

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XVII

1975

№ 12

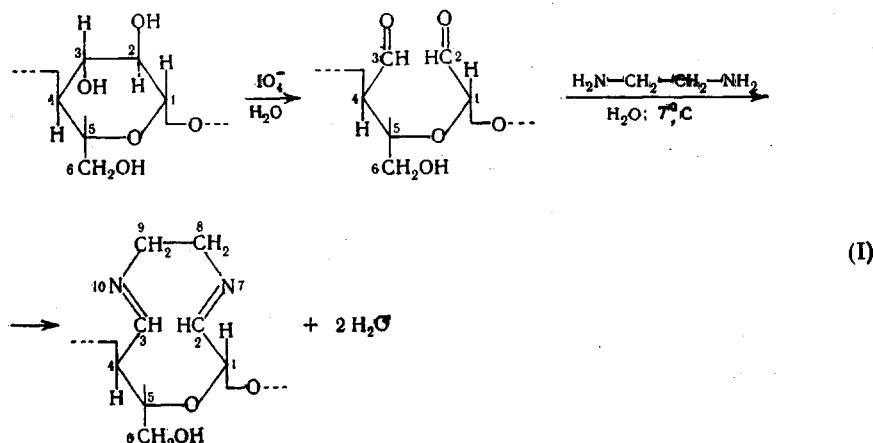
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 547.458

СИНТЕЗ 2,3-ДЕЗОКСИ-2,3-ЭТИЛЕНДИАЗИНЦЕЛЛЮЗЫ

Получение новых производных целлюлозы и других полисахаридов является одним из основных путей развития химии этих полимеров. Особое значение в этом смысле имеет введение в макромолекулу полимера новых функциональных групп, группировок атомов или колец, что во многих случаях благоприятно изменяет свойства исходного полимера.

Известно, что при окислении целлюлозы и других полисахаридов, содержащих α -гликоловые группировки периодной кислотой, ее солями или тетраацетатом свинца, получаются соответствующие диальдегидные производные и происходит разрыв углерод-углеродной связи [1—4]. Известно также, что на основе диальдегидных производных целлюлозы получен ряд новых модифицированных препаратов, которые, однако, практического значения пока не нашли [5—8]. При взаимодействии диальдегидцеллюлозы с этилендиамином и его солями в водном растворе и при повышенной температуре (70 — 80°C) удалось получить 2,3-дезокси-2,3-этилендиазинцеллюзу I согласно схеме



Полученный таким образом модифицированный полисахарид содержит до 11 % N₂, хорошо растворяется в водных растворах этилендиамина, откуда осаждается ацетоном, не разлагается водными растворами щелочей и щелочных солей, в воде набухает, частично растворяется и сильно набухает в муравьиной и уксусной кислотах.

Наличие предполагаемого десятичленного гетероцикла подтверждается отсутствием аминогрупп в ИК-спектрах I, отсутствием спивки (полимер растворимый), высокой устойчивостью к действию водных растворов щелочей и щелочных солей [9], наличием C = N-связей в ИК-спектрах, повышенной термостойкостью. Однако 2,3-дезокси-2,3-этилендиазинцеллюлоза (скорее смешанный полисахарид, содержащий звенья α -глюко-

циранозы и 2,3-дезоксиэтендиазинглюкодеканозы) не подвергается разрушению по Бэрри [10, 11], что можно объяснить лишь наличием в макромолекуле смешанного полисахарида звеньев 2,3-дезокси-2,3-этилендиазинглюкодеканозы.

Исследования по доказательству структуры и изучению свойств этого нового производного целлюлозы продолжаются.

Д. Г. Димитров

Поступило в редакцию
7 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы органической химии, т. 2. «Химия», 1967.
2. Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев, А. И. Усов, О. С. Чижов, В. Н. Шибаев, Химия углеводов, «Химия», 1967, стр. 116.
3. R. L. Whightler, C. L. Smart, Polysaccharide Chemistry Acad. Pres., N. Y., 1953, p. 43.
4. T. P. Nevel, J. Textile Inst., 48, 484, 1957; D. O'Meara, G. N. Richards, J. Chem. Soc., 1958, 4504.
5. З. А. Роговин, А. Г. Ящунская, В. М. Богословский, Ж. прикл. химии, 23, 631, 1950.
6. Ю. С. Козлова, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 2, 614, 1960.
7. З. И. Кузнецова, В. С. Иванова, Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2087.
8. З. А. Кузнецова, В. С. Иванова, Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 743.
9. V. C. Barry, Nature, 152, 538, 1943.
10. V. C. Barry, I. E. McCormin, P. W. Miteell, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1954, 3692, 4020.
11. Методы химии углеводов, «Мир», 1967, стр. 467.

УДК 541.64 : 539.55

О ПРИРОДЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИБУТИЛИЗОЦИАНАТА

Механизм гибкости макромолекул такого класса жесткоцепных полимеров, как поли-*n*-алкилизоцианаты, до настоящего времени остается дискуссионным, а природа конформационных превращений в них является объектом интенсивного изучения [1—5]. В работе [3] было отмечено уменьшение удельной вязкости ($\eta_r - 1$) / с полибутилизоцианата (ПБИЦ) в ряде растворителей при повышении температуры. Для суждения о том, в какой мере этот эффект обусловлен изменением свойств индивидуальных макромолекул, следует оперировать с характеристической вязкостью полимера $[\eta]$, непосредственно связанной с их размерами. Поскольку последние, однако, зависят как от равновесной гибкости цепей (персистентная длина a_0), так и от эффекта дальнодействия в клубках и внутримолекулярного структурообразования, для выяснения природы зависимости $[\eta]$ от температуры в растворах ПБИЦ необходимо привлечение прямых методов определения a_0 , в частности диффузного рентгеновского рассеяния.

С этой целью мы провели параллельное изучение зависимости $[\eta]$ и a_0 от температуры для нефракционированного образца ПБИЦ ($M_w = 2,5 \cdot 10^5$) в толуоле.