

4. Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, В. Ф. Шумский, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., А15, 2243, 1973.
5. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 186.
6. В. В. Гузев, М. Н. Рафиков, Г. П. Малышева, Ю. М. Малинский, Пласт. массы, 1977, № 5, 38.
7. М. Н. Рафиков, В. В. Гузев, Г. П. Малышева, Высокомолек. соед., А13, 2625, 1971.
8. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974, стр. 6.

УДК 541.64 : 547 (381+391.1)

## БИСУЛЬФИТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРОЛЕИНА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

*Романькова Н. И., Анненкова В. З., Анненкова В. М.,  
Угрюмова Г. С., Воронков М. Г.*

Полимеры на основе акролеина чаще всего нерастворимы, что ограничивает круг их применения. Поэтому значительный интерес представляет химическая модификация полиакролеинов, в частности получение растворимых сополимеров акролеина.

Целью наших исследований явилось получение на основе акролеина полиэлектролитов — соединений, привлекающих внимание многих исследователей. Одной из возможностей их синтеза является использование реакции Канниццаро [1]. Однако реализация этой реакции приводит кному исчезновению альдегидных групп, закрывая тем самым широкие возможности модификации этих групп для придания новых свойств полимерам.

В настоящей работе разработан метод синтеза нового класса полиэлектролитов — бисульфитных производных сополимеров акролеина с акриловой кислотой, изучено их строение и некоторые свойства.

**Сополимеризация акролеина (АР) и акриловой кислоты (АК).** В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали раствор 4,32 г (0,016 моля) персульфата калия в 150 мл воды, добавляли рассчитанное количество очищенных АР (например, 33,6 г — 60 мол. %), АК (28,8 г — 40 мол. %) и раствор 6,2 г (0,016 моля) соли Мора в 50 мл воды. По истечении 2 час. отфильтровывали выпавший осадок, промывали на фильтре ацетоном, водой, спиртом, высушивали в вакууме.

Аналогично проводили сополимеризацию АК с винилсульфонатом натрия.

**Полиакриловая кислота.** 40 г (0,55 моля) свежеперегнанной акриловой кислоты растворяли в 200 мл воды в литровой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. Затем вносили 0,4 г (1 вес. % от мономера) персульфата калия. Смесь нагревали до 60°. Полиакриловую кислоту ( $M=500\,000$ ) выделяли из раствора с помощью лиофильного высушивания.

**Полиакролеин** получали в циклогексаноне с применением в качестве инициатора ацетилапетоната кобальта [2].

Модификацию полиакролеина, сополимеров АК и АР проводили в 10%-ном водном растворе  $\text{SO}_2$  (уд. вес 1,052 г/мл) в течение 120 час. Избыток  $\text{SO}_2$  удаляли пропусканием  $\text{N}_2$ .

Потенциометрическое титрование осуществляли на потенциометре ЛПМ-60М с использованием стеклянного электрода. Концентрацию исследуемых растворов подбирали таким образом, чтобы на титрование 100 мл последнихшло 10 мл щелочи.

Сополимеризацию АР с АК проводили в водном растворе под влиянием инициирующей системы персульфат калия—соль Мора. Реакция протекает с самопроизвольным повышением температуры, которая зависит от мольного содержания АК в исходной смеси и достигает максимальной величины (70°) при содержании АК 70 мол. %. Выход сополимеров составляет 70–80%.

Сополимеры АР и АК представляют собой порошкообразные вещества с температурой разложения около 250°. Они нерастворимы в воде и в органических растворителях. Их разбавленные растворы в 10%-ной водной сернистой кислоте имеют характеристическую вязкость 0,03–0,04 л/г.

Изучение строения сополимеров обычными методами (элементный анализ, объемное определение карбоксильных групп) оказалось затруднительным из-за близости состава сомономеров и невозможности точно определения содержания карбоксильных групп в условиях их определения в нерастворимых полимерах [3] вследствие протекания побочной реакции Канницаро. Поэтому приближенный расчет состава сополимеров производили по методу [4, 5]. Значения  $Q$  и  $e$  приняты равными 0,85 и 0,73; 1,15 и 0,77 для АР и АК соответственно [6]. Найденное значение  $r_1$  (АР) равно 0,761;  $r_2$  (АК) = 1,312.

Из представленных ниже результатов расчета следует, что с увеличением содержания в исходной смеси АК происходит обогащение ею сополимера.

Содержание АР в исходной смеси, мол. доля	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,30
Содержание звеньев АР в сополимере, мол. доля	0,67	0,75	0,63	0,53	0,43	0,25

Для получения полизелектролита сополимеры переводили в бисульфитные производные, используя известную для полиакролеинов реакцию альдегидных групп с  $H_2SO_3$ . Бисульфитные производные удалось получить только для сополимеров, содержащих более 40 мол. % звеньев АР, поскольку увеличение доли акриловой кислоты в сополимере выше 57 мол. % приводит к нерастворимым в  $H_2SO_3$  продуктам. Бисульфитные производные сополимеров АР с АК выделяли из растворов лиофильным высушиванием с предварительной очисткой диализом. Полученные модифицированные сополимеры (Н-форма) представляют собой бесцветные порошки, растворимые в воде и неустойчивые при хранении в сухом виде.

Для стабилизации бисульфитные производные переводили в  $Na$ -соли нейтрализацией водным раствором  $NaOH$ . Н-форму полученных полизелектролитов исследовали методом потенциометрического титрования раствором  $NaOH$  в водной среде.

На кривой титрования (рис. 1, кривая 1) имеются два скачка изменения pH (3,15 и 8,50), соответствующие нейтрализации сульфо- и карбоксильных групп. Для идентификации этих скачков титровали модельные соединения: полиакриловую кислоту (ПАК), бисульфитное производное полиакролеина, сополимер АК и винилсульфоната натрия (рис. 1, кривые 2–4). Сравнение значений pH в точке полунейтрализации всех анализированных соединений показывает, что сначала нейтрализуется сульфогруппа, а затем карбоксильная. По кривым титрования проведен расчет содержания звеньев с карбоксильными (40 вес. %) и сульфогруппами (43,6 вес. %) в сополимере, полученном при исходном мольном соотношении АР: АК=60:40. Эти данные соответствуют приведенному выше со-

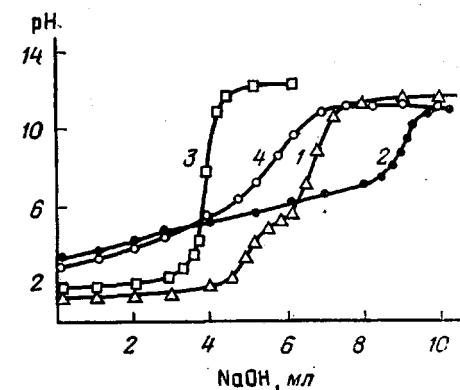


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования; 0,1 N  $NaOH$ :

1 — сульфированного сополимера АР и АК (0,065 г); 2 — полиакриловой кислоты (0,076 г); 3 — бисульфитного производного полиакролеина (0,082 г); 4 — сополимера АК и винилсульфоната натрия (0,25 г)

ставу, определенному путем приближенного расчета по схеме  $Q-e$ . В то же время, количество групп  $\text{SO}_3\text{H}$  в сополимере не соответствует содержанию в нем альдегидных групп, а заметно меньше. Это указывает на сохранение значительного числа альдегидных групп, которые могут быть использованы для дальнейшей модификации.

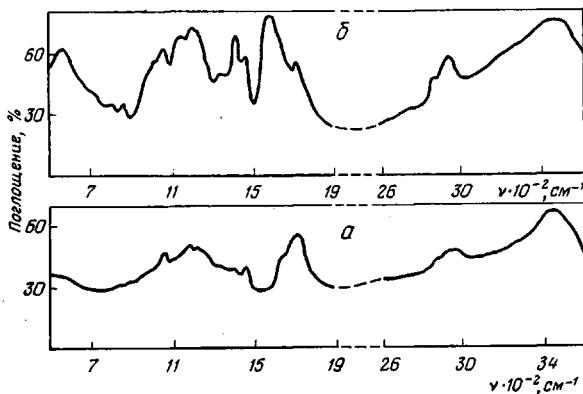


Рис. 2. ИК-спектры сульфированного сополимера АР и АК:  
а – Н-форма; б – Нa-форма

По данным ИК-спектроскопии, исследованные сульфированные сополимеры (в Н- и Нa-формах – рис. 2) содержат неизменные альдегидные группы (наличие полосы поглощения при  $1700 \text{ см}^{-1}$ ).

Иркутский институт органической  
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
20 XII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. H. Haschke, Monatsh. Chem., 103, 525, 1972.
2. B. З. Анненкова В. М. Анненкова, Л. М. Добрынина, Высокомолек. соед., Б17, 427, 1975.
3. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 119.
4. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
5. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер, Б. М. Поляцкина, Ж. прикл. химии, 23, 521, 1950.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 603.

УДК 541.64 : 539.3 : 547 (391.1+322)

#### О ВЛИЯНИИ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИАМИДНОЙ ПОДЛОЖКИ НА ЭФФЕКТ МАТРИЧНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Соловьева К. С., Авербух Б. С., Голубев В. Н.,  
Петровский П. В., Федин Э. И., Цетлин Б. Л.*

Ранее было показано, что прививочная сополимеризация винилиденхлорида (ВДХ) и акриловой кислоты (АК) из их паровых смесей на полиамидах имеет матричный характер, в соответствии с которым состав образующихся сополимерных цепей и чередование в них мономерных звеньев задается чередованием пептидных и метиленовых групп в макромолекулах полиамидов [1–3]. В этих работах в качестве подложек были