

АДСОРБЦІЯ ПОЛІМЕРУ МЕТИЛОВОГО ЕФІРУ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ НА ГІДРОФОБІЗОВАНОМУ ОКИСУ АЛЮМІНІЮ

Характер адсорбції каучукоподібних речовин і пластмас на твердих адсорбентах являє інтерес з двох точок зору. По-

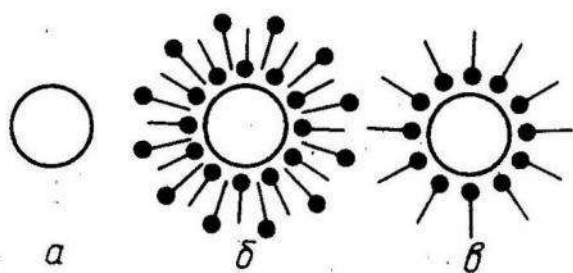


Рис. 1. а) частинка окису алюмінію, б) частинка окису алюмінію, яка насичена кислотою, в) частинка окису алюмінію після промивання спиртом.

перше, для вияснення природи сил, які виникають при введенні того чи іншого наповнювача в речовину і зв'язаного з ним ефекту підсилення, і, подруге, як метод дослідження будови та фракційного складу цих речовин.

Наприклад, відомо, що міцність бутадієнстирольного каучуку підвищується в 15 разів при введенні в нього 50 вагових частин

сажі на 100 вагових частин речовини. Досить активним наповнювачем є окис алюмінію, який при введенні до 80 вагових частин на 100 частин каучуку підвищує міцність з 20 кг/см² до 200 кг/см².

Метою нашої роботи було дослідження процесу адсорбції полімеру метилового ефіру акрилової кислоти на гідрофобізованому окису алюмінію. В зв'язку з тим, що високомолекулярні речовини є сумішшю полімергомологів, також важливим було визначити, в якій послідовності адсорбуються макромолекули різного ступеня полімеризації на поверхні адсорбента. Для цього найкращим адсорбентом є окис алюмінію, тому що такі ліофільні адсорбенти, як сажа і вугілля адсорбують макромолекули незворотно. Це ускладнює фракціонування високополімерів адсорбційними методами [1]. Крім того, при внесенні сажі в розчин каучуку або пластмаси можливе зшивання окремих молекул частинками сажі, що проявляється в одержанні стійкої суспензії, а також можлива деструкція макромолекул на поверхні сажі [2].

Окис алюмінію «для хроматографії» попередньо оброблявся розчином пропіонової, масляної та капронової кислоти при нагріванні з оберненим холодильником. Після охолодження одержані зразки адсорбенту промивались в апараті Сохлетта етиловим спиртом і висушувались у вакуумній сушильній шафі при температурі 40—50°. Таким чином, досягалась

гідрофобізація поверхні окису алюмінію. Відомо, що карбоксильна група хімічно фіксується на поверхні деяких окисів металів [3]. Отже, при обробці окису алюмінію на поверхні одержувався мономолекулярний шар кислоти, який схематично показано на рис. 1.

Оброблений таким способом окис алюмінію використовувався як адсорбент полімеру метилового ефіру акрилової кислоти із толуольного розчину. Попередні спроби показали, що окис алюмінію, необроблений органічними кислотами, не адсорбує полімер із розчину. Адсорбція проводилась в запаяних ампулах, які перемішувались у вібраційному апараті. За ходом адсорбції спостереження велось по зміні відносної в'язкості розчину.

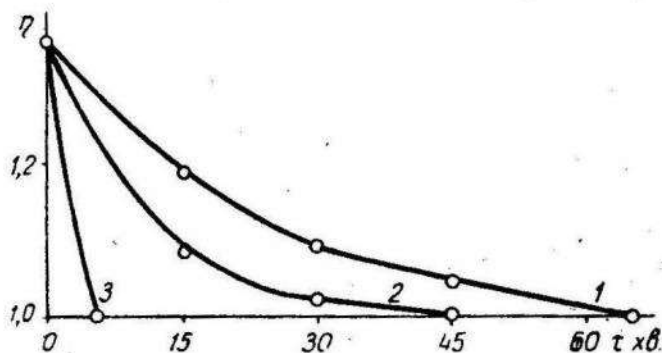


Рис. 2. Зміна відносної в'язкості розчинів поліметилакрилату в процесі адсорбції.
1 — гідрофобізація окису алюмінію пропіоною кислотою, 2 — масляною кислотою, 3 — капроною кислотою.

В ампули вміщувалось 3 г гідрофобізованого окису алюмінію і 15 мл 0,1-проц. розчину полімеру метилового ефіру акрилової кислоти.

Одержані результати ілюструються на рис. 2.

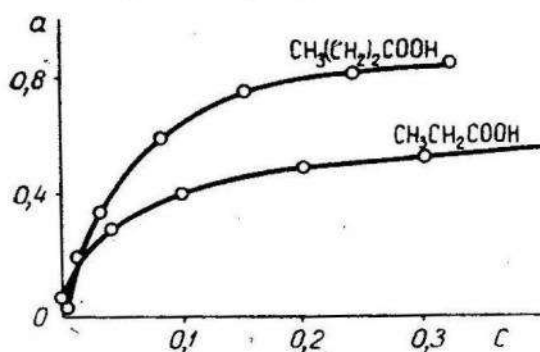


Рис. 3. Ізотерми адсорбції пропіонової та масляної кислот.

Були зняті ізотерми адсорбції пропіонової та масляної кислоти. Рівноважна концентрація визначалась по поверхневому натягу розчинів. Результати наведені на рис. 3.

Для капронової кислоти, внаслідок її обмеженого розчинення у воді, повну ізотерму адсорбції не знімалось. В цьому випадку дослід проводився в області низь-

ких концентрацій, які показали, що практично вся кислота фіксується на поверхні окису алюмінію.

Зразки окису алюмінію різного ступеня насичення їх капроною кислотою також використовувались як адсорбент полімеру метилового ефіру акрилової кислоти. Як видно з рис. 4, ступінь насичення значно впливає на кількість адсорбованого полімеру, про що можна судити по відносній в'язкості центрифугованих розчинів у процесі адсорбції.

Для визначення зміни характеристичної в'язкості полімерів у процесі адсорбції були проведені досліді по визначенню характеристичної в'язкості неадсорбованої частини полімеру, які показали, що в процесі адсорбції іде збагачення розчину високомолекулярними фракціями. В цьому випадку неадсорбована частина полімеру виділялась із розчину шля-

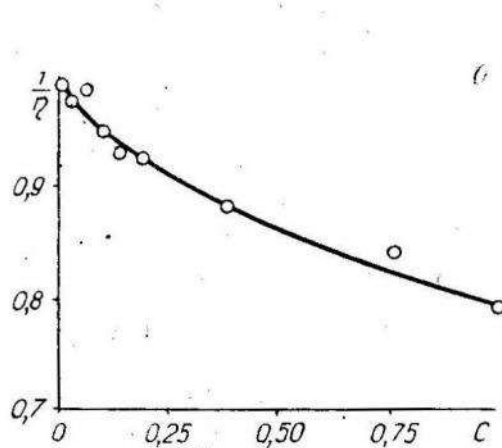


Рис. 4. Залежність оберненої величини відносної в'язкості розчину поліметилакрилату, яка спостерігається через 30 хв. в системі від початку адсорбції на зразках окису алюмінію різного ступеня насичення їх капроною кислотою.

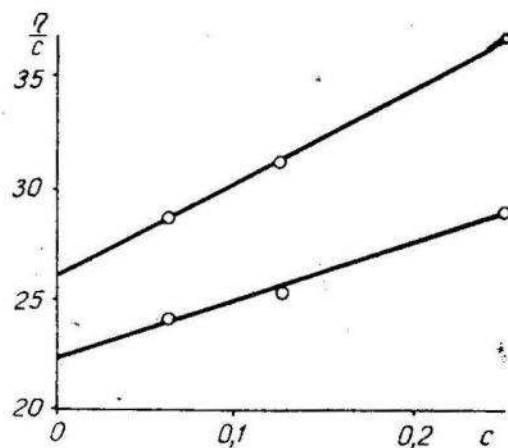


Рис. 5. Зміна характеристичної в'язкості розчинів поліметилакрилату в процесі адсорбції.

Концентрація розчину 0,1%. Розчинник — толуол.

хом відгону розчинника під зменшеним тиском до невеликого об'єму з дальшою коагуляцією.

Адсорбція проводилась з толуольного розчину. Як коагулюючий агент вживався етиловий спирт. Одержані дані ілюструються на рис. 5.

До цього часу в дослідях адсорбції високомолекулярних сполук вживались в основному вугільні адсорбенти [3,4], оскільки лише ці речовини адсорбують значні кількості продукту із неполярних розчинників. Відомо, що в цьому випадку можуть бути використані тільки вугільні адсорбенти [5]. Ряд авторів вказують на незворотний характер адсорбції цих речовин і зв'язані з ним труднощі [6].

Одержані результати дають змогу вважати, що адсорбція макромолекул на гідрофобізованому окису алюмінію обумовлена силами фізичної адсорбції. Довжина вуглеводневого ланцюга кислоти, який фіксується на поверхні окису алюмінію, впливає на швидкість і кількість адсорбованого продукту.

На адсорбцію впливає ступінь насиченості поверхні окису алюмінію кислотою. Неадсорбована частина полімеру збагачується високомолекулярними фракціями.

ЛІТЕРАТУРА

1. G. Kraus and I. Dugone, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1809, (1955).
2. I. M. Kolthof and R. G. Gutmacher, *J. Phys. Chem.*, 56, 740 (1952).
3. I. M. Kolthof and Kahn., *J. Phys. Coll. Chem.*, 54, 251, (1950)
4. I. M. Kolthof, R. G. Gutmacher and A. Kahn., *J. Phys. Coll Chem.*, 55, 1240, (1951).
5. B. S. Claesson. *Discussions Faraday Soc.*, 7, 321, (1949).
6. D. W. Bannister, C. G. G. Phillips and R. J. P. Williams, *Analytical. Chem.*, 26, 1451, (1954).

В. І. ГАЛІБЕЙ, І. М. ВАСИЛЬКЕВИЧ

(Науковий керівник О. А. Приб)

СИНТЕЗ ЕФІРІВ 4-ХЛОРБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТИ

До недавнього часу хімічними засобами боротьби з комахами, кліщами і іншими шкідниками сільського господарства служили такі препарати, як ДДТ та гексахлоран. Але основним недоліком цих препаратів є те, що вони знищують не тільки шкідників рослин, але і ентомофагів — ворогів рослиноїдних шкідників сільського господарства.

В теперішній час найбільш активними акарицидами є фосфорорганічні сполуки. Головний їх недолік — короткочасність дії і токсичність для теплокровних тварин [1]. Крім фосфорорганічних сполук, як інсектициди можна рекомендувати і інші сполуки, зокрема ефіри ароматичних сульфокислот [1, 2]. Ці сполуки стабільні і безпечні для теплокровних тварин. В нашій країні і за кордоном ряд таких ефірів вже починають застосовувати на практиці [2, 3, 4].

Серед ефірів як акарициди найбільш активні ті, що містять у фенольних і кислотних радикалах різні замісники (переважно галогени).

В зв'язку з тим, що 4-хлорбензолсульфокислота в значній кількості одержується як побічний продукт при виробництві ДДТ, використання її для виробництва акарицидів заслуговує великої уваги.

В літературі не знайдено ніяких вказівок на те, що ефіри 4-хлорбензолсульфокислоти з нафтолами та їх похідними були одержані і вивчені.

В зв'язку з цим синтез і вивчення ефірів 4-хлорбензолсульфокислоти з нафтолами та їх похідними має певний інтерес.

Одержані нами ефіри — це білі кристалічні тіла, нерозчинні у воді, добре розчинні в органічних розчинниках; вони не омиляються у кислому і лужному середовищах. Фізіологічна активність продукту I (див. таблицю) була випробувана на кімнатних мухах і виявилась рівною активності ДДТ.