

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Pike, W. E. Watson, J. Polymer Sci., 9, 229, 1952.
2. C. P. Pinazzi, R. Pautrat, J. C. Danjard, Rev., gen. caoutchouc., 37, 663, 1960.
3. Н. К. Барамбайм, Б. В. Саутин, Высокомолек. соед., 2, 160, 1960.
4. И. А. Туторский, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1960, № 5, 3.
5. А. Романов, Plaste und Kautschuk, 14, 1, 9, 1967.
6. Н. К. Барамбайм, В. Г. Протасов, Н. Л. Махмудбекова, Научные труды МТИЛП, вып. 36, 63, 1970.
7. Да. А. Рекене, З. Е. Поне, А. А. Ирген, Сб. Модификация полимерных материалов, Ученые записки РПИ, 27, вып. 10, 37, 1968.
8. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961, стр. 156.
9. А. Р. Brown, Rubber Chem. and Technol., 30, 1347, 1957.
10. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических веществ, изд-во «Химия», 1967, стр. 115.

УДК 53:620.183:547.458.82

О СВЯЗИ МЕЖДУ СТЕПЕНЬЮ АЛКИЛИРОВАНИЯ И СТРУКТУРОЙ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Б. В. Васильев, И. В. Парфенов, Н. Н. Жегалова,
М. В. Прокофьева, О. Г. Тараканов*

Известно, что метилирование целлюлозы является одним из методов перевода этого полимера в растворимое состояние [1]. В зависимости от способа получения, метилцеллюлозы растворяются в таком растворителе, как вода, при различных степенях замещения, что связано, по-видимому, с характером распределения метоксильных групп по макромолекулярным цепям.

Характеристика исследованных образцов

Образец, №	Целлюлоза	Метилирующий агент	Условия метилирования		Степень замещения γ
			давление, атм	температура, °C	
1	Хлопковая	Диметилсульфат	Атмосферное	30	81
2		»	»	30	100
3		»	»	30	170
4		»	»	30	185
11		Хлористый метил	12—14	60	183
12		»	12—14	60	159
21	Древесная	»	12—14	60	22
22		»	12—14	60	52
23		»	12—14	60	79
24		»	12—14	60	104
25		»	12—14	60	157
26		»	12—14	60	167
31		»	3,5—4	90	14
32		»	3,5—4	90	28
33		»	3,5—4	90	47
34		»	3,5—4	90	67
35		»	3,5—4	90	140
36		»	3,5—4	90	195
37		»	3,5—4	90	225
38		»	3,5—4	90	280
41	Хлопковая	»	3,5—4	90	248

Относительная интенсивность

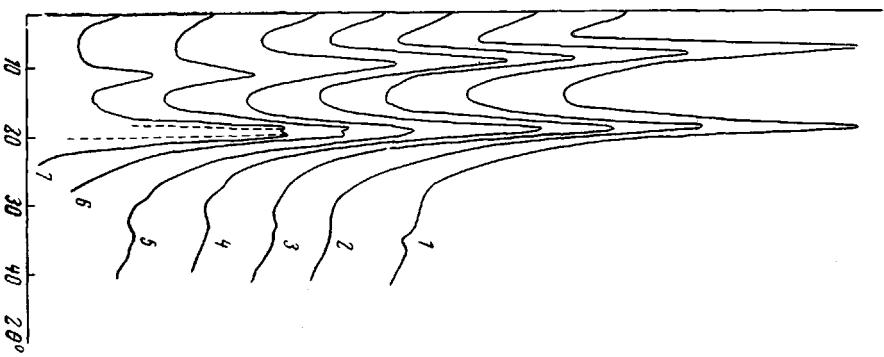


Рис. 1

Рис. 1. Рентгенограммы метилцеллулоз, полученных реакцией целлULOзы с хлорированным метилем

Степень замещения γ в метилированной целлULOЗЕ: 1 — 280, 2 — 195, 3 — 157, 4 — 104, 5 — 101, 6 — 14, 7 — целлULOЗА II; рефлексы при $2\theta = 122^{\circ}40'$ и 002 при $2\theta = 22^{\circ}20'$

Рис. 2. Зависимость величины рефлекса d (101) в метилцеллULOЗЕ от содержания метоксильных групп. Кривая проведена в соответствии с обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов

Рис. 3. Рентгенограммы метилцеллULOЗ, полученных реакцией целлULOзы с диметилсульфатом

Степень замещения в метилированной целлULOЗЕ: 1 — триметилцеллULOЗА, 2 — 81, 3 — 100, 4 — 170, 5 — целлULOЗА II

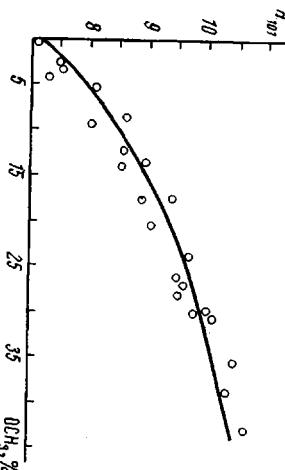


Рис. 2

Относительная интенсивность

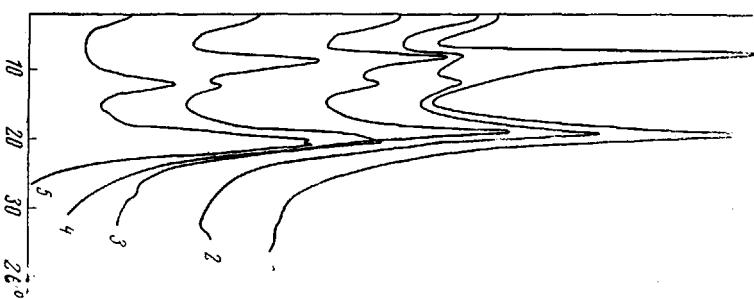


Рис. 3

Распределению заместителей в элементарном звене макромолекулы целлюлозы при метилировании посвящен ряд работ [2—9]. Результаты этих работ довольно противоречивы и трудно сравнимы, так как исследования проводились на различных препаратах целлюлозы и с использованием различных метилирующих агентов.

Исследуя структуру полимера, образующегося при алкилировании целлюлозы, можно в какой-то степени судить о распределении по цепи алкилированных гидроксильных групп при условии, что конечные продукты имеют кристаллическое строение. Исследования в этом направлении являются предметом настоящей работы.

Было изучено влияние метода синтеза и степени замещения на структуру метилцеллюлозы. В качестве объектов исследования были взяты образцы метилцеллюлоз, полученных метилированием целлюлозы хлористым метилом и диметилсульфатом. Условия подготовки щелочной целлюлозы были примерно одинаковы. Для сравнения использовали «чистую» целлюлозу II, полученную путем отмычки водой щелочной целлюлозы. Щелочную целлюлозу готовили из измельченного хлопкового линта или древесной сульфитной целлюлозы обработкой избытком 35—40%-ного водного раствора едкого натра в течение 1 часа при 20°. Хлопковая щелочная целлюлоза отжималась от избытка щелочи до степени отжима 3,7—3,8, древесная — 2,65—2,75. Характеристика исследованных образцов приведена в таблице.

Перед метилированием щелочную целлюлозу тщательно измельчали. Метилирование диметилсульфатом проводили при 30° в бензоле, непрерывно перемешивая [10]. Метилирование щелочных целлюлоз хлористым метилом проводили в различных условиях. При получении образцов 11—26 обработка осуществлялась избытком хлористого метила (жидкость — газ) при давлении 12—14 atm [11]; образцов 31—41 — циркулирующим газообразным реагентом при 90° и давлении 3,5 atm. Независимо от условий алкилирования хлористым метилом, полученные результаты, как будет показано ниже, были одинаковы. Содержание метоксильных групп в метилцеллюлозах определяли объемным микрометодом [12].

Изучение структуры метилцеллюлоз проводили рентгенографическим методом на установках УРС-50 ИМ и УРС-70. Использовали $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение, отфильтрованное Ni-фильтром. Напряжение на трубке — 40 кв, ток — 10 ма. Рентгенограммы снимали в камере РКД с образцами в виде столбиков, спрессованных в стеклянном капилляре диаметром 0,5 мм. Образцы для дифрактометра прессовали при давлении 200 кГ/см³ в таблетки диаметром 10 и высотой 3 мм.

Для анализа изменения структуры образцов при метилировании целлюлозы был выбран рефлекс (101) на рентгенограмме, угловое положение и относительная интенсивность которого изменяется наиболее характерно. Если межплоскостное расстояние этого рефлекса для целлюлозы II имеет значение $d = 7,2 \text{ \AA}$, то для триметилцеллюлозы оно равно 10,7 \AA . Относительная интенсивность этой линии у максимально замещенной метилцеллюлозы в четыре раза выше, чем у целлюлозы II. Кроме того, два рефлекса (002) и (101) на рентгенограмме целлюлозы сливаются в один у метилцеллюлозы.

Как видно из рис. 1, по мере увеличения содержания метоксильных групп в полимере наблюдается непрерывный постепенный переход от структуры целлюлозы II к структуре триметилцеллюлозы. Этот переход сопровождается постепенным увеличением межплоскостного расстояния d_{101} от 7,2 у целлюлозы до 10,7 \AA у максимально замещенной метилцеллюлозы. Одновременно возрастает относительная интенсивность этого же рефлекса. Во всем диапазоне степеней замещения не наблюдается аморфизации полимера.

Таким образом, по мере замещения водорода у гидроксила на метил, кристаллическая решетка постепенно изменяется. Изоморфизм, наблюда-

ющийся во всей области составов от целлюлозы II до триметилцеллюлозы, по всей вероятности, аналогичен «изоморфизму масс», который имеет место для соединений с большой элементарной ячейкой. В таких соединениях как гетерополикислоты, альбуминовые вещества, сложные силикаты, способность вхождения в структуру радикалов различных размеров возрастает с возрастанием сложности структуры [13].

Зависимость величины d_{101} рефлекса от содержания метоксильных групп в полимере описывается следующим уравнением: $y = Ae^{-Bx} + C$, где y — межплоскостное расстояние d_{101} , Å, x — процентное содержание метоксильных групп; $A = -3,8$; $B = 0,04073$, $C = 11$.

Ход кривой на рис. 2 подтверждает приведенное выше предположение об изоморфном замещении в процессе метилирования целлюлозы II хлористым метилом.

Если же метилцеллюлозу разной степени замещения получать алкилированием диметилсульфатом, молекулы которого значительно больше, чем хлористого метила, структура получающихся продуктов имеет совершенно иной характер. На рис. 3 приведены рентгенограммы образцов с различным содержанием метоксильных групп, полученных таким способом. Для сравнения здесь же приведены рентгенограммы чистой целлюлозы II и практически полностью замещенной метилцеллюлозы. Как видно из рисунка, образцы 2—4 дают на рентгенограмме рефлексы, характерные как для целлюлозы, так и для метилцеллюлозы. Причем, в образцах 2 и 3 алкилированные участки целлюлозы имеют максимальную степень замещения, а в образце 4 — близкую к максимальной. Из соотношения интенсивностей d_{101} рефлексов, относящихся к целлюлозной и метилцеллюлозной компонентам образца, видно, что их содержание в конечном продукте различно.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что при метилировании целлюлозы II хлористым метилом, независимо от условий, реакция проходит пермutoидно с постепенным изоморфным замещением водорода на метильный радикал. При алкилировании диметилсульфатом доступность различных участков целлюлозы к метилирующему агенту различна и реакция проходит по мицеллярно-гетерогенному типу.

Выводы

1. Методом рентгенографии изучена связь между природой алкилирующего агента, степенью замещения и структурой образующейся метилцеллюлозы.

2. При метилировании целлюлозы хлористым метилом наблюдается непрерывное изоморфное превращение от структуры целлюлозы до структуры триметилцеллюлозы, что обусловлено одинаковой доступностью участков целлюлозы для метилирующего агента, размеры молекул которого малы.

3. При метилировании целлюлозы диметилсульфатом имеет место блочный характер реакции алкилирования, что связано с различной доступностью участков целлюлозы для больших по размеру молекул диметилсульфата.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
19 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Н. И. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 471; Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, изд-во «Наука», 1962, стр. 314; E. Ott, Cellulose and Cellulose Derivatives, v. 2. N. Y.—London, 1954, p. 930.
2. T. Timell, Studies on Cellulose Reactions, Stockholm, 1950.
3. L. Rodenfeld, E. Pacsu, Text. Res. J., 24, 941, 1954.
4. K. Hess, K. E. Neumann, R. Leopold, Ann. Chem., 594, 119, 1955.

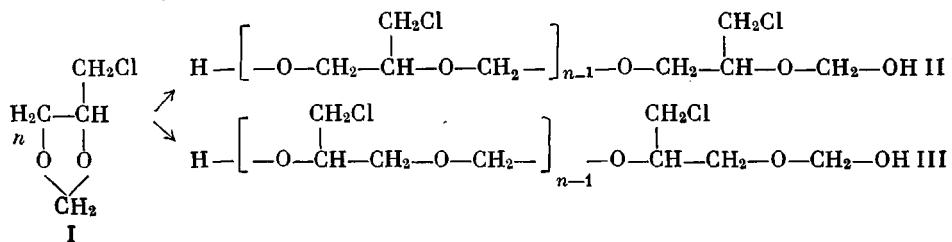
5. W. Traube, R. Piwonka, A. Funk, Ber., 69, 1483, 1936.
6. A. Croon, Svensk papperstidn., 61, 919, 1958; 63, 247, 1960.
7. I. Croon, B. Lindberg, Svensk papperstidn., 60, 843, 1957.
8. В. А. Деревицкая, М. В. Прокофьева, З. А. Роговин, Ж. органич. химии, 28, 716, 1958.
9. М. Сумото, Осака когё гудаюцу Сакэнсё Кихо, 12, 209, 1961.
10. Н. И. Никитин, Г. А. Петровавловский, Ж. прикл. химии, 29, 1541, 1956.
11. A. T. Maasberg, Пат. США, 2 160 782, 1939.
12. К. Вейгад, Методы эксперимента в органической химии, ч. 3, Изд-во иностр. лит., 1950, стр. 94.
13. В. Эйттель, Физическая химия силикатов. Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 63.

УДК 541.64:542.952.643

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-ХЛОРМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНА

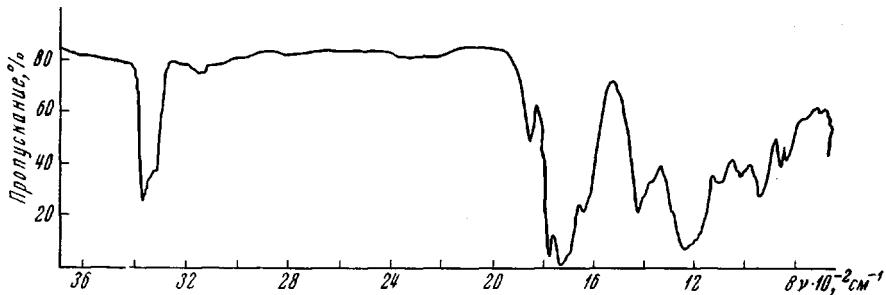
С. И. Багаев, Ф. И. Накрохин, В. Г. Остров

4-Хлорметил-1,3-диоксолан можно рассматривать как мономер, способный к полимеризации с раскрытием оксоланового цикла по схеме



Мономер I является пятичленным замещенным гетероциклом, полимеризация которого затруднительна. При раскрытии гетероцикла возможно получение полимеров типа II или III в зависимости от места разрыва.

Мономер I после многократной перегонки в атмосфере азота над окисью бария (содержание воды, определенное титрованием реагентом



ИК-спектр поли-4-хлорметил-1,3-диоксолана (0,8%-ный раствор в ацетоне, толщина кюветы 0,5 мм)

Фишера — 0,01 %) был подвергнут обработке катализаторами и катализитическими системами в интервале температур от -10° до 100° по ампульной методике. Ни BF_3 , ни $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$, ни AlCl_3 , ни FeCl_3 в присутствии 0,01 % воды не способны вызвать образования полимера из мономера I во всем указанном интервале температур, однако в системе малеиновый ангидрид (МАГ) — 4-хлорметил-1,3-диоксолан (I) (50 : 50) в присутствии 1,5—2 % перекиси бензоила (ПБ) при 100° были получены твердые полимеры.