации на системе КЦ — Fe^{3+} принципиально может осуществляться тремя типами макрорадикалов, образование которых возможно в результате окисления тиокарбоновых групп КЦ ионами Fe^{3+} и последующих превращений по схеме



Следовательно, в зависимости от характера макрорадикала, инициирующего привитую сополимеризацию, привитый полимер будет соединен с целлюлозой сложноэфирной, простой эфирной или углерод-углеродной связью. Определение типа химической связи, проведенное по известной методике [4], показало, что практически весь привитый ПАН соединен с элементарными звеньями целлюлозы углерод-углеродной связью, т. е. привитую сополимеризацию инициируют макрорадикалы, содержащие неспаренный электрон на атоме углерода.

Московский текстильный институт
Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
27 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Bismas, A. R. Mukherjee, S. R. Palit, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 215, 47, 1967.
2. B. M. Mandal, U. S. Nandi, S. R. Palit, J. Polymer Sci., B5, 677, 1967.
3. L. A. Graham, M. A. Alexander, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, 1560.
4. Б. И. Самойлов, Б. П. Морин, З. А. Роговин, Faserforsch. und Textiltechn., 22, 297, 1971.
5. Б. П. Морин, Г. И. Станченко, Б. И. Самойлов, З. А. Роговин, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 382, 1975.