

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Stillings, R. J. Van Nostrand, J. Amer. Chem. Soc., 66, 753, 1944.
2. G. E. Egerton, E. Attle, F. Guirguis, M. A. Rathor, J. Soc. Dyers and Colourists, 79, 49, 1963.
3. И. Н. Ермоленко, Г. Н. Савастенко, Изв. АН БССР, серия химич. 1967, 21.
4. С. Л. Никонова, А. П. Соколова, Л. З. Гурвич, Химич. волокна, 1962, № 3, 43.
5. Г. Н. Савастенко, Диссертация, 1968.

УДК 541.64 : 547.458.81

ДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

Р. И. Сарыбаева, Т. В. Василькова, А. С. Султанкулова

Ранее нами было показано, что AlCl_3 в органических растворителях оказывает сильное деструктирующее действие на хлопковую целлюлозу [1]. Оказалось, что таким же свойством обладают и другие представители кислот Льюиса. При этом с хорошим выходом получаются продукты, отличающиеся повышенной однородностью по степени полимеризации (СП). Деструкция с концов макромолекул практически не идет, низкомолекулярные продукты образуются в малых количествах; потери в весе и количество водорастворимой фракции не превышают 1—2%. На деструктирующее действие кислот и характер молекулярно-весового распределения (МВР) оказывает влияние в основном природа растворителя, роль температуры в пределах изученного интервала (20—76°) менее заметна.

Исследования проводили на образцах целлюлозы, выделенной и очищенной из хлопка 108-Ф, с начальной СП_{cp} = 3100 или медицинской вате с СП_{cp} = 2200. Навеску воздушно-сухой целлюлозы заливали раствором аprotонной кислоты в органическом растворителе и выдерживали при заданной температуре. Затем целлюлозу переносили на фильтр, отмывали от кислоты сначала тем растворителем, в котором проводилась реакция, а затем этанолом и сушили в вакууме до постоянного веса. Определяли выход продукта и потери в весе.

Для определения водорастворимой фракции брали навеску деструктированного образца и подвергали кипячению в воде в течение 30 мин., промывали и сушили до постоянного веса. В обоих случаях потери в весе относили к весу абсолютно сухого образца.

Среднюю степень полимеризации деструктированных продуктов определяли по вязкости их водных растворов в куприэтилендиамине. Этот же растворитель применяли и для фракционирования образцов с целью выяснения МВР. При этом пользовались принятой для целлюлозы методикой [2].

В таблице приведены примеры получения гомогенных образцов хлопковой целлюлозы ее деструкцией в среде органических растворителей под влиянием аprotонных кислот и характеристика полученных продуктов по процентному содержанию основной массы. Дифференциальные кривые МВР в ряде случаев приближаются к так называемому нормальному распределению Лапласа — Гаусса. Метод, как видно из таблицы, позволяет получать однородные по молекулярному весу целлюлозы в различных диапазонах СП (от 100 до 400—700) и особенно эффективен для получения порошкообразных целлюлоз с высокой степенью однородности по СП, сохраняющих, однако, волокнистую структуру. Так, например, уже через 5 мин. обработки 0,1% -ным раствором AlCl_3 в сухом CCl_4 при температуре кипения в образцах целлюлозы полностью исчезают молекулы с СП > 200 (100% массы до 200 СП); среднеквадратичное отклонение S , определяющее численную величину сжатости значений около математически

**Характеристика целлюлоз, деструктированных под действием кислот Льюиса
в среде органических растворителей ***

| Образец, № | Условия реакции | | | Характеристика полученного продукта | | | |
|------------|--|-------|-------------|-------------------------------------|-------|---------------------------|---------------|
| | деструктирующая среда | T, °C | время, мин. | СП _{ср} | U | содержание основной массы | |
| | | | | | | область СП | содержание, % |
| 1 | 0,1% AlCl ₃ /CCl ₄ ** | 76 | 5 | 190 | 0,098 | 100—200 | 93 |
| 2 | То же | 25 | 60 | 290 | 0,204 | 200—600 | 65 |
| 3 | " | 25 | 120 | 210 | 0,118 | 100—200 | 91 |
| 4 | 0,1% AlCl ₃ /CCl ₄ | 76 | 5 | 640 | 0,570 | 400—800 | 68 |
| 5 | То же | 76 | 60 | 200 | 0,171 | 150—600 | 90 |
| 6 | ~1% AlCl ₃ /CCl ₄ ** | 76 | 5 | 300 | 0,300 | 200—600 | 94 |
| 7 | 0,1% AlCl ₃ /C ₆ H ₅ NO ₂ ** | 76 | 60 | 540 | 0,520 | 200—600 | 59 |
| 8 | 0,1% AlCl ₃ /EtOH ₂ | 76 | 5 | 420 | 0,040 | 200—600 (400—600) | 99 77 |
| 9 | 1% AlCl ₃ /EtOH ** | 76 | 5 | 200 | 0,081 | 100—400 | 92 |
| 10 | 0,1% TiCl ₄ /CCl ₄ ** | 20 | 60 | 300 | 0,423 | 200—700 | 72 |
| 11 | То же | 50 | 60 | 260 | 0,241 | 200—700 | 78 |
| 12 | " | 76 | 60 | 250 | 0,500 | 200—450 | 70 |
| 13 | 1% TiCl ₄ /CCl ₄ ** | 20 | 5 | 180 | 0,103 | 100—200 | 80 |
| 14 | То же | 50 | 5 | 210 | 0,583 | 200—400 | 80 |
| 15 | 1% TiCl ₄ ·2C ₆ H ₅ N/CCl ₄ ** | 20 | 5 | 180 | 0,154 | 100—250 | 84 |
| 16 | 1% SnCl ₄ /CCl ₄ ** | 20 | 60 | 320 | 0,000 | 200—600 | 94 |

* В реакциях деструкции в присутствии таких кислот как TiCl₄ и SnCl₄ в качестве исходной использовали целлюлозу с СП_{ср} = 3100, в случае применения AlCl₃ — с СП_{ср} = 2200.

** Абсолютно сухой.

ожидаемой средневзвешенной степени полимеризации \bar{P}_w , равно 32-м глюкозным остаткам (против 509 в исходном образце), а в интервале $2S = 64$ находится 86% всей массы. Таким образом, сжатость ряда возросла в 16 раз. Принимая в качестве критерия однородности величину дисперсии P_w , можно говорить о повышении степени однородности деструктированных образцов.

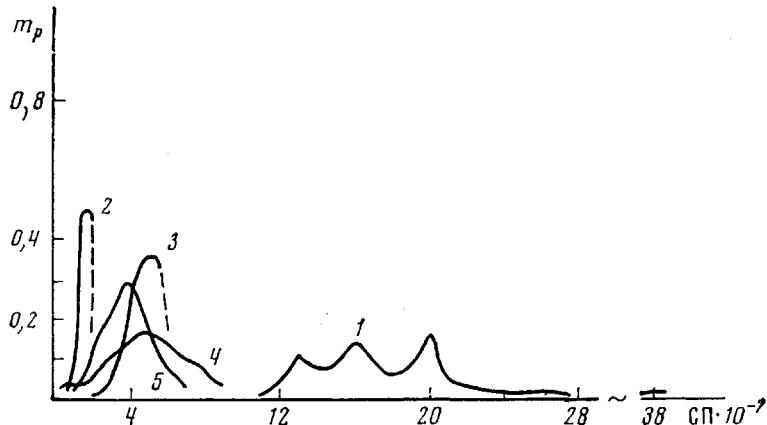
Тот же результат достигается и в случае понижения температуры: деструкция целлюлозы при 25° в течение 120 мин. приводит к получению продукта с СП_{ср} = 200; рассчитанное значение $\bar{P}_w = 169$, сжатость ряда составляет ± 42 единицы, а в интервале $2S$ находится 83% всей массы, при этом количество фракций с СП < 100 не превышает 9%.

Использование других кислот Льюиса для деструкции также позволяет получать волокнистые порошки с высокой степенью однородности по молекулярному весу.

На рисунке для большей наглядности в качестве примеров приведены дифференциальные кривые МВР некоторых деструктированных образцов.

Вода, и даже ее следы, оказывает существенное влияние на характер МВР деструктированных в описываемых условиях целлюлоз; например, образцы 1 и 4 в таблице получены в идентичных условиях с той лишь разницей, что в первом случае использовали CCl₄, подвергшийся дополнительной осушке. У образцов, промытых непосредственно после деструкции водой, значительно повышается СП_{ср}, хотя потери в весе при этом составляют, как уже говорилось, 1—2%; резко увеличивается даже по сравнению с исходной гетерогенность полученного продукта (коэффициент неоднородности U значительно превышает единицу) за счет появления в результате деструкции более низкомолекулярных фракций. Так, например, если в исходной целлюлозе с СП_{ср} = 2200 не содержалось

макромолекул с СП < 1000, то после деструкции при температуре кипения в течение 5 мин. ~1%-ным раствором AlCl_3 в сухом CCl_4 и последующей обработки этой навески прямо на фильтре водой содержание фракций с СП > 1000 падало до 45%, а фракция до 600 СП составляла 42% (СП_{ср} полученного продукта равна 1350, $U = 1,276$). (В то же время не подвергнутая обработке водой, но деструктированная в тех же усло-



Дифференциальные кривые МВР исходной целлюлозы (1), и целлюлозы, деструктированной 0,1% AlCl_3 в сухом CCl_4 5 мин. при 76° (2); в этиловом спирте 5 мин. при температуре кипения (3), в сухом CCl_4 10 мин. при 40° (5); целлюлозы, деструктированной 0,1% TiCl_4 в сухом CCl_4 1 час при 20° (4). СП_{ср} = 2200 (1), 190 (2), 420 (3), 300 (4), 320 (5); $U = 0,064(1)$, 0,098(2), 0,040(3), 0,423(4) и 0,154(5); $m_p = \Delta q_i / \Delta p_i \cdot 10$, где Δq_i — прирост весового содержания фракции, %; Δp_i — интервал дифференцирования по СП

виях целлюлоза, представляет собой образец, в котором макромолекулы с СП > 1000 полностью отсутствуют ($\text{СП}_{ср} = 300$, $U = 0,300$).

Рассчитанные для большинства экспериментальных данных фракционирования так называемые 95%-ные доверительные пределы для величины \bar{P}_w взаимно перекрываются, что позволяет принять полученные нами результаты как достоверные.

Институт органической химии
АН КиргССР

Поступила в редакцию
19 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов, В. А. Афанасьев, Р. И. Сарыбаева, Докл. АН СССР, 192, 1043, 1970.
2. R. L. Mitschell, Industr. and Engng Chem., 45, 2526, 1953.

УДК 541.64:537.2

РОЛЬ КОНЦЕВЫХ ГРУПП В РЕЛАКСАЦИИ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ

**А. А. Берлин, Т. И. Борисова, А. Г. Кондратьева,
Э. С. Панкова, В. Н. Чирков**

При удлинении молекулы цепного строения наблюдается прогрессивное ослабление зависимости релаксационных характеристик от молекуллярного веса. Этот эффект может быть связан с переходом от кинетического поведения молекулы как жесткого стержня к исключительно внутримолекулярным формам движения [1], либо, если релаксационный процесс