

новесному набуханию в гексане [9], оказалась равной 28 700. Это подтверждает верность кинетических расчетов, а также свидетельствует о том, что кинетические закономерности могут служить косвенным методом оценки структурного параметра сетки.

Выводы

Исследована кинетика реакции вулканизации бутилкаучука в трансформаторном масле при 60—90° по изменению реологических параметров. Изменение напряжения во времени применено в качестве переменной величины в уравнении скорости химической реакции и найдено, что данные укладываются в уравнение, близкое к первому порядку. Эффективная энергия активации равна 11 000 кал/моль.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Трапезников, Т. В. Ассонова, Т. И. Задепина, Е. П. Щипанова, Докл. АН СССР, 170, 633, 1966.
2. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
3. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 1960, № 6, 70.
4. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
5. А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 21, 108, 1959.
6. Р. G. Flory, J. Rehner, Industr. and Engng Chem. 38, 500, 1946.
7. Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин, Курс физической химии, т. II, изд-во «Химия», 1966.
8. Р. G. Flory, Industr. and Engng Chem. 38, 419, 1946.
9. Р. G. Flory, J. Chem. Phys. 18, 108, 1950.

УДК 541.64 : 539.21 : 547.458.81

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕШАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ В МАКРОМОЛЕКУЛЕ ЗВЕНЬЯ, СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЕ ГЛЮКОПИРАНОЗЕ

*И. Л. Войтенко, Л. Я. Курдюкова, О. А. Бондаренко,
Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Л. С. Гальбрайх,
З. А. Роговин*

В последнее время был синтезирован смешанный полисахарид, содержащий кроме глюкопиранозных звеньев стереоизомерные им звенья альтропиранозы [1]. Показано, что различное пространственное расположение OH-групп в элементарном звене макромолекулы полисахарида влияет на реакционную способность смешанного полисахарида и его растворимость в известных для целлюлозы растворителях [2].

Однако до настоящего времени не проводилось исследований влияния структуры полисахарида и конформации его элементарного звена на физико-химические свойства получаемого продукта. Можно ожидать, что изменение конформации и взаимного расположения OH-групп в элементарном звене макромолекулы будет оказывать существенное влияние на число образующихся межмолекулярных связей и соответственно на физико-химические свойства смешанных полисахаридов.

Для выяснения этих вопросов были проведены систематические исследования структур смешанного полисахарида и целлюлозы как химическими (формилирование [3]), так и физико-химическими (сорбция, теплоты набухания [4,5]) методами.

В качестве объектов исследования были использованы два образца смешанного полисахарида, содержащих соответственно 10 и 35 мол. % звеньев альтропиранозы. Учитывая, что в процессе синтеза смешанного полисахарида степень его полимеризации понижается до 50–75 [2], для сравнения был взят образец гидролизованной целлюлозы с приблизительно тем же значением степени полимеризации.

Из приведенных на рис. 1, а изотерм сорбции паров воды видно, что изотерма сорбции целлюлозы во всем интервале относительной упругости паров воды расположена ниже изотерм сорбции для смешанных полисаха-

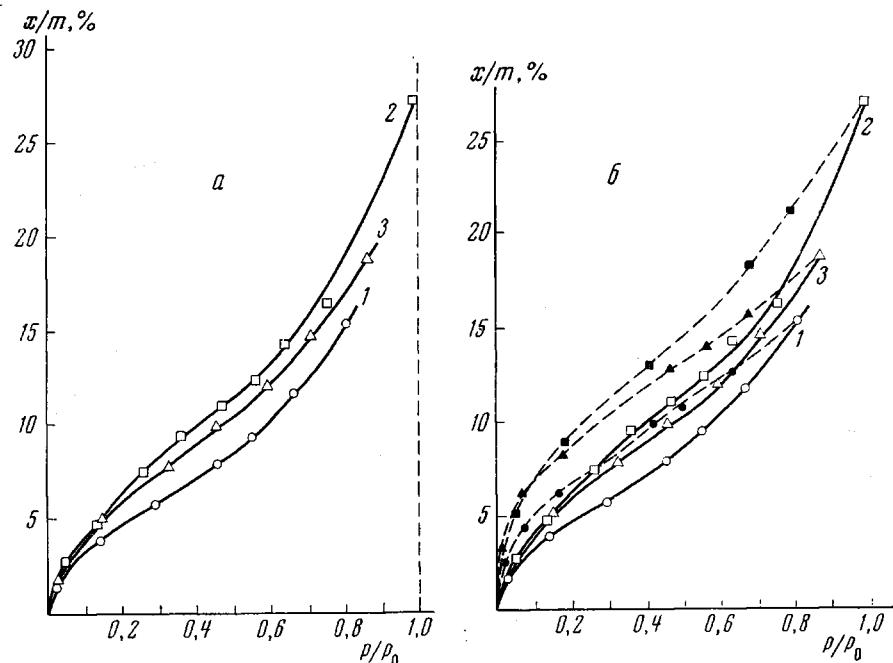


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды для полисахаридов (а) и гистерезис при десорбции (б): 1 — целлюлоза, 2, 3 — смешанный полисахарид, содержащий 10 и 35 мол. % звеньев альтропиранозы. x/m — привес в момент достижения равновесия, p/p_0 — относительное давление пара

ридов указанного состава. Сорбционная способность полисахарида, содержащего 10 мол. % альтропиранозных звеньев, выше, чем полисахарида с 35 мол. % альтропиранозы.

При десорбции на изотермах появляется большой гистерезис (рис. 1, б). Как видно из приведенных на рис. 1, б данных, наибольшая гистерезисная петля наблюдается у смешанного полисахарида с 10 мол. % альтропиранозы.

Для наглядности и возможности проведения экстраполяции на нулевое содержание влаги, т.е. для оценки «чистого» гистерезиса, на рис. 2 нанесено относительное изменение гистерезиса в зависимости от относительной упругости пара. Из рис. 2 видно, что в соответствии с изотермами сорбции наибольшей энергией взаимодействия с водой обладает смешанный полисахарид, содержащий 10 мол. % звеньев альтропиранозы. Как показано в работе [6], значения теплот взаимодействия с водой должны коррелировать со значениями «водных» поверхностей, рассчитываемых из изотерм сорбции воды. Результаты расчетов, а также значения теплот набухания в воде приведены в таблице.

«Водная» поверхность достигает наибольшей величины для смешанного полисахарида, содержащего 10 мол.% альтропиранозы. Наблюдаемое явление можно объяснить, по-видимому, тем, что при введении небольшого количества альтропиранозных звеньев в макромолекулу полисахарида происходит «разрыхление» его структуры (явление внутренней пла-

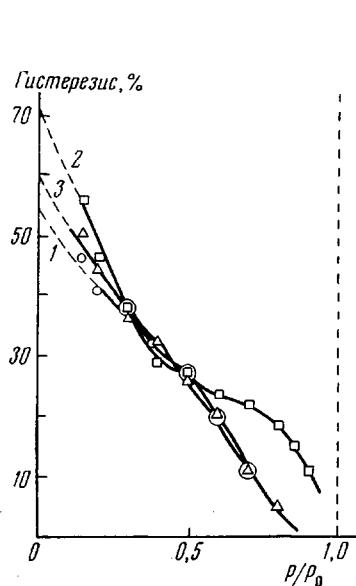


Рис. 2. Относительное изменение гистерезиса в зависимости от относительной упругости пара; здесь и на рис. 3 обозначения те же, что и на рис. 1

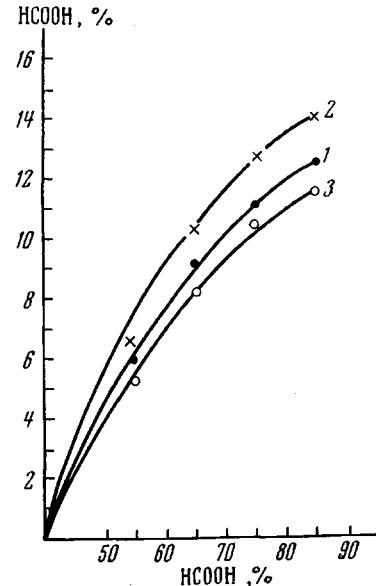


Рис. 3. Изменение количества связанной муравьиной кислоты в зависимости от концентрации

стификации), а следовательно, и увеличение числа свободных OH-групп, не включенных в водородную связь. С повышением содержания альтропиранозных звеньев в смешанном полисахариде возможно образование дополнительных водородных связей в результате изменения пространственного расположения вторичных OH-групп, а соответственно и понижение

Теплоты взаимодействия исследуемых препаратов с водой и значения «водной» поверхности

Образец	Теплоты взаимодействия, ккал/моль	«Водная» поверхность $\text{m}^2/\text{г}$
Целлюлоза	1,95	130
Смешанный полисахарид, содержащий:		
10 мол.% альтропиранозы	2,75	190
35 мол.% альтропиранозы	2,26	160

сорбционной способности полисахарида по отношению к воде. Подтверждением результатов термодинамических методов исследования являются данные по сорбции иода и формилированию. Сорбцию иода и формилирование проводили по методике [3, 7]. Данные о влиянии количества альтропиранозных звеньев в макромолекуле смешанного полисахарида на сорб-

цию иода по сравнению с целлюлозой приведены ниже

Образец	Целлюлоза	Смешанный полисахарид, содержащий 10 мол. % альтропиранозы	То же, 35 мол. %
Количество иода, мг/г	95	175	90

При проведении опытов по формилированию большое внимание уделялось осуществлению этой реакции в таких условиях, чтобы не имело места дополнительное изменение структуры.

Как видно из приведенных на рис. 3 данных, по скорости формилирования целлюлоза занимает промежуточное положение между образцами смешанного полисахарида. Для выяснения причин этих различий необходимо проведение дополнительных исследований при использовании других методов.

Выводы

1. Проведено исследование структуры смешанных полисахаридов, содержащих в макромолекуле звенья, стереоизомерные глюкопиранозе различными химическими и физико-химическими методами: формилирование, сорбция иода, сорбция воды из паровой фазы, теплоты взаимодействия с водой.

2. Установлено, что при низком содержании альтрозных звеньев в макромолекуле полисахарида (10 мол. %) имеет место разрыхление структуры, при высоком (35 мол. %) — понижение сорбционной способности полисахарида.

3. Показано, что изменение пространственного расположения вторичных ОН-групп в элементарном звене приводит к заметным изменениям физической структуры полисахарида.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
13 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговина, М. К. Белякова, С. И. Полухина, *Makromolek. Chem.*, 122, 38, 1969.
- И. Л. Войтенко, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговина, Высомолек. соед., Б13, 66, 1971.
- Т. С. Сыдиков, Диссертация, 1967.
- Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 18, 44, 1956.
- Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 15, 271, 1953.
- Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1967, № 3, 46.
- К. Schwerkassek, *Faserforsch. und Textiltechn.*, 3, 87, 251, 1952.

УДК 541.64 : 678 = 1 : 547.458.81

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИКАПРОАМИДА

М. П. Пенькова, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин

Среди различных привитых сополимеров существенный интерес представляют привитые сополимеры целлюлозы (Ц) и поликаапронамида (ПКА). Исследование в этом направлении может позволить подойти к проблеме получения «гибридных» волокон, сочетающих свойства двух наиболее распространенных типов химических волокон. Предложенные методы полу-