

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ИОДДЕЗОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ НОВЫМ МЕТОДОМ

У. М. Муратова, А. Юлдашев, Р. А. Муминова

Для синтеза ряда новых производных целлюлозы применяется иоддезоксциеллюзоза [1], получаемая из тозиловых эфиров по методике [2]. В органическом синтезе иодсодержащие производные нередко получают замещением хлора на иод в соответствующих хлорсодержащих соединениях. Такого рода галоидный обмен недавно был использован в химии синтетических высокомолекулярных соединений [3], однако для синтеза иоддезоксциеллюзозы применен не был.

Целью данной работы является синтез иоддезоксциеллюзозы путем замены хлора хлордезоксциеллюзозы на иод.

Синтез иоддезоксциеллюзозы проводили в ампулах при нагревании хлордезоксциеллюзозы (ХДЦ) с безводным иодистым натрием в среде ацетона и диметилформамида, так как обмен атомов галогенов легко протекает в полярных аprotонных растворителях [4]. ХДЦ получена по несколько измененной методике, описанной в [5].

Полученные иодсодержащие производные целлюлозы промывали бидистиллятом до отсутствия ионов галоидов в промывных водах, сушими и анализировали на содержание иода и хлора по микрометоду определения галогенов, основанному на сплавлении органических соединений с металлическим калием и последующем амперометрическом титровании галогенидов в щелочном сплаве [6].

Изучено влияние основных факторов температуры, количества иодистого натрия и продолжительности реакции на состав получаемых иодпроизводных целлюлозы (табл. 1—3).

При проведении реакции в среде ацетона при температуре ниже 100° замещение хлора на иод очень низкое, а в среде диметилформамида реакция вообще не происходит (табл. 1). При увеличении температуры до 100° и выше получены иодпроизводные целлюлозы со степенью замещения до 0,41 в ацетоне и 0,21 в диметилформамиде. Однако при температуре 130° наблюдается потемнение образцов за счет выделения свободного иода; по-видимому, это объясняется разложением иодистого натрия.

Повышение мольного соотношения $\text{NaI} : \text{ХДЦ}$ от 5 молей до 15 (табл. 2) существенно не влияет на изменение содержания иода в полученной иоддезоксциеллюзозе.

Таблица I
Влияние температуры реакции на состав полученных производных целлюлозы *

Раствори- тель	Темпе- ратура, °C	Результаты анализа, %				Брутто-формула	
		иод		хлор			
		найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено		
Ацетон	80	7,98	7,7	9,20	9,15	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,42}\text{Cl}_{0,47}\text{I}_{0,11}$	
	100	24,11	24,3	3,32	3,06	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,42}\text{Cl}_{0,18}\text{I}_{0,40}$	
	130	24,41	24,70	3,34	3,86	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,42}\text{Cl}_{0,17}\text{I}_{0,41}$	
	»	0	—	11,12	—	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,42}\text{Cl}_{0,58}$	
Диметил- формамид	80	11,34	11,4	7,52	7,69	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,42}\text{Cl}_{0,41}\text{I}_{0,17}$	
	100	13,44	13,09	7,02	6,84	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,42}\text{Cl}_{0,37}\text{I}_{0,21}$	

* ХДЦ имела состав $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,42}\text{Cl}_{0,53}$, соотношение ХДЦ : $\text{NaI} = 1 : 10$, время 10 час. модуль ванны 1 : 40, содержание хлора 11,20%.

Исследование влияния продолжительности реакции на состав полученных продуктов показало, что увеличение времени до 10 час. приводит к повышению содержания иода в полученных производных и соответственно к повышению степени замещения по иоду; в дальнейшем происходит снижение содержания иода, по-видимому, за счет отщепления иода от иоддезоксицеллюлозы при нагревании в течение длительного времени.

Таблица 2

Влияние соотношения $\text{NaCl} : \text{ХДЦ}$ на степень замещения по иоду в полученных производных целлюлозы

Количество NaI на элементарное звено ХДЦ, моли	Концентрация NaI на 100 мл растворителя	Содержание, %		Степень замещения по иоду, γ
		иод	хлор	
Ацетон				
5	12,5	23,65	3,61	39
10	25	24,11	3,32	40
15	37,5	28,42	2,63	45
Диметилформамид				
5	12,5	13,02	7,30	20
10	25	11,34	7,52	17
15	37,5	10,39	7,86	15

Таблица 3

Влияние продолжительности реакции на состав полученных производных (ХДЦ содержит 11,20% Cl , $\gamma = 58$, температура реакции 100°, соотношение ХДЦ : $\text{NaI} = 1 : 5$, модуль ванны 1 : 40)

Растворитель	Время, часы	Содержание, %				Степень замещения по иоду, γ	
		иод		хлор			
		найдено	вычислено	найдено	вычислено		
Ацетон	5	14,81	14,50	6,07	6,62	22	
»	10	23,65	23,78	3,61	3,24	39	
»	20	19,80	--	3,50	--	30	
»	30	17,41	--	3,12	--	27	
Диметилформамид	5	9,20	9,61	8,14	8,43	14	
»	10	13,02	13,30	7,51	7,05	20	
»	20	10,5	--	7,6	--	15	
»	30	7,21	--	7,3	--	11	

Следует отметить, что реакция в среде диметилформамида проходит труднее, чем в среде ацетона, хотя ХДЦ в диметилформамиде набухает. Это связано, вероятно, с плохой растворимостью иодистого натрия в диметилформамиде. Несмотря на широкое варьирование условий реакции, не было достигнуто 100%-ного замещения хлора на иод, хотя в низкомолекулярных органических соединениях замещение идет легко. Это можно объяснить тем, что реакция галоидного обмена в данном случае проходит в гетерогенных условиях, и определяющее влияние на скорость реакции оказывает скорость диффузии иодистого натрия внутрь целлюлозных цепей. Такой обмен может быть затруднен из-за стерических препятствий, так как радиус атома иода существенно превышает радиус атома хлора.

Выводы

Показана возможность синтеза иодdezоксицеллюлозы путем замещения на иод атомов хлора в хлорdezоксицеллюлозе.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
21 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Халмуратов, Ю. С. Козлова, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 439, 1965; Э. М. Аковбян, Л. С. Гальбрейх, О. Ю. Охлыбистин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 959, 1966.
2. Е. Д. Каверзина, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим., 1949, 369.
3. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Высокомолек. соед., 8, 1686, 1966.
4. А. Паркер, Успехи органической химии, т. 5, изд-во «Мир», 1968, стр. 40.
5. А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 5, 11, 1963.
6. М. Н. Чумаченко, Р. А. Мухамедшина, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1262; Узб. химич. ж., 1966, № 3, 23.

УДК 678—13:53:678(743+762)

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С БУТАДИЕНАКРИЛОНИТРИЛЬНЫМ ЭЛАСТОМЕРОМ

Ю. Г. Оганесов, В. Н. Кулезнев, С. С. Вороцкий

Ранее нами было показано [1], что смеси поливинилхлорида (ПВХ) с бутадиенакрилонитрильным эластомером (СКН-40), полученные вальцеванием с последующим прессованием при 70 и 160° в зависимости от соотношения компонентов могут представлять собой как однофазные, так и двухфазные системы. Можно было предполагать, что полному взаимному растворению этих полярных полимеров препятствовало пространственное структурирование компонентов при нагревании, приводящее, как было показано, к потере растворимости смеси.

В связи с этим представляло интерес исследовать взаимную растворимость ПВХ с СКН-40 в условиях, практически исключающих спшивание системы, что достигалось приготовлением смесей при комнатной температуре из растворов в общем растворителе.

В качестве объектов исследования применяли суспензионный ПВХ с константами Фикенчера, соответственно равными 121, 100, 60 и 41, теломер с молекулярным весом 2·10³ и ПВХ марки Л-5. СКН-40 применяли тот же, что и в [1]*. Взаимную растворимость компонентов исследовали, определяя оптическую плотность пленок, полученных из общего растворителя, аналогично тому, как это было сделано в работе [2], и методом дифференциального термического анализа (ДТА) на приборе, описанном в [1]. В качестве растворителя применяли свежеперегнанный химически чистый циклогексанон. Образцы для оптических исследований в широком интервале содержания ПВХ в смеси были получены выпариванием растворителя при комнатной температуре в вакууме.

Оптическая плотность смесей СКН-40 с каждым из образцов ПВХ практически не изменялась в интервале соотношений от 0,1 до 50 вес.% ПВХ в смеси, что характерно для однофазной системы, представляющей собой истинный раствор полимера в полимере [2]. При этом показатели преломления при 20° у обоих полимеров различаются в достаточной степени (1,544 для ПВХ и 1,52 для СКН-40), что является условием повышенной мутности двухфазной системы.

* Образцы ПВХ были любезно предоставлены нам Б. П. Штаркманом.