

АА—МАК—АК = 2 : 1 : 2 по данным на азот (7,43%) и кислотность (содержание карбоксильных групп в образце 30,0%) состав сополимера АА—МАК—АК = 0,39 : 0,49 : 0,12 с использованием же данных на азот и по инкременту $(dn/dc)_{\text{авд}} = 0,1623$ получаем АА—МАК—АК = 0,39 : 0,56 : 0,05. Такое полукачественное соответствие данных можно считать удовлетворительным. Более тщательная проверка применимости уравнения (1) нужна для систем с большими различиями в значениях $(dn/dc)_A$, $(dn/dc)_B$, $(dn/dc)_D$, причем желательно повышение точности в измерениях γ_A и γ_B (использование радиоактивных мономеров, количественная оценка γ_A и γ_B с использованием данных по ядерному магнитному резонансу сополимеров и др.).

Выводы

Показано, что для статистических сополимеров акриламид — акриловая кислота (АА — АК) и акриламид — метакриловая кислота (АА — МАК) хорошо приложимо правило аддитивности в отношении инкремента показателя преломления.

Приложение аддитивной схемы проверено также для некоторых тройных сополимеров АА—МАК—АК.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
9 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bello, G. M. Guzman. *Europ. Polymer J.*, **2**, 85, 1965.
2. A. K. Вагапова, Н. И. Аввакумова, Е. В. Кузнецов, В. А. Мягченков, Труды КХТИ, 1969.
3. Н. Бенуа, Химия и технология полимеров, 1967, № 11, 83.
4. В. А. Мягченков, Р. М. Айзатуллова, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **B9**, 304, 1967.
5. I. Gecz y, *Acta chim. Acad. Sci. hung.*, **34**, 323, 1962.

УДК 678.01:54:661.728

О РОЛИ NaOH ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДИЭТИЛЭПОКСИПРОПИЛАМИНОМ

P. M. Норейка, И. И. Зданович

В последнее время внимание исследователей стала привлекать модификация свойств целлюлозы и ее производных взаимодействием их с *N,N*-дизамещенными эпоксипропиламины [1—3]. Однако механизм этого взаимодействия пока неясен.

Известный способ получения аминопроизводных целлюлозы взаимодействием диэтилэпоксипропиламина (ДЭЭПА) с целлюлозой [1] предусматривает применение щелочной целлюлозы, полученной обработкой хлопкового линта 20%-ным раствором NaOH, в качестве исходного целлюлозного материала. Однако применение 20%-ной щелочи, а также утверждение автора, что природа щелочной целлюлозы, т. е. концентрация применяемого раствора NaOH и степень отжима, лишь незначительно влияет на ход реакции, показались нам не состоятельными. Тем более, что данные, полученные различными авторами [4—6], исследовавшими взаимодействие целлюлозы с различными эпоксидами в присутствии NaOH, свидетельствуют об обратном, т. е. что на ход реакции существенное влияние оказывает концентрация раствора NaOH, применяемого для получения щелочной целлюлозы.

Исходя из этих соображений необходимо было выяснить роль едкого натра при взаимодействии целлюлозы с диэтилэпоксипропиламином.

В качестве исходного целлюлозного материала использовали хлопковую целлюлозу Владимицкого завода. ДЭЭПА синтезировали по методике [7] (т. кип. 32—35° / 4 мм, n_D^{25} 1,4303).

Щелочную целлюлозу получали обработкой целлюлозы растворами NaOH различной концентрации (от 0 до 24%) в течение 30 мин. при 20° и модуле 20.

Взаимодействие ДЭЭПА с целлюлозой, предварительно активированной различными активирующими агентами *

Активатор и условия активации	Состав реакционной смеси **		Содержание азота в продуктах, %
	Н ₂ O/целлюлоза, г/г	ДЭЭПА/Н ₂ O, г/г	
Без активации; воздушно-сухая целлюлоза	0,07	45,0	0,08 ***
NaOH, 16%, 30 мин., 20°	0,66	8,0	3,70
KOH, 58%, 30 мин., 20°	0,70	8,0	3,85
HClO ₄ , 57%, 40 мин., 20°	0,69	8,3	3,83
Этилендиамин, 75,7%, 45 мин., 20°	0,62	8,2	2,40
ZnCl ₂ ****, 73%, 45 мин., 20°	0,60	8,1	2,20

* Активацию проводили следующим образом: целлюлозу заливали активирующим агентом (модуль 20), определенное время выдерживали при постоянной температуре, отмывали дистиллированной водой от активирующего агента и отжимали.

** Здесь соотношение ДЭЭПА/целлюлоза несколько увеличено, однако, оно, согласно нашим данным, не является определяющим.

*** Количество азота в исходной целлюлозе, определенное применяемым методом, — 0,09%.

**** Отмытку от ZnCl₂ проводили сначала водой, подкисленной соляной кислотой, а потом дистиллированной водой до отсутствия Cl⁻.

Количество воды в реакционной смеси значительно влияет на взаимодействие целлюлозы с эпоксидами [4], и, чтобы при интерпретации полученных данных исключить влияние воды, мы изменяли степень отжима щелочной целлюлозы от 2,44 до 2,92 в зависимости от концентрации NaOH с таким расчетом, чтобы количество воды в отжатой щелочной целлюлозе во всех опытах было постоянным (1,55—1,60 г/г целлюлозы).

Взаимодействие щелочной целлюлозы с ДЭЭПА проводили следующим образом. В длинную пробирку со шлифом помещали количество щелочной целлюлозы, соответствующее 1 г исходной воздушно-сухой целлюлозы, и заливали 3 г ДЭЭПА. Пробирку закрывали пришлифованной пробкой, переходящей в узкую трубку, играющую роль воздушного обратного холодильника, и помещали в предварительно нагретую до 103° парфиновую баню. Нагревание при такой температуре продолжали в течение 3 час. После окончания реакции полученный продукт вынимали из реакционного сосуда, промывали водой до полного удаления щелочи (до pH 5—6), 16 час. экстрагировали этиловым спиртом в приборе Сокслета [1] и высушивали при 80°. Для характеристики состава полученного продукта определяли содержание азота методом Кельдаля.

Приведенные на рисунке данные (кривая 1) показывают, что ДЭЭПА наиболее интенсивно взаимодействует со щелочной целлюлозой, полученной обработкой целлюлозы 16—20%-ным раствором едкого натра. Из той же кривой видно, что количество связанного азота в продуктах, полученных после обработки целлюлозы 20%-ным раствором щелочи (3,9%) соответствует литературным данным (3,8%) [1].

Сравнение характера кривой 1 с литературными данными [8, 9] о структурных изменениях целлюлозы после обработки ее растворами NaOH

различной концентрации позволило предположить, что роль NaOH в исследуемой реакции ограничивается разрыхлением надмолекулярной структуры целлюлозы, хотя в принципе NaOH может здесь выступать как в роли активатора целлюлозы, так и в роли катализатора реакции. Для доказательства этого предположения мы провели следующие опыты: щелочную целлюлозу, полученную обработкой целлюлозы растворами NaOH различной концентрации, отмывали от щелочи, отжимали, подсушивали до определенного содержания воды в образце (0,5 г/г целлюлозы) и обрабатывали ДЭЭПА, как указано выше*.

Из кривой 2 на рисунке видно, что и после отмычки целлюлозы от щелочи максимальное количество связанного азота в продуктах достигается после обработки целлюлозы 16—20%-ным раствором NaOH, а характер этой кривой остается примерно таким же, как и в случае щелочной целлюлозы (кривая 1). Некоторое понижение максимального количества азота в продуктах по сравнению с данными, полученными в случае применения неотмытой целлюлозы (от 3,9 до 3,1%), по-видимому, объясняется тем, что при подсушке отмытой целлюлозы возможно частичное восстановление надмолекулярной структуры исходной целлюлозы, а вместе с тем и соответственное снижение доступности и реакционной способности целлюлозы.

Кроме того, было установлено, что для предварительной активации целлюлозы наряду с растворами NaOH могут быть использованы и другие активирующие агенты, способствующие разрыхлению надмолекулярной структуры целлюлозы (таблица).

Сравнивая данные таблицы и рисунка, видим, что как и в случае щелочной, так и в случае отмытой целлюлозы в определенных условиях были получены вполне сравнимые результаты (количество азота в продуктах соответственно 3,9 и 3,7%).

Исходя из изложенного выше, был сделан вывод, что при взаимодействии целлюлозы с ДЭЭПА едкий натр играет лишь роль активатора целлюлозы.

Выводы

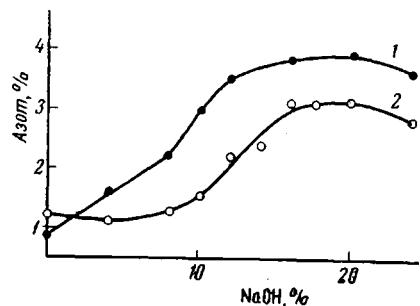
- Установлено, что при взаимодействии щелочной целлюлозы с диэтилэпоксипропиламином щелочь играет лишь роль активатора целлюлозы.

- Показано, что для предварительной активации целлюлозы перед ее взаимодействием с диэтилэпоксипропиламином кроме растворов NaOH можно применять и другие активаторы, способствующие разрыхлению надмолекулярной структуры целлюлозы (H_2O , водные растворы KOH, $HClO_4$ и др.).

Каunasский политехнический институт

Поступила в редакцию
15 VII 1968

* При изучении влияния состава реакционной смеси на количество связанного азота в продуктах нами было установлено, что соотношение ДЭЭПА/ H_2O (г/г) не должно быть меньше 7. Поэтому с целью соблюдения этого условия, а также принятого в предыдущих опытах соотношения ДЭЭПА/целлюлоза образцы подсушивали.



Зависимость количества связанного азота в продуктах от концентрации раствора NaOH, применяемого для мерсеризации целлюлозы

1 — щелочная целлюлоза; 2 — отмытая от щелочи целлюлоза

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Montegudet, Peintures, pigments, vernis, 34, 204, 271, 311, 1958.
2. Японск. пат. 1799, 1966.
3. D. M. Soignet, R. B. Venerito, J. B. McKelvey, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1155, 1967.
4. J. B. McKelvey, B. G. Webre, E. Klein, Text. Res. J., 29, 918, 1959.
5. Х. У. Усманов, В. П. Шаткина, Узб. химич. ж., 1964, № 6, 51.
6. Е. Ф. Шаркова, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 1965, 465.
7. H. Gilman, C. S. Sherman, Ch. C. Price et al. J. Amer. Chem. Soc., 68, 1291, 1946.
8. J. O. Warwicker, J. Polymer Sci., 4, A-2, 571, 1966.
9. L. Kuniak, B. Alince, Papier, 21, 248, 1967.

УДК 678.01:53:678.744

МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ ПРИ РАДИОЛИЗЕ

*O. И. Красилова, А. В. Павлов, Л. В. Кондратьева,
В. И. Серенков*

Ранее было установлено, что полиметилметакрилат (ПММА) под действием ионизирующих излучений деструктируется, причем разрыв связей в макромолекуле происходит по закону случая [1, 2]. Деструкция полимера приводит к изменениям среднего молекулярного веса (среднечисленного, средневесового и среднего по вязкости), а также к видоизменению кривой молекулярновесового распределения (МВР). Анализ данных по зависимости снижения молекулярного веса полимера от дозы излучения показал, что при облучении ПММА γ -лучами Co^{60} величина поглощенной энергии в расчете на один акт разрыва цепи составляет 61 эв [3]. Добавление в полимер таких соединений, как аллилтиомочевина, анилин, бензохинон и др., приводит к уменьшению степени радиационной деструкции ПММА [3, 4]. Защитное действие этих соединений, по-видимому, в основном обусловлено эффектом передачи энергии, поглощенной всей системой, на молекулы добавки.

Ранее, при исследовании защитного действия некоторых фосфорорганических соединений различного строения при радиолизе ПММА было показано, что наибольшей защитной эффективностью обладает трифенилfosфит [5]. Представлялось целесообразным подтвердить этот вывод более детальным изучением изменения характеристической вязкости и МВР. Последнее оценивали методом скоростной седиментации в ультрацентрифуге. Ниже излагаются результаты выполненных исследований.

Экспериментальная часть

Исследования проводили с ПММА, полученным радиационной полимеризацией. ПММА переосаждали метанолом из ацетона. Из 3%-ного раствора ПММА в хлороформе, куда предварительно вводили рассчитанное количество добавки (0,2 моля на 1000 г полимера), готовили пленки толщиной 200 μm , которые затем в вакууме доводили до постоянного веса. В качестве защитных добавок были взяты трифенилfosфат (добавка 1), трифенилfosфит (добавка 2) и трифенилfosфин (добавка 3).

Как показали рентгенограммы и спектры ЯМР, полимер обладает аморфным строением, что объясняется, вероятно, нерегулярным расположением боковых групп относительно главной цепи.

Облучение образцов ПММА производили с помощью источника γ -излучений Co^{60} мощностью 33 000 э-зкв Ra ; используемые дозы облучения 1, 5 и 15 $M\text{рад}$ при интенсивности излучения 70 рад/сек .