

При очень малых количествах спивающего реагента он никак не сказывается на эффективной высоте энергетического барьера. При увеличении количества АМА (8–12 вес.%) начинает сказываться его пластифицирующее действие, связанное с тем, что сравнительно большая молекула АМА раздвигает полимерные цепи и тем самым уменьшает высоту барьера H при вращении молекулы ММА. Дальнейшее увеличение количества АМА в исходной смеси увеличивает число спивок полимерных цепей, за счет чего возрастает их общая жесткость, а это увеличивает барьер H .

Авторы благодарят В. П. Зубова за полезные обсуждения, а И. И. Кирбиневу за помощь в эксперименте.

Институт прикладной
физики

Поступила в редакцию
22 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, «Химия», 1968.
2. J. Por, San Roman, E. L. Madruga, G. J. Foman, Rev. Plast. Mod., 21, 521, 1974.
3. Э. Г. Померанцева, Е. М. Переплехникова, Э. О. Крац, Сб. Анализ мономеров, полимеров, промежуточных продуктов и сопутствующих веществ, Саратов, 1977, стр. 109.
4. Б. Н. Рутовский, А. М. Шур, Ж. прикл. химии, 21, 1074, 1951.
5. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., 1, 132, 1959.
6. В. Н. Генкин, М. С. Китай, Изв. вузов, Радиофизика, 21, 128, 1978.
7. В. Н. Генкин, М. С. Китай, В. А. Агеева, И. Н. Разинская, В. П. Штаркман, Высокомолек. соед., Б20, 670, 1978.
8. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972.
9. A. L. Cullen, P. K. Yu, Proc. Roy. Soc., A325, 493, 1971.
10. Г. Фрэлих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
11. U. Strom, I. R. Hendrickson, R. I. Wagner, P. C. Taylor, Solid State Commun., 15, 1871, 1974.
12. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
13. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1968.
14. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
15. Б. П. Штаркман, Н. Ю. Авербах, И. М. Монич, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., А19, 545, 1977.
16. А. М. Вассерман, И. И. Барашкова, Л. Л. Ясина, В. С. Пудов, Высокомолек. соед. А19, 2083, 1977.

УДК 541.64:543.544

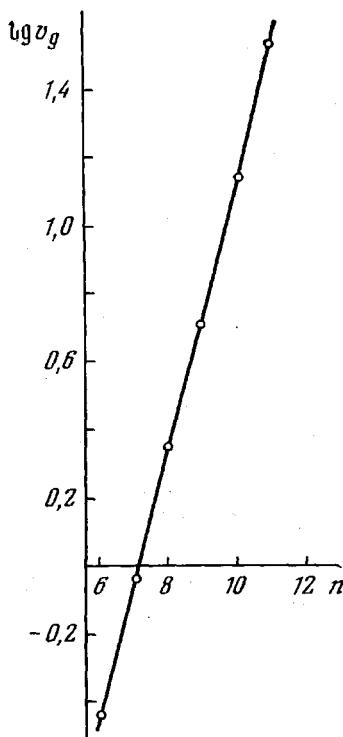
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тараканов О. Г., Ховряков С. Ю., Белова З. А.,
Гвоздович Т. Н.

Адсорбционная способность является одной из важнейших характеристик целлюлозы, определяющих ее реакционную способность в химических процессах [1].

Нами для изучения адсорбционной способности целлюлозы применен метод обращенной газовой хроматографии [2].

Работа выполнена на хроматографе «Цвет-1» с детектором по теплопроводности. Суть метода заключается в следующем: 0,85 г разрыхленной целлюлозы помещали в хроматографическую стеклянную колонку длиной 20 см и внутренним диаметром 0,5 см и кондиционировали ее в токе гелия в термостате хроматографа при 120°. За характеристику адсорбционной способности целлюлозы выбрали величину



Зависимость $\lg v_g$ от числа атомов углерода n -алканов на хлопковой целлюлозе «Баккай»

целлюлозы для метанола и воды обусловлено, вероятно, способностью последних проникать в субмикроскопические капилляры целлюлозы вследствие небольшого размера их молекул.

удельного удерживаемого объема адсорбата v_g , которая характеризует межмолекулярное взаимодействие адсорбент – адсорбат [3].

В табл. 1 представлены значения удельных удерживаемых объемов различных сорбатов на хлопковой целлюлозе «Баккай».

Представленные в табл. 1 значения удельного удерживаемого объема веществ показывают наличие сильных межмолекулярных взаимодействий между целлюлозой и веществами с ярко выраженным кислыми и основными свойствами.

В соответствии с работой [8] кислородсодержащие слабоосновные органические вещества обладают гораздо меньшим сродством к целлюлозе, чем азотсодержащие.

Однако в случае гидроксилсодержащих растворителей, обладающих малым мольным объемом, наблюдается сильное специфическое взаимодействие с целлюлозой (табл. 2).

Известно, что на сорбентах, применяемых в газовой хроматографии, наблюдается линейная зависимость $\lg v_g$ от числа углеродных атомов n для веществ одного гомологического ряда [6]. На целлюлозе также наблюдается линейная зависимость для ряда нормальных алканов (рисунок).

Как следует из табл. 2, линейная зависимость наблюдается и для спиртов 1-пропанол, 1-бутанол, 1-пентанол.

Резкое увеличение сорбционных свойств

адсорбента для метанола и воды обусловлено, вероятно, способностью последних проникать в субмикроскопические капилляры целлюлозы вследствие небольшого размера их молекул.

Таблица 1

Значения удельных удерживаемых объемов различных сорбатов на целлюлозе
 v_g кислотность ($pK_a(H)$) и основность ($pK_a(B)$) сорбатов

Адсорбат	v_g , мл/г	$pK_a(H)$	$pK_a(B)$	Адсорбат	v_g , мл/г	$pK_a(H)$	$pK_a(B)$
Уксусная кислота	5,310	4,76 [4]	—	Этанол	0,603	15,5 [7]	—
Пиридин	1,390	—	5,29 [5]	Метилэтилкетон	0,364	20 [6]	—
Нитрометан	0,868	10,20 [6]	—	Бензол	0,364	37 [6]	—
1,4-Диоксан	0,760	—	3,2 [7]	Гексан	0,210	—	—

Таблица 2

Влияние мольного объема ряда сорбатов v_m на сорбционные свойства целлюлозы v_g

Адсорбат	v_g , мл/г	v_m , см ³	Адсорбат	v_g , мл/г	v_m , см ³
Вода	63,30	18,0	1-Бутанол	0,84	91,5
Метанол	1,60	40,7	2-Метил-1-пропанол	0,60	92,4
Этанол	0,45	58,7	2-Метил-2-пропанол	0,42	94,0
1-Пропанол	0,51	75,7	1-Пентанол	1,16	108,1
2-Пропанол	0,32	77,6	3-Метил-1-бутанол	0,75	108,5

Из сравнения удельных удерживаемых объемов для нормальных и соответствующих им разветвленных спиртов также можно сделать вывод о влиянии стерических факторов на процесс адсорбции: сорбционная способность целлюлозы уменьшается для ряда: нормальный, изо- и третичный спирт.

Таким образом, метод обращенной газовой хроматографии может быть использован для быстрой оценки адсорбционной способности и, следовательно, структуры поверхности целлюлозы.

Владимирский химический завод

Поступила в редакцию
23 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кленкова, Структура и реакционная способность целлюлозы, «Наука», 1976, стр. 233.
2. В. Г. Березкин, В. Р. Алишоев, И. Б. Немировская, Газовая хроматография в химии полимеров, «Наука», 1972, стр. 253.
3. Я. И. Яшин, Физико-химические основы хроматографического разделения, «Химия», 1976, стр. 131.
4. В. А. Пальм, Введение в теоретическую органическую химию, «Высшая школа», 1974, стр. 244.
5. Современные проблемы физической органической химии, под ред. Каэн С., Стрейтвизер Э., Тафт Т., «Мир», 1967, стр. 236.
6. В. А. Пальм, Введение в теоретическую органическую химию, «Высшая школа», 1974, стр. 252.
7. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», 1967, стр. 317.
8. H. Freedman, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2900, 1961.

УДК 541(64+14):547.572

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПОЛИМЕРНЫХ СРЕДАХ, ИНИЦИИРОВАННАЯ БЕНЗОФЕНОНАМИ

*Гранчак В. М., Викторова Т. И., Шерстюк В. П.,
Дилунг И. И.*

Фотополимеризующиеся составы в настоящее время находят широкое применение на практике, в частности при получении рельефного изображения для фотохимических способов записи информации. Между тем, наши сведения о процессах, протекающих в полимерных средах, весьма ограничены. В особенности это касается первичных фотохимических реакций, лежащих в основе зарождения цепи полимеризации. Несколько подробнее изучены соответствующие процессы в растворах.

Инициаторами полимеризации в твердых матрицах часто служат ароматические карбонильные соединения, например бензофенон (БФ) и его производные. Однако в литературе мало данных, касающихся механизма их действия, к тому же они носят противоречивый характер [1, 2].

По технологическим требованиям для записи информации в качестве полимерных оснований весьма перспективными представляются гетеропечные спирторастворимые и водорастворимые полиамиды [3, 4]. В настоящей работе изложены результаты исследования механизма фотополимеризации виниловых мономеров бензофенонами в полиамидной матрице.

Исследуемые фоточувствительные составы содержали: полиамид С-6 10 г (30%-ный спиртовый раствор), БФ или его производные 0,04 г (0,5% от массы сухой пленки), акриловую кислоту 0,62 мл, диметакриловый эфир этиленгликоля (ДМЭГ) 0,64 мл, этиловый спирт 30 мл.