

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Astbury, M. Davis, Nature 154, 84, 1944.
2. F. T. Peirce, Trans. Faraday Soc., 42, 204, 1946.
3. R. E. Reeves, J. Amer. Chem. Soc., 71, 215, 1949.

УДК 661.728.84

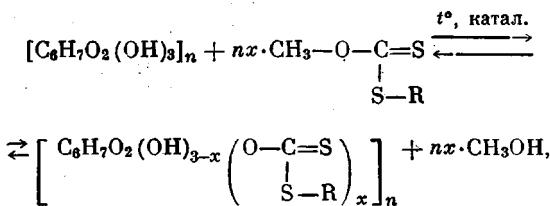
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА СТАБИЛЬНЫХ КСАНТОГЕНАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Как известно, основным видом химических волокон, вырабатываемых в настоящее время, является вискозное волокно, общий объем производства которого непрерывно увеличивается. Серьезный недостаток технологического процесса производства вискозного волокна — выделение вредных газов (CS_2 , H_2S) в процессе формования этого волокна — может быть устранен путем получения производных целлюлозксантогеновой кислоты, достаточно устойчивых к действию воды, щелочи и кислот [1].

В литературе имеются данные о синтезе стабильных ксантогенатов целлюлозы путем химических превращений натриевой соли целлюлозксантогеновой кислоты [2—4]. Однако этот способ достаточно сложен и не устраивает образования побочных продуктов (тиокарбонатов).

Стабильные производные целлюлозксантогеновой кислоты получены нами более простым путем — по реакции переэтерификации с использованием в качестве исходных продуктов целлюлозы и средних эфиров тионтиолугольной кислоты. Реакция протекает по следующей схеме:



где $R = C_6H_5$ или CH_2COOH .

Средние эфиры тионтиолугольной кислоты были получены по обычной схеме — взаимодействием CS_2 со спиртом в присутствии щелочи с последующей обработкой полученного ксантогенатаmonoхлоруксусной кислотой или хлористым фенилдиазонием.

Переэтерификацией фенилового эфира метилксантогеновой кислоты (I) и метилксантогенуксусной кислоты (II) целлюлозой получены стабильные производные целлюлозксантогеновой кислоты с содержанием серы для I до 6,58% и для II — до 5,0% (степень замещения 0,2 и 0,14 соответственно), частично растворимые в 4%-ном растворе NaOH .

Исследования условий получения стабильных ксантогенатов целлюлозы по реакции переэтерификации и свойств продуктов реакции продолжаются.

Поступило в редакцию
24 VI 1967

A. И. Лалетин, Л. С. Гальбрах,
З. А. Роговин

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Основы химии и технологии химических волокон, т. 1, изд-во «Химия», 1964, стр. 443.
 2. Т. Nakashima, Ztschr. angew. Chem., 42, 546, 1929.
 3. Л. Александру, З. А. Роговин, Ж. общ. химии, 23, 1199, 1953.
 4. В. И. Непочатых, З. А. Роговин. Химич. волокна, 1961, № 1, 40.
-

УДК 678.01:53

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗМЕРОВ БОЛЬШИХ ПОЛИМЕРНЫХ КЛУБКОВ СВЕТОРАССЕЯНИЕМ

Глубокоуважаемый редактор!

Как известно, в основе определения средних размеров $(\bar{h}^2)^{1/2}$ цепных макромолекул в растворе лежит дебаевская функция рассеяния

$$P(\theta) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} + x - 1)[1] c x = \frac{8\pi^2 \bar{h}^2}{3 \lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (\lambda — \text{длина световой волны}$$

в растворе; θ — угол рассеяния). Величину \bar{h}^2 определяют либо по начальному, либо по асимптотическому наклону экспериментального графика $(cH/I_\theta)_{c=0} = f(\sin^2 \frac{\theta}{2})$, воспроизводящего (для монодисперсных полимеров) ход кривой $P^{-1}(\theta) = f(x)$ [2] (c — концентрация; H — оптическая постоянная растворов; I_θ — избыточная интенсивность рассеяния под углом θ). Условием надежного определения начального наклона является $x < 0,5$, асимптотического $x > 6$. Если для исследуемого полимера $1000 \text{ \AA} < \bar{h}^2 < 1700 \text{ \AA}$, то в обычных условиях ($30^\circ < \theta < 150^\circ$, $\lambda = 436$ или 546 мкм) экспериментальные точки графика $(cH/I_\theta)_{c=0}$ приходятся на криволинейный участок функции $P^{-1}(\theta)$, что затрудняет определение наклона и получение точного значения $(\bar{h}^2)^{1/2}$ [3, 4]. Указанному интервалу значений $(\bar{h}^2)^{1/2}$ соответствует $1 \cdot 10^6 < M < 3 \cdot 10^6$ для полимеров с гибкими цепями (типа полистирола или полиметилметакрилата) в хороших растворителях.

Для того, чтобы облегчить отнесение на начальную касательную точек, попадающих на криволинейный начальный участок графика $(cH/I_\theta)_{c=0}$, в работе [2] было рекомендовано пользоваться соответствующей коррекционной таблицей (см. также [4]). Использование этого приема не всегда возможно, ибо, вследствие малой кривизны графика функции $P^{-1}(\theta)$, точки начального участка экспериментальной кривой $(cH/I_\theta)_{c=0}$ в пределах погрешности измерений часто укладываются на прямую. В этих условиях пользование коррекционной таблицей [2] дает вместо начальной касательной кривую, вогнутую вниз.

Наклон касательной к кривой $P^{-1}(\theta)$ в зависимости от значения аргумента x можно найти по величине производной функции

$$P^{-1}(\theta) = \frac{x^2}{2} (e^{-x} + x - 1)^{-1}.$$

$$[P^{-1}(\theta)]' = \frac{\partial P^{-1}(\theta)}{\partial x} = P^{-1}(\theta) \left\{ 1 - \frac{2}{x} [P^{-1}(\theta) - 1] \right\}.$$