

шается примерно в 2—3 раза и, как правило, уменьшается электропроводность.

Авторы выражают свою глубокую благодарность Ю. Н. Руфову за консультации и снятие спектров ЭПР полимеров.

Выводы

Исследована ингибирующая активность некоторых полимеров с сопряженными связями при термической полимеризации стирола и показано, что для полимеров с сопряженными двойными связями ингибирующая активность выше, чем для полимеров с сопряженными тройными связями. После проведения процесса ингибирования количество парамагнитных частиц в полимере уменьшается.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
29 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, изд-во «Наука», 1968.
2. В. С. Мыльников, Успехи химии, 37, 78, 1968.
3. И. Р. Давыдова, С. Л. Киперман, А. А. Сменкин, А. А. Дулов, Изв. АН СССР, серия химич., 1591, 1964.
4. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский. Сб. Строение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 152.
5. С. И. Басс, А. И. Зильбербранд, А. А. Берлин. Ж. физ. химии, 37, 682, 1963.
6. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. А. Александрова, В. Р. Мкртычан, А. Г. Лиакумович. Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 12, 1122, 1969.
7. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. Р. Мкртычан. Докл. АН СССР, 183, 640, 1968.
8. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин. Докл. АН СССР, 167, 1346, 1966.
9. Я. М. Паушкин, Л. С. Полак, А. Ф. Лунин, И. И. Паталах. Докл. АН СССР, 164, 1065, 1965.

УДК 541.64:678.54

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДЕКСТРАНА И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ЭФИРОВ

*И. Ф. Скокова, К. П. Хомяков, А. Д. Вирник,
З. А. Роговин*

Всестороннее изучение реакции ацетилирования целлюлозы позволило установить основные закономерности и механизм этого процесса, а также разработать методы регулирования состава и свойств ацетатов целлюлозы. Сейчас нельзя, однако, дать достаточно определенный ответ на вопрос, насколько упомянутые закономерности являются общими для всех полисахаридов и какие из них специфичны для целлюлозы и определяются особенностями ее химического строения. Одним из этапов исследования процесса ацетилирования различных полисахаридов было сравнительное изучение процесса ацетилирования целлюлозы и декстрана — полисахарида, в макромолекуле которого элементарные звенья ангидроглюкопиранозы соединены в основном α -1,6-глюкозидными связями.

В отличие от целлюлозы в декстране содержится лишь незначительное количество первичных гидроксильных групп, расположенных на концах основной и боковых цепей.

Результаты и их обсуждение

Данные о сравнительной скорости ацетилирования декстрана, хлопковой целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) смесью уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты в присутствии HClO_4 как катализатора приведены на рис. 1.

Продукты ацетилирования декстрана не растворяются в реакционной смеси, поэтому в отличие от целлюлозы реакция ацетилирования декстрана заканчивается в гетерогенной среде.

Как видно из приведенных данных, декстрин ацетилируется значительно медленнее не только хлопковой целлюлозы, обладающей волокнистой структурой, но и МКЦ, которая имеет ту же физическую форму, что и декстрин. Аналогичные результаты были получены при ацетилировании указанных полисахаридов в гетерогенной среде при различных температурах (рис. 2). Время, необходимое для получения триацетата декстрана в этих условиях, в 40 раз превышало время, необходимое для получения триацетатов хлопковой целлюлозы, и в 3 раза — для МКЦ.

Константы скорости ацетилирования хлопковой целлюлозы и декстрана в гетерогенной среде при различных температурах приведены в таблице.

Изменение условий активации позволяет резко повысить скорость ацетилирования декстрана (рис. 3). Однако и при наиболее эффективном методе активации (путем переосаждения декстрана из воды в ледянную

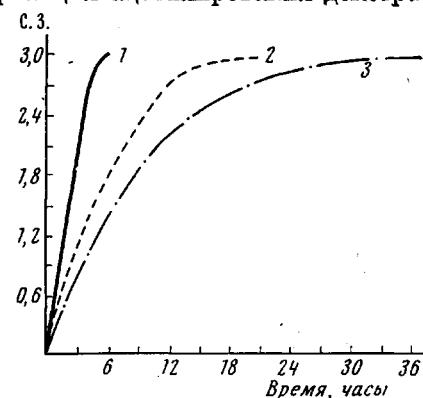


Рис. 1. Сравнительная скорость ацетилирования целлюлозы, декстрина и МКЦ в ацетилирующей смеси уксусный ангидрид — уксусная кислота при 40°:

1 — целлюлоза; 2 — МКЦ; 3 — декстрин

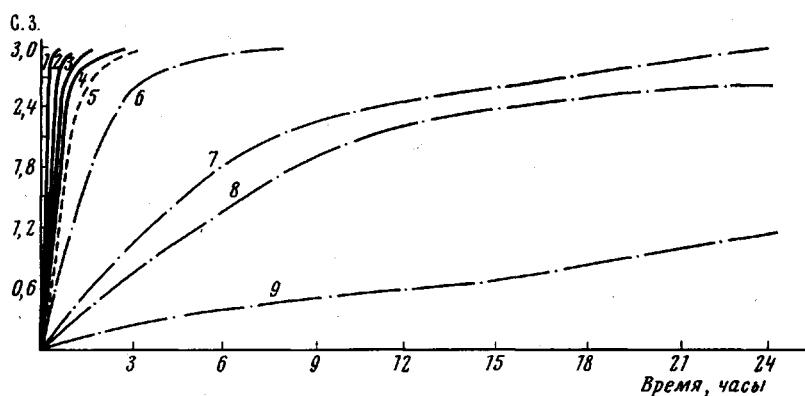


Рис. 2. Влияние температуры на скорость ацетилирования декстрина и целлюлозы в гетерогенной среде:

1—4 — целлюлоза; 5 — МКЦ; 6—9 — декстрин при 60 (1, 5, 6); 50 (2, 7); 40 (3, 8) и 30° (4, 9)

уксусную кислоту) скорость ацетилирования декстрина ($k = 19,8 \cdot 10^{-4}$, 40°) ниже скорости ацетилирования хлопковой целлюлозы ($k = 60,7 \cdot 10^{-4}$, 40°), активированной ледянной уксусной кислотой.

Значительно более низкая скорость ацетилирования декстрина объясняется тем, что, как указывалось выше, макромолекулы декстрина содер-

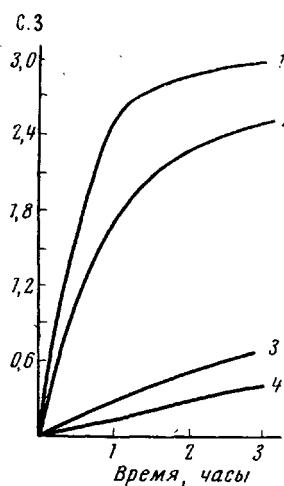


Рис. 3

Рис. 3. Влияние условий активации на скорость ацетилирования декстрана в гетерогенной среде при 40°:

1 — дектран, переосажденный из воды в ледяную уксусную кислоту; 2 — активация 80%-ной уксусной кислотой в течение 3 час. при 20° с последующим вытеснением 80% уксусной кислоты ледяной уксусной; 3 — активация ледяной уксусной кислотой в течение 24 час. при 20°; 4 — без активации

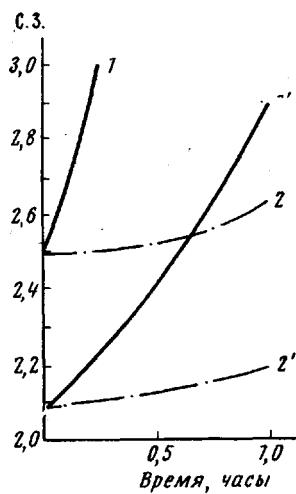


Рис. 4

Рис. 4. Влияние продолжительности реакции на степень замещения при дополнительном ацетилировании частично омыленных ацетатов целлюлозы и дектрана ($C.Z. = 2,1 - 2,5$), растворенных в тетрахлорэтане при 40°: 1, 1' — целлюлоза; 2, 2' — дектран

жат преимущественно вторичные гидроксильные группы, которые ацетилюются значительно медленнее, чем первичные [1].

Частично омыленные ацетаты дектрана и целлюлозы (степень замещения ($C.Z.$) = 2,1 — 2,5), полученные при юмылении в гомогенной среде,

имеют общие растворители (симметричный тетрахлорэтан, метиленхлорид), что позволило провести дополнительное ацетилирование этих препаратов в гомогенной среде, где влияние различной физической формы полимеров на скорость этерификации исключается. Результаты, полученные при дополнительном ацетилировании (рис. 4) показывают, что скорость ацетилирования полисахаридов определяется преимущественно особенностями строения их макромолекул.

Интересно, что триацетат дектрана резко отличается по растворимости от триацетатов целлюлозы. Триацетат дектрана не растворяется в метиленхлориде, хлороформе, ледяной уксусной кислоте, в которых, как известно, растворим триацетат целлюлозы. Нам удалось найти лишь один растворитель для триацетата дектрана — симметричный тетрахлорэтан.

Рис. 5. Влияние продолжительности реакции на степень омыления триацетатов дектрана и целлюлозы в гомогенной среде: 1 — целлюлоза; 2 — дектран

Было проведено изучение процесса частичного омыления триацетатов дектрана и целлюлозы. Как видно из данных, приведенных на рис. 5, скорость частичного омыления ацетильных групп в молекуле триацетата целлюлозы, особенно в начальной стадии омыления, значительно выше, чем скорость омыления ацетильных групп в молекуле триацетата дектрана.

Очевидно, что строение макромолекул полисахаридов оказывает влияние не только на скорость ацетилирования, но и на скорость омыления ацетильных групп. Необходимо отметить, что частично омыленные ацетаты декстрана с С.З.= 2,5 в отличие от вторичных ацетатов целлюлозы нерастворимы в ацетоне, но растворяются в метиленхлориде, тетрахлорэтане.

**Константы скорости ацетилирования целлюлозы
и декстрана k в гетерогенной среде**

Полимер	$k \cdot 10^4$			
	температура, °C			
	30	40	50	60
Целлюлоза	43,1	60,7	80,5	121,1
Декстрин	0,24	0,67	0,79	1,77

Следовательно, растворимость триацетатов полисахаридов определяется не только степенью замещения, но и строением макромолекул исходных полисахаридов. Для объяснения этого интересного и важного факта требуется проведение дополнительных исследований.

Экспериментальная часть

Использованные препараты. Для ацетилирования использовали декстрин с молекулярным весом 48 000, полученный путем частичного кислотного гидролиза нативного декстрина, синтезированного при помощи штамма Leuconostoc Mesenteroides. Ацетилированию подвергали также отбеленный хлопковый пух (молекулярный вес целлюлозы — 190 000) и микрокристаллическую целлюлозу — порошкообразный продукт, полученный частичным гидролизом хлопковой целлюлозы, который характеризуется более высокой, чем у хлопковой целлюлозы, степенью кристалличности [2]. Применение МКЦ объяснялось стремлением получить исследуемые препараты полисахаридов одинаковой физической формы (порошок), хотя МКЦ обладает максимальной степенью кристалличности.

Ацетилирование полисахаридов смесью уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты. Перед ацетилированием исходные продукты активировали обработкой 20-кратным (по весу) количеством ледяной уксусной кислоты при 20° в течение 24 час., а затем отжимали (привес составлял 100%). Ацетилирование проводили при 40° ацетилирующей смесью (10 мл на 1 г полимера), содержащей 50% уксусного ангидрида и 50% ледяной уксусной кислоты. В качестве катализатора использовали хлорную кислоту (1% от веса полимера). Продукты ацетилирования декстрина, в отличие от триацетата целлюлозы, не растворяются в ацетилирующей смеси, поэтому после окончания реакции полимер отделяли от ацетилирующей смеси и промывали метанолом. Сироп, образующийся при ацетилировании целлюлозы, высаживали в воду.

Ацетилирование целлюлозы и декстрина в гетерогенной среде. После активации полисахариды обрабатывали ацетилирующей смесью (30 мл на 1 г полимера), содержащей 40% бензола, 60% уксусного ангидрида и катализатор $HClO_4$ (1% от веса полимера). Полученные ацетаты декстрина и целлюлозы отделяли от реакционной смеси и промывали метанолом.

Омыление триацетатов полисахаридов. К 10%-ному раствору триацетата полисахарида в тетрахлорэтане прибавляли равное количество 90%-ной уксусной кислоты и в качестве катализатора реакции 15% H_2SO_4 от веса полимера. Реакцию проводили при 40° в гомогенной среде. Полученные продукты осаждали в метанол и промывали метанолом до нейтральной реакции.

Дополнительное ацетилирование ацетатов целлюлозы и декстрина с С.З = 2,1—2,5 в гомогенной среде. К 10%-ному раствору полисахаридов в тетрахлорэтане прибавляли равное количество ацетилирующей смеси (50% уксусного ангидрида, 50% ледяной уксусной кислоты), катализатор $HClO_4$ (1% от веса полимера). Полученные продукты осаждали метанолом и промывали до нейтральной реакции. Ацетилирование проводили при 40°.

Выводы

1. Проведено сравнительное изучение процессов ацетилирования декстрина и целлюлозы и частичного омыления триацетатов этих полисахаридов.

Показано, что скорость ацетилирования декстрана в одних и тех же условиях ниже, чем скорость ацетилирования различных структурных модификаций целлюлозы. Такая же зависимость имеется и в отношении скорости частичного омыления полученных триацетатов этих полисахаридов.

2. Изучена растворимость триацетатов и частично омыленных ацетатов декстрана. Показано, что растворимость этих препаратов значительно отличается от растворимости ацетатов целлюлозы такой же степени этерификации. Так, триацетат декстрана не растворяется в метиленхлориде, а вторичный ацетат декстрана — в ацетоне.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
31 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. C. I. Malm, L. I. Taugh e, B. C. Laird, C. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 75, 80, 1953.
2. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 3, N 9, p. 295.

УДК 539.2:678.742

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО АЭРОСИЛОМ

Д. Ф. Каган, М. С. Акутинг, В. М. Южин,
Б. Н. Артеменко

Возможность структурной модификации полимеров в результате введения наполнителей в настоящее время практически доказана [1—3]. При этом получение более прочных, термо- и водостойких материалов с хорошими механическими и эксплуатационными свойствами сочетается с экономической эффективностью их использования, обусловленной меньшими расходами полимерного компонента за счет дешевых наполнителей и армирующих добавок.

В данной работе дан сравнительный анализ и оценка эффективности использования наполненного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) для напорных труб.

В качестве полимера использовали ПЭВП марки П4007 ЭК с мол. весом 160 000, плотностью 0,952 г/см³, индекс расплава $i_5 = 0,792$ г/10 мин, т. пл. — 130°, фотостабилизатор — 2% газовой канальной сажи. Наполнителем являлась окись кремния (SiO_2 — аэросил марки А-175) — мелкодисперсный порошок с размерами частиц до 2 мк, являющийся химически инертным агентом. Поверхность наполнителя не подвергали дополнительной обработке с целью активации последнего.

Введение аэросила в полиэтилен в количестве 0,75; 5; 10; 15 вес.% осуществляли в смесителе Бенбери. Продолжительность процесса смешения 20 мин. с последующей прокаткой массы на вальцах, нарезкой полотна на полосы и грануляцией на двухшнековом экструдере фирмы Лайстри.

Параллельно с приготовлением композиций вышеуказанному комплексу температурных и механических воздействий подвергали и исходный полиэтилен. Многостадийность процесса смешения способствовала равномерному распределению наполнителя в системе. Образцы для испытаний готовили согласно Межреспубликанским техническим условиям 6-05-890-67.

Исследование предела текучести $\sigma_{\text{т}}$, предела прочности $\sigma_{\text{пр}}$ и относительного удлинения φ при разрыве проводили на разрывной машине WPM-50 при скорости движения нижнего зажима 100 мм/мин при 18, 50 и 70°. Образцы предварительно термостатировали в течение 1 часа.

Испытания стойкости наполненного полиэтилена к циклическому изгибу проводили на приборе Mattia, а структурные превращения в материале изучали на микроскопе МИМ-8М ($\times 500$). Образцы для оптических исследований имели вид пленок толщиной 50 мк.

Используя методы, изложенные выше, исследовали прочностные и деформационные свойства, теплостойкость и поведение ПЭВП при циклическом изгибе в зависимости от содержания наполнителя в системе.