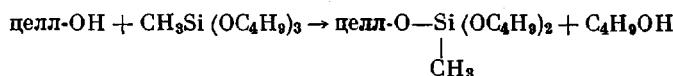


НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ *

Д. А. Преводовитлев, З. А. Роговин

В литературе имеется ряд сообщений, посвященных синтезу кремнийсодержащих производных целлюлозы [1, 2]. В этих сообщениях описано получение указанных соединений действием алкил(арил)хлорсиланов на целлюлозу в присутствии органических оснований, связывающих HCl, выделяющийся в процессе реакции. Для того, чтобы избежать выделения HCl при синтезе кремнийсодержащих производных целлюлозы, мы использовали реакцию переэтерификации алкооксисиланов и алкил(арил)алкооксисиланов целлюлозой. Ранее для реакции переэтерификации при синтезе кремнийорганических эфиров целлюлозы использовали эфиры целлюлозы, в частности, нитрат целлюлозы [3]. В качестве исходного продукта мы использовали хлопковую целлюлозу, инклюдированную пиридином. При обработке такого препарата целлюлозы тетраэтоксисиланом при 130° в течение 3 час. получены эфиры целлюлозы с содержанием кремния 5,2%, при обработке метилтриэтоксисиланом — 4,4%, метилфенилдиэтоксисиланом — 1,55%, метилхлорметилдиэтоксисиланом — 2,46% (Cl 3%), метилтрибутоксисиланом — 3,6%, фенилтрибутоксисиланом — 2,5%, диметилдибутоксисиланом — 2,8%.

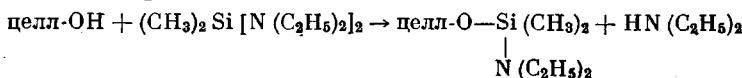
Реакция переэтерификации протекает по схеме (на примере метилтрибутоксисилана):



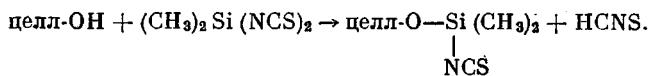
В реакции переэтерификации могут участвовать не одна, а несколько алкооксильных групп полифункционального кремнийсодержащего соединения.

Наибольшей реакционной способностью из использованных кремнийсодержащих агентов обладает, как и следовало ожидать, тетраэтоксисилан [4]. Замена алкооксильной группы на алкильную приводит к уменьшению реакционной способности эфиров кислот кремния; аналогичный эффект оказывает увеличение молекулярного веса алкооксигруппы.

Более активными ацилирующими агентами являются амиды кислот кремния [4]. Нами впервые синтезированы кремнийсодержащие эфиры целлюлозы действием амидов кислот кремния. При обработке инклюдированной целлюлозы диметилтетраэтилдиаминосиланом (120°, 3 часа) получены препараты целлюлозы с содержанием кремния 5,6% (N = 2%; γ = 38). Реакция протекает по схеме:



Препараты целлюлозы с более высоким содержанием кремния и в более мягких условиях удалось получить обработкой целлюлозы изотиоцинатами кремния. Обработкой инклюдированной целлюлозы при 80° в течение 3 час. диметилдиизотиоцианатосиланом получены эфиры целлюлозы с содержанием кремния 9% (S = 8,3%; N = 3,5%; γ = 65). Реакция протекает по схеме:



* 249-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

Методическая часть

Исходные кремнийсодержащие эфиры синтезировали и очищали по опубликованным методикам [4—6], диметилтетраэтилдиаминосилан по методике [6], диметилдиизотиоцианатосилен — по методике [7]. Физические константы всех исходных соединений отвечали литературным данным.

Получение инклюдированной целлюлозы. В качестве исходного продукта для синтеза кремнийсодержащих эфиров целлюлозы использовали инклюдированный хлопковый пух. Целлюлозу обрабатывали 10%-ным раствором едкого натра в течение 3 час. при 0—5°, многократно промывали 1%-ным раствором уксусной кислоты и водой до рН = 6, выдерживали сутки в обычном метаноле и сутки в абсолютном метаноле. Метанол вытесняли сухим бензолом и выдерживали целлюлозу в нем в течение трех дней, после чего целлюлозу заливали сухим пиридином и отгоняли его до тех пор, пока температура кипения вновь залитого пиридина не достигала 115,5°. Целлюлозу выдерживали в абсолютном пиридине 5 дней. Перед реакцией целлюлозу промывали тремя порциями сухого эфира (модуль равен 40) в течение 3 мин. (время выдерживания в одной порции эфира) и затем эфир отгоняли на холода в вакууме.

Синтез кремнийсодержащих эфиров целлюлозы. 0,6 г инклюдированной целлюлозы и 24 мл кремнийсодержащего соединения нагревали в колбе с обратным холодильником. Полученный продукт экстрагировали бензолом, ацетоном, эфиром и сушили в вакууме.

Выводы

1. Разработан метод синтеза кремнийсодержащих эфиров целлюлозы переэтерификацией эфиров кислот кремния.
2. Впервые синтезированы кремнийсодержащие эфиры целлюлозы алкоголизом аминосиланов и изотиоцианатосиланов целлюлозой.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
7 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Иванов, З. А. Роговин, К. А. Андрианов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 44.
2. К. А. Андрианов, М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремнийорганические соединения, Оборонгиз, 1949.
3. А. П. Кречков, И. Я. Гурецкий, П. А. Андреев, Ж. общ. химии, 28, 187, 1958.
4. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955.
5. А. П. Кречков, Кремнийорганические соединения в технике, Госпромстройиздат, 1956.
6. В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски, Силиконы, Госхимиздат, 1960.
7. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, Ж. общ. химии, 24, 1082, 1954.

УДК 678.01:54

О ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

М. У. Кислюк, П. Ю. Бутягин

Механическая деструкция полимеров сопровождается свечением в видимой области спектра [1]. Для исследования свечения была собрана установка, состоящая из камеры СНК-2 с фотоумножителем ФЭУ-29 [2] и стеклянной микромельницы, соединенной с вакуумным насосом, манометром и колбами для хранения газов (см. [3]).