

Найдено, %: С 55,5, Р 17,8, N 18,7, Cl 0,3. Вычислено, %: С 56,0, Р 18,05, N 19,0, Cl 0,0.

Полимер растворим в H_2SO_4 и в ДМСО при нагревании и в N-метилпирролидоне при кипении.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
1 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Киреев, Г. С. Колесников, И. М. Райгородский, Успехи химии, 38, 1504, 1969.
2. Г. Ф. Телегин, В. В. Киреев, В. В. Коршак, Ж. общ. химии, 42, 1499, 1972.
3. H. R. Allcock, R. Z. Kugel, Inorg. Chem., 5, 1016, 1965.
4. K. Hills, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1964, 130.
5. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Ю. Л. Беляев, Ж. общ. химии, 41, 1028, 1971.
6. В. В. Киреев, Диссертация, 1964.
7. R. Keat, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1965, 4070.
8. R. Rätz, O. J. Sweeting, Tetrahedron Letters, 1963, 529.
9. H. Bode, H. Bach, Ber., 75B, 215, 1942.
10. H. N. Stokes, Amer. Chem. J., 17, 275, 1895.
11. R. T. Foster, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 417, 1965.

УДК 541.64:620.192.5

НАБУХАНИЕ СОЛЕЙ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В БИНАРНЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

B. Е. Капуцкий, Т. Л. Юркитович, Ф. Н. Капуцкий

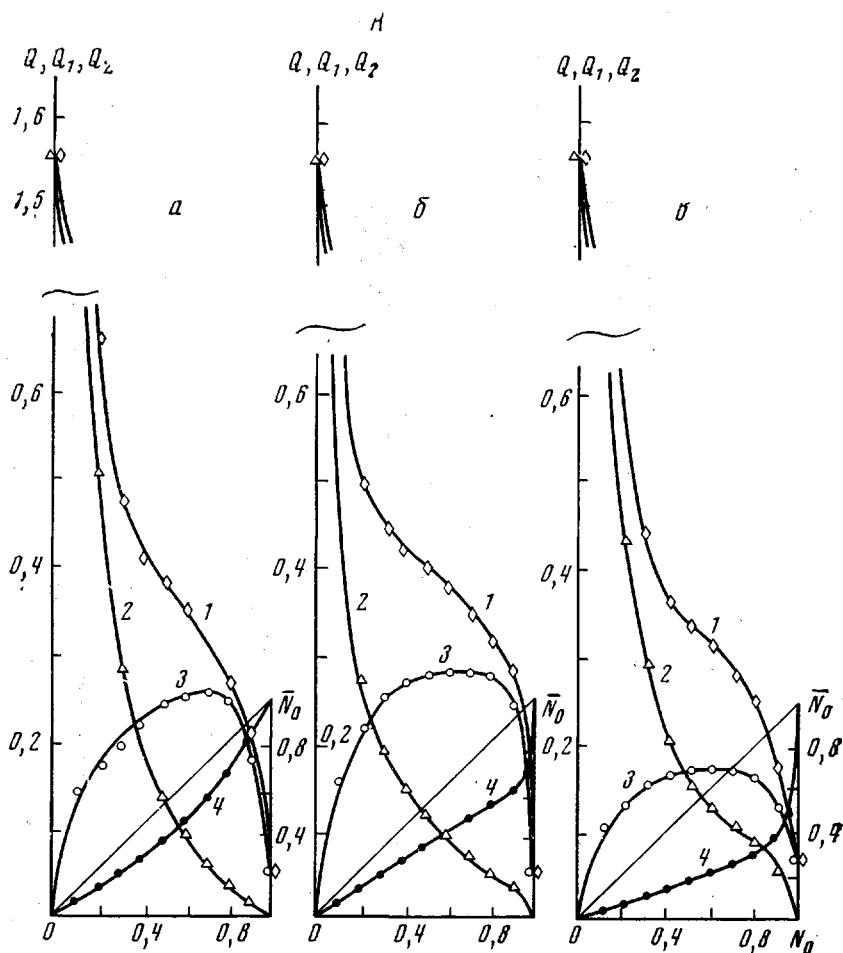
Поглощение молекул воды и дипольных молекул органических жидкостей целлюлозой обусловливается наличием в ней сильно полярных гидроксильных групп. Замещение гидроксилов в макромолекуле целлюлозы на неполярные атомы или группы значительно понижает ее гигроскопичность [1–3].

Ранее было изучено набухание монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ), содержащей различное количество COOH-групп, и ее солей в воде [4, 5]. Степень набухания препаратов МКЦ в воде резко возрастает при замещении водорода карбоксильной группы на катионы щелочных и щелочно-земельных металлов.

Представляло интерес изучить набухание солевых форм МКЦ в бинарных системах.

Исследовали набухание K^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} -форм МКЦ (исходная МКЦ содержала 6,3% COOH-групп) в бинарных водно-изопропанольных, водно-диоксановых и водно-ацетоновых смесях во всем интервале изменения их составов. Соли МКЦ получали на основании целлюлозы фирмы «Бакай». Калиевую и кальциевую соли МКЦ синтезировали нейтрализацией МКЦ эквивалентным количеством разбавленных растворов KOH и $Ca(OH)_2$, а медную — динамической сорбцией катионов Cu^{2+} из водного раствора ацетата меди. Влажность препаратов составляла 4–6%. Сорбцию компонентов водно-органических смесей изучали методом центрифугирования [6, 7].

На рис. 1 изображены изотермы общей Q и парциальной сорбции Q_1 и Q_2 и распределение компонентов бинарного раствора между фазами для трех солей МКЦ. Видно, что степень набухания солей МКЦ при переходе от $N_0=0$ к $N_0=1$ (N_0 — мольная доля органического компонента в фазе равновесного раствора) резко падает, так как вода является значительно лучшим сольватирующим агентом матрицы целлюлозы и металлокарбоксилатных групп по сравнению с применяемыми органическими растворителями. В ряду солей МКЦ с катионами Cu^{2+} , Ca^{2+} , K^+ наблюдается все более резкое падение изотермы общего набухания при переходе к равновесным бинарным системам с большим содержанием органического компонента. Таким образом, чем больше степень набухания соли МКЦ в воде,



тем больше эффект уменьшения изотермы общего набухания, вызываемый добавкой органического компонента.

При рассмотрении изотерм парциальной сорбции органического компонента солевыми формами МКЦ закономерности те же, что и для целлюлозы и МКЦ [7]: наличие максимумов при средних мольных долях органического компонента в фазе равновесного раствора, а также сохранение порядка увеличения максимальной сорбции органического компонента препаратами в ряду ацетон < изопропиловый спирт < диоксан. Следует отметить значительное уменьшение парциальной сорбции органического компонента в ряду солей МКЦ с катионами K^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} . Наличие максимумов на изотермах парциальной сорбции органического компонента при средних мольных долях его в фазе равновесного раствора может свидетельствовать о растворении, по крайней мере, некоторого количества органического растворителя в водной фазе. В случае набухания солей МКЦ в водно-изопропанольных растворах при уменьшении содержания воды в равновесном растворе может иметь место явление пересольватации, т. е. замена молекул воды в сольватных оболочках функциональных групп целлюлозных препаратов на молекулы изопропанола. Наблюдаемое на рис. 1 аномально высокое поглощение неполярного диоксана из бинарных водно-диоксановых систем объяснено нами, как и в случае целлюлозы и МКЦ, возникновением специфических взаимодействий: образование водородной связи между более свободными полярными функциональными группами препаратов солей МКЦ и кислородными атомами диоксана.

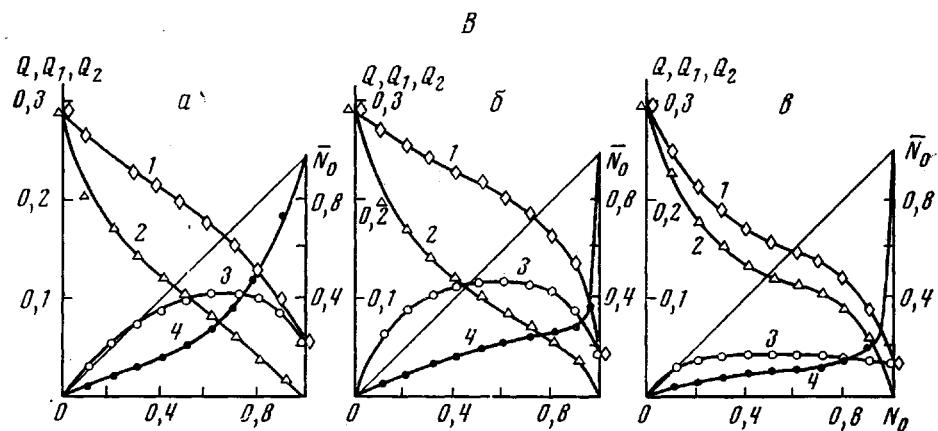
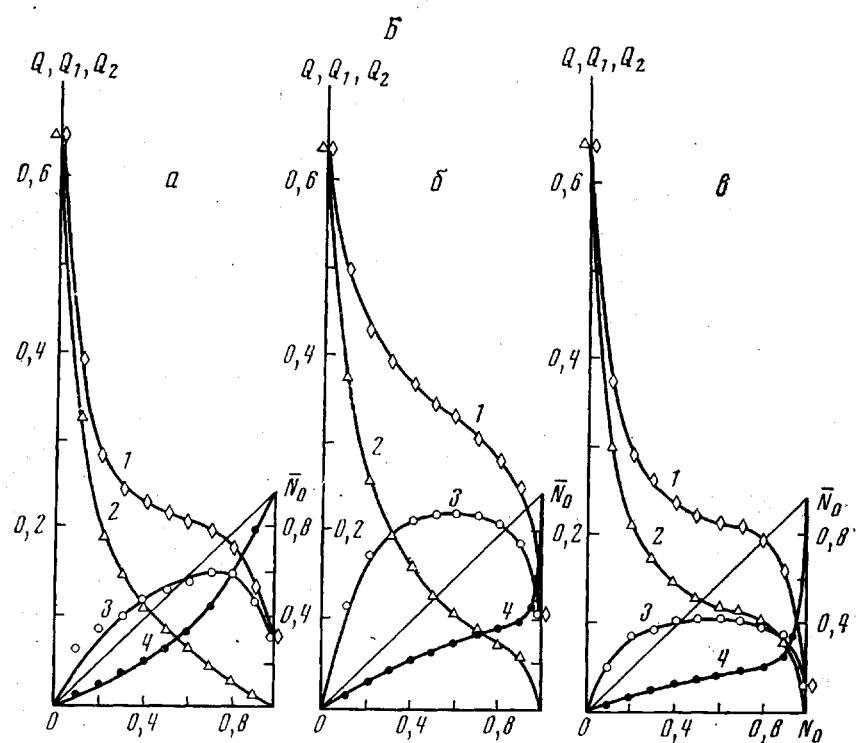


Рис. 1 Изотермы общей и парциальной сорбции компонентов водно-органических смесей солевыми формами МКЦ— K^+ (А); МКЦ— Ga^{2+} (Б) и МКЦ— Cu^{2+} (В) и кривые распределения компонентов между фазами для систем вода—изопропиловый спирт (а), вода—диоксан (б) и вода—ацетон (в):

1 — общее поглощение воды и органического компонента; 2 — парциальное поглощение воды;
3 — парциальное поглощение органического компонента; 4 — кривая распределения

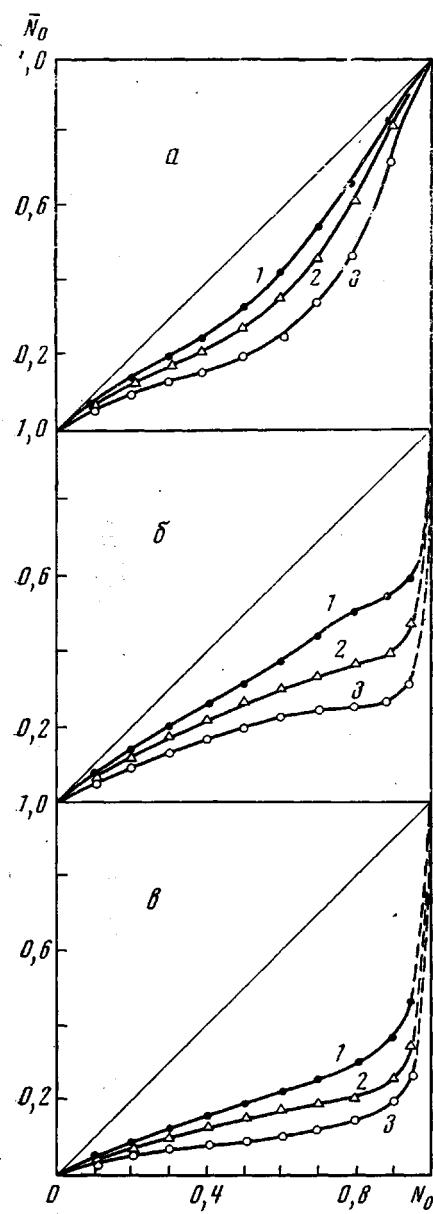


Рис. 2. Кривые распределения органического компонента между солевыми формами МКЦ и бинарным раствором для систем вода — изопропиловый спирт (а), вода — диоксан (б) и вода — ацетон (в):

1 — МКЦ — K⁺; 2 — МКЦ — Ca²⁺; 3 — МКЦ — Cu²⁺

уплотнение структуры целлюлозы и, в связи с этим, затруднение диффузии органического компонента внутрь полимера. В итоге наблюдается увеличение асимметрии кривых распределения органического компонента между фазами. Наибольшая асимметрия кривых распределения органического компонента свойственна медной соли МКЦ. Величины парциальных поглощений органического компонента из изученных бинарных систем для

Не исключается также возможность дисперсионного взаимодействия, которое может реализоваться именно в случае диоксана: циклические молекулы диоксана, внедряясь между плоскостями пирановых колец целлюлозных макромолекул, могут образовать с ними более или менее сильные дисперсионные связи.

На кривых распределения органического компонента между фазами в координатах мольная доля органического компонента в фазе соли МКЦ \bar{N}_0 — мольная доля органического компонента в фазе равновесного раствора N_0 для трех изученных бинарных систем (рис. 2) наблюдается увеличение асимметрии в ряду солей МКЦ с катионами K⁺, Ca²⁺, Cu²⁺. Объяснить это трудно исходя только из представлений об усилении высыпающего эффекта в ряду солей МКЦ с этими катионами. Во-первых, концентрация противоионов и фиксированных карбоксильных групп у препаратов не столь высоки, и, во-вторых, в этих условиях катионы образуют ближние поляризационные связи с карбоксильными группами, приводящие к возникновению ионных пар. По-видимому, в данном случае следует учитывать также способность противоионов, т. е. катионов, входящих в состав солей МКЦ, в различной степени разрывать структуру целлюлозных препаратов, либо спивать макромолекулярные цепи. Исходя из этих соображений [5], катионы щелочных металлов в присутствии полярных молекул воды особенно сильно способствуют разрыванию структуры препаратов. В этих условиях облегчается диффузия больших молекул органических растворителей в целлюлозные волокна, следствием чего является уменьшение асимметрии кривой распределения органического компонента между фазами.

В случае солей МКЦ с двухзарядными катионами Ca²⁺ и Cu²⁺ происходит спивание целлюлозных цепей,

этой соли МКЦ имеют самые меньшие значения. Это можно объяснить тем, что кроме простого электростатического взаимодействия катиона меди с карбоксильной группой происходит и комплексообразование, усиливающее спивку целлюлозных цепей. Парциальное поглощение медной солью МКЦ из бинарных систем довольно больших количеств воды обусловлено интенсивной гидратацией ионов меди.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
25 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. U g q u h a r t, N. E c k e r s a l l, J. Text. Inst., 23, 163, 1932.
2. C. C. G i b b o n s, J. Text. Inst., 44, 201, 1953.
3. Дж. Хонимен, Успехи химии целлюлозы и крахмала. Изд-во иностр. лит., 1962.
4. В. Е. Капуцкий, Ф. Н. Капуцкий, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, серия химич. наук, 6, 42, 1970.
5. В. Е. Капуцкий, Ф. Н. Капуцкий, Вестник БГУ, 2, 19, 1970.
6. Г. Л. Старобинец, Л. В. Новицкая, Сб. Иониты и ионный обмен, «Наука», 1966, стр. 14.
7. В. Е. Капуцкий, Диссертация, 1971.

УДК 541(64+67):620.183

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

*А. А. Дулов, А. И. Шерле, М. Я. Кушнерев,
Е. Ф. Разводовский, В. В. Кузина, Л. А. Абрамова,
А. А. Берлин*

Известно, что полупроводниковые свойства целого ряда высокомолекулярных соединений обусловлены наличием в их структуре системы сопряженных двойных связей [1]. Кроме того, ион-радикальные соли тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) — представители нового класса органических полупроводников, открытого в последние годы, не содержат в своей структуре развитой системы сопряжения и, тем не менее, обладают высокими значениями электропроводности [2—4]. В таких солях общей формулы $M^+T\bar{C}X\bar{M}^-$ (простые) и $M^+T\bar{C}X\bar{M}^-T\bar{C}X\bar{M}^0$ (комплексные) — катионы M^+ имеют самую разнообразную химическую природу. Это могут быть металлы, различные органические соединения, полимеры.

Представляло интерес выяснить, какое влияние оказывает строение цепи полимерного катиона на электропроводность и структурную упорядоченность ион-радикальных солей и проследить за изменением этих характеристик на последовательных стадиях синтеза и для разных составов названных соединений.

В качестве исходных веществ для получения полимерных катионов были выбраны полимеры трех классов: 1) поливинилены — поли-2-метил-5-этилпироридин (ПЭП); 2) полимеры с насыщенными С—С-связями в основной цепи — поли-2-метил-5-винилпироридин (ПВП) и поли-N-винил-3-метилпироридин (ПВМП); 3) полимеры с атомом азота в основной цепи — производные полиметиленаминов (ПМА) и поликонидина (ПК).

Экспериментальная часть

Соли на основе ПЭП ($M=10^3$) и ПВП ($M=10^6$) получали по [5], ПВМП ($M=10^4$) — по [6], четвертичные соли ПМА ($M=10^4$) — по [7], ПК — по [8]. Простые ион-радикальные соли синтезировали реакцией обмена четвертичных солей соответствующих полимеров с литиевыми солями ТЦХМ в растворе ацетонитрила; комплексные (сложные) соли — обработкой простых солей ТЦХМ в растворе [5], парах или при перемешивании в вибромельнице [4]. В ряде случаев комплексные соли получали непосредственно из исходных полимеров или из соответствующих четвертичных солей обработкой последних рассчитанным количеством ТЦХМ и LiTЦХМ [2].