

Выводы

1. Изучено взаимодействие полиалкилфенолформальдегида с окисью магния.
2. Показано, что в результате реакции образуются соединения типа хелатов, в которых лигандами являются кислородсодержащие группы: фенольные гидроксили и диметиленэфирные связи.
3. Показано, что адгезионные и когезионные свойства клеевых пленок в адгезионном шве падают при снижении содержания в смоле эфирных группировок.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
22 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hultsch, Kunstoffe, 53, 166, 1963.
2. Л. В. Гицбург, В. А. Шершнев, В. П. Пшеницына, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 7, 55, 1965.
3. R. W. Martin, The chemistry of phenolic resins, N. Y., 1956.
4. Х. Рилье, Аналитическая химия полимеров, под. ред. Г. Клайна, гл. IX, 1963.
5. Дж. Митчел, Д. Смит, Акваметрия, Изд-во иностр. лит., 1952.
6. N. G. L. Magoon, Phenolic resin chemistry, London, 1958.
7. В. П. Пшеницына, А. Н. Шабадаш, Пласт. массы, 1964, № 3, 57.
8. А. А. Бабушкин, Л. М. Крылов, Ж. физ. химии, 38, 2361, 1964.
9. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1947, 458.
10. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1959.
11. A. E. Martell, M. Calvin, The chemistry of the Metal chelate Compounds, N. Y., 1952.

УДК 661.728.82 : 678.01 : 53

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ЭТЕРИФИКАЦИИ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ПОВЕДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Н. П. Закурдаева, С. А. Миняйло, Е. К. Подгородецкий

Известно, что ацетат целлюлозы (АЦ) получают этерификацией целлюлозы двумя методами — в гомогенной или гетерогенной среде. По мнению Жербо [1], метод получения оказывает влияние на регулярность распределения свободных гидроксильных групп: в гомогенном АЦ гидроксильные группы располагаются более регулярно вдоль макромолекулы, а в гетерогенном они расположены локально. Вероятно, что различие в регулярности строения макромолекул этих двух видов АЦ может проявляться в свойствах их разбавленных и концентрированных растворов, а также в свойствах изделий, получаемых из этих продуктов.

Для выяснения влияния регулярности распределения ОН-групп на поведение макромолекул были исследованы разбавленные растворы АЦ в метиленхлориде и смесях метиленхлорида с метиловым спиртом.

Экспериментальная часть

Методами вискозиметрии и светорассеяния были исследованы растворы фракций гомогенного АЦ со степенью замещения $\gamma = 300$ и гетерогенного АЦ с $\gamma = 290$. Вязкость разбавленных растворов АЦ изучали в вискозиметре Оствальда при 20°. Растворителем служил тщательно очищенный метиленхлорид (т. кип. 40,4°, 760 мм, n_{D}^{20} 1,4250, ρ_{D}^{20} 1,3259). Характеристическую вязкость растворов определяли по четырем концентрациям полимера. Растворы более низких концентраций готовили объемным разбавлением из исходного с концентрацией $4,0 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

На рис. 1 представлена зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации c полимера в растворе для фракций гомогенного (а) и гетерогенного (б) АЦ.

Исследование светорассеяния растворами АЦ проводили на фотоэлектрической установке ФПС-2, изготовленной ЦКБ АН СССР. Растворы АЦ флуоресцируют в сине-зеленой области спектра. Поэтому для уменьшения вклада флуоресценции измерения производили за интерференционным светофильтром, пропускающим свет с длиной волны 5780 Å. Данные о светорассеянии растворов обрабатывали по методу, описанному в работе [2].

Обсуждение результатов

Влияние молекулярного веса на поведение макромолекул АЦ гомогенного и гетерогенного ацетилирования. В таблице приведены полученные значения характеристической вязкости $[\eta]$, средневесового молекулярного веса \bar{M}_w , среднеквадратичного радиуса инерции макромолекул $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ и вторых вириальных коэффициентов A_2 для изученных фракций.

В пределах молекулярных весов $(4,0-24) \cdot 10^4$ второй вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие между молекулами поли-

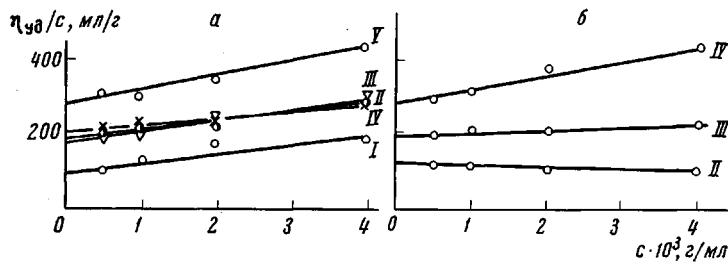


Рис. 1. Зависимость η_{sp}/c от c для растворов АЦ гомогенного (а) и гетерогенного (б) ацетилирования в метиленхлориде. (Цифры соответствуют номеру фракции.)

мера и растворителя, практически не изменяется. Однако, как и следовало ожидать, он несколько выше для АЦ с $\gamma = 300$, чем для АЦ с $\gamma = 290$.

У макромолекул АЦ гомогенного ацетилирования среднеквадратичный радиус инерции увеличивается с увеличением молекулярного веса аналогично макромолекулам АЦ гетерогенного ацетилирования. Исходя из полученных значений молекулярных весов и размеров макромолекул АЦ в растворах метиленхлорида, была получена зависимость вида

$$\langle R^2 \rangle_z^{1/2} = A \bar{M}_w^\nu, \quad (1)$$

где параметры A и ν , определенные графическим путем (рис. 2), составляли 1,70 и 0,42, соответственно.

Характеристика фракций

Фракция, №	$[\eta], \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\langle R^2 \rangle_z^{1/2}, \text{\AA}$	$A_2, \text{моль} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-2}$	α
------------	---	---------------------------	---	--	----------

Гомогенный АЦ ($\gamma = 300$)

I	95	4,4	165	2,1	1,45
II	185	10,0	210	3,0	1,60
III	180	10,0	210	2,1	1,59
IV	205	11,0	—	—	1,62
V	280	16,0	300	2,2	1,70

Гетерогенный АЦ ($\gamma = 290$)

II	100	4,0	165	1,9	1,06
III	170	10,0	210	2,4	1,13
IV	265	24,0	300	1,9	1,19

По экспериментальным значениям $[\eta]$ и \bar{M}_w , согласно уравнению Штокмайера — Курата — Фиксмана [3]

$$[\eta] = KM^{1/2} + 0,51 \Phi_0 BM, \quad (2)$$

где Φ_0 — постоянная Флори — Фокса, равная $2,87 \cdot 10^{23}$, была построена зависимость $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$, представленная на рис. 3 для АЦ гомогенного и гетерогенного ацетилирования. Величина отрезка ординаты, отсекаемая прямой линией, дала величину K , равную 0,175 и 0,420 соответственно для гомогенного и гетерогенного АЦ; по наклону линии определены соответствующие величины B , равные $8,80 \cdot 10^{-27}$ и $2,0 \cdot 10^{-27}$. Эти значения находятся в хорошем согласии со значе-

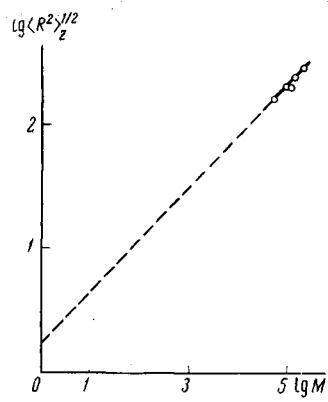


Рис. 2. Зависимость $\lg \langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ от $\lg M$ для АЦ ($\gamma = 290$ — 300) в метиленхлориде

тельно для гомогенного и гетерогенного АЦ; по наклону линии определены соответствующие величины B , равные $8,80 \cdot 10^{-27}$ и $2,0 \cdot 10^{-27}$. Эти значения находятся в хорошем согласии со значе-

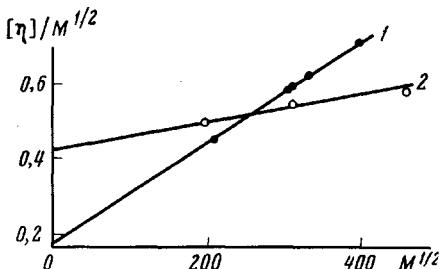


Рис. 3. Зависимость $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для АЦ гомогенного (1) и гетерогенного (2) ацетилирования

ниями K и B , полученными ранее [4] для гетерогенного АЦ аналогичных степеней замещения.

Следовательно, использование полученных значений K и B для расчета молекулярного веса по вискозиметрическим данным (уравнение (2)) растворов АЦ в метиленхлориде вполне правомерно для продуктов как гетерогенного, так и гомогенного ацетилирования при молекулярных весах порядка 10^4 — 10^5 .

Таким образом, зная характеристическую вязкость, можно рассчитать молекулярный вес и затем по уравнению (1) примерно оценить размер макромолекул АЦ (высоких степеней замещения) в метиленхлориде.

По уравнению

$$K = \Phi_0 [\sigma^2 (7,75 \cdot 10^{-8})^2 / m_0]^{1/2} \quad (3)$$

был рассчитан стерический фактор σ , характеризующий скелетную жесткость макромолекул АЦ в растворах метиленхлорида. Для гомогенного АЦ параметр σ составил 1,8 (такой же как и у гетерогенного АЦ с $\gamma = 300$ [4]). Это значение соответствует наименьшей жесткости макромолекул АЦ в отсутствие внутримолекулярных водородных связей. У гетерогенного АЦ параметр σ несколько выше (2, 5), что вполне естественно, так как в неполноту замещенном продукте в растворах метиленхлорида внутримолекулярные водородные связи сохраняются [4].

Коэффициент набухания α макромолекул был рассчитан согласно уравнению $\alpha^3 = 1 + 2z$, где

$$z = \frac{0,95 \cdot 10^{23} \cdot B}{K} \cdot M^{1/2}. \quad (4)$$

Полученные значения приведены в таблице. Величина α растет с увеличением молекулярного веса и для наиболее высокомолекулярных фракций достигает значений определенных ранее [4] для гетерогенного АЦ с близким молекулярным весом и степенью этерификации.

Сопоставление параметров $[\eta]$, $\langle R^2 \rangle^{1/2}$, A_2 , σ и α показывает, что в предельно разбавленных растворах изменение состояния макромолекул, происходящее в связи с изменением молекулярного веса, у АЦ гомогенного и гетерогенного ацетилирования практически не отличается друг от друга.

Влияние природы растворителя на поведение макромолекул АЦ гомогенного ацетилирования. Фракцию гомогенного АЦ с $\gamma = 270$ исследовали методом вискозиметрии в метиленхлориде и его смесях с метиловым спиртом. (Метиловый спирт: $n_D^{20} 1,3290$, $\rho_4^{20} 0,7910$). На рис. 4 представлена зависимость характеристической вязкости полимера от концентрации метилового спирта $\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ в смеси. Эта зависимость проходит через минимум в области концентраций метилового спирта около 4 об. %. Данные, представленные на рис. 4, хорошо согласуются с результатами исследования [4] гетерогенного АЦ аналогичной степени этерификации. В работе [4] показано, что изменение характеристической вязкости в зависимости от содержания метилового спирта в растворяющей смеси метиленхлорид — метиловый спирт происходит симбатно с изменением размеров макромолекул АЦ. Существование минимума характеристической вязкости в области 4 об. % метилового спирта объясняется свертыванием макромолекул вследствие увеличения их гибкости под действием молекул метилового спирта, разрушающих внутримолекулярные водородные связи $\text{O}_5 \dots \text{H} - \text{O}_3'$ между соседними пирановыми кольцами.

Таким образом, можно полагать, что влияние внутримолекулярных водородных связей на состояние макромолекул АЦ в предельно разбавленных растворах практически не изменяется от того, расположены ли они локально или регулярно вдоль оси макромолекулы.

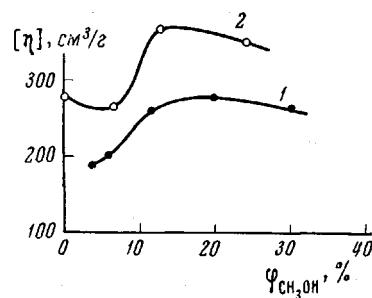


Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ от $\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ в растворах АЦ гомогенного (1) и гетерогенного (2) ацетилирования

Выводы

- Исследованы светорассеяние и вязкость разбавленных растворов ацетата целлюлозы (АЦ) гомогенного и гетерогенного ацетилирования.
- Изучены зависимости между молекулярным весом АЦ и среднеквадратичным радиусом инерции, вторым вириальным коэффициентом, коэффициентом набухания и стерическим фактором макромолекул.
- Установлена идентичность влияния молекулярного веса на поведение макромолекул АЦ гомогенного и гетерогенного ацетилирования в предельно разбавленных растворах.
- Показано, что для расчета молекулярных весов АЦ гомогенного ацетилирования по уравнению Штокмайера — Курата — Фиксмана правильно использование параметров K и B , рассчитанных для АЦ гетерогенного ацетилирования.
- Показано, что в предельно разбавленных растворах регулярность распределения внутримолекулярных водородных связей не влияет на поведение макромолекул АЦ одинаковой степени этерификации.

Научно-исследовательский институт
химико-фотографической промышленности

Поступила в редакцию
3 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Gerbaux, Bull. Soc. Chim. Belges, 65, 270, 1956; 66, 382, 1957.
2. M. Hunt, S. Newman, H. Scheraga, P. Flory, J. Phys. Chem., 60, 1278, 1956.
3. M. Kurata, W. Stockmayer, Fortsch. Hochpolymeren Forsch., 3, 196, 1963; W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
4. Н. П. Закурдаева, Диссертация, 1966.

УДК 66.095.26 : 678.74-13 : 675.83

ПРИВИВКА ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ К КЕРАТИНУ ШЕРСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ

С. Ф. Садова, А. А. Конкин

В последнее время для модификации природных и синтетических полимеров большое распространение получил метод синтеза привитых сополимеров на их основе. Шерстяное волокно обладает комплексом ценных свойств, но и ему присущ ряд недостатков, среди которых следует отметить низкую устойчивость к действию химических сред, особенно щелочной, к воздействию моли и т. д. Уменьшение свойств прививки и усадки при стирке приобретает особое значение для шерстяных трикотажных изделий и плательных тканей. Одним из возможных путей устранения ряда недостатков может явиться синтез привитых сополимеров на основе шерсти. Получение привитых сополимеров шерсти осуществляется обычными методами привитой сополимеризации [1—5]. Особое внимание со стороны исследователей привлекает синтез привитых сополимеров с использованием окислительно-восстановительных систем.

Шерсть обладает рядом функциональных групп с восстановительными свойствами и в присутствии окислителей дает эффективные окислительно-восстановительные системы, позволяющие осуществить привитую сополимеризацию. Лившицем и Роговиным [6] было предложено применение соединений пятивалентного ванадия, как окислителя для синтеза привитых полимеров целлюлозы после введения в нее амино- или альдегидных групп. Нами была установлена возможность использования V^{5+} как окислителя для синтеза привитых сополимеров шерсти.

Целью данной работы является изучение закономерностей синтеза привитых сополимеров шерсти с полиакрилонитрилом (ПАН), полиметилметакрилатом (ПММА), полиакриловой кислотой (ПАК) и исследование влияния условий проведения реакции на коэффициент полимеризации (\bar{P}) привитой цепи.

В качестве исходного материала использовали тонкую мериносовую шерсть в виде топса. Навеску шерсти погружали в подкисленный водный раствор мономера, содержащий небольшое количество ванадиевой кислоты (HVO_3). Мономеры (ММА, АН и АК) перед использованием очищали от ингибитора и перегоняли под вакуумом.

На рис. 1 представлены результаты, показывающие влияние продолжительности процесса на количество прививаемого полимера. Из рисунка видно, что реакция привитой полимеризации протекает с большой скоростью (особенно для метилметакрилата (ММА)) и уже через 1 час конверсия мономера составляет для MMA 82%, акрилонитрила (АН) 13,3% и акриловой кислоты (АК) 11,2%. Прививка АН и АК при привесе до 25—30% протекает с постоянной скоростью. Уменьшение скорости реакции в случае MMA на более поздних ее стадиях объясняется высокой конверсией мономера (80—82%). Гомополимер в образцах, содержащих менее 40% (для ПАК менее 10%) привитого компонента, не был обнаружен. На основании приведенных данных можно заключить, что MMA в данном процессе намного активнее АН и АК. Определение влияния различных факторов на \bar{P} боковых цепей проводили на примере сополимера шерсти с ПММА. Для определения \bar{P} необходимо разрушить шерсть в условиях, исключающих деструкцию привитых цепей. Известно, что в щелочной среде шерсть легко гидролизуется до растворимых в воде продуктов распада. Для раз-