

нением вида

$$\Delta R/R = at^2 + bt + c\varphi^2 + d\varphi + kt\varphi + m, \quad (2)$$

где  $\Delta R$  — изменение эквивалентного электрического сопротивления кварцевого резонатора от нанесенной на его поверхность пленки полимера,  $R$  — эквивалентное электрическое сопротивление кварцевого резонатора;  $a, b, c, d, k, m$  — постоянные коэффициенты;  $t$ ,  $\varphi$  — температура и относительная влажность воздуха. Коэффициенты уравнения (2) приведены в таблице.

Точность аппроксимации, определяемая как средний квадрат ошибки, не превышает 1,5 %, что вполне пригодно для анализа вязкоупругих свойств покрытий, наносимых на кварцевую пластину резонатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грибова Л. К., Савченко В. Е. Изв. вузов. Технология текстильной промышленности, 1980, № 3, с. 87.
2. Никитина Л. М. В кн.: Таблицы равновесного удельного влагосодержания и энергии связи влаги с материалами / Под ред. Лыкова А. В. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963, с. 176.
3. Савченко В. Е. А. с. 256854 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1969, № 35.

Ивановский  
текстильный институт

Поступила в редакцию  
28.VII.1983

УДК 541.64:547.458.82

### К ВОПРОСУ О ПОЛУЧЕНИИ АЗОТИСТОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В.,  
Капуцкий Ф. Н.

Из опубликованных ранее работ Швейгера и Филиппа [1, 2] следует, что при взаимодействии целлюлозы с оксидом азота (IV), растворенным в ДМФ в присутствии избытка пиридина, триэтиламина и других аминов, происходит образование нестабильного и реакционноспособного производного целлюлозы, которое, по мнению авторов, является ее тринитритом. Этот вывод был сделан на основании химического анализа продукта взаимодействия, высажденного в ледяную воду или метиленхлорид-эфирную смесь, а также быстро протекающих гидролиза или алкоголиза этого соединения с образованием химически немодифицированной целлюлозы и соответственно оксидов азота или низкомолекулярных органических нитритов. Однако гидролиз или алкоголиз с выделением указанных продуктов не является прямым доказательством образования в указанной системе нитрита целлюлозы, наряду с которым может получаться комплекс целлюлозы с оксидом азота (IV) [3, 4]. Кроме того, результаты анализов, приведенные в работах [1, 2], также не могут служить однозначным доказательством химического строения выделенных продуктов, поскольку нет указаний на соотношение «нитритной» и «нитратной» форм азота в препаратах. Спектроскопические характеристики выделенных влажных соединений приведены не были, что обусловлено их низкой стабильностью. С другой стороны, по данным Клермента [5], термическая обработка растворов целлюлозы в смеси ДМФ и оксида азота (IV) приводит к образованию водоустойчивого и относительно стабильного нитрита целлюлозы. В этой связи представляло несомненный интерес проведение более строгой идентификации получаемых в указанных условиях продуктов методами химического анализа с учетом соотношения нитритной и нитратной форм азота, а также методами ИК- и УФ-спектроскопии.

Использовали микрокристаллическую целлюлозу со степенью полимеризации 180, 2 г которой растворяли при комнатной температуре в смеси 14,6 г ДМФ с 3,4 г оксида азота (IV). Полученный 10%-ный раствор целлюлозы перемешивали с 6 г пиридина, после чего высаждали в ледяную воду. Выделенный таким образом, согласно способу Швейгера [1], волокнистый осадок многократно промывали на фильтре Шотта ледяной водой для удаления органических растворителей. Химический анализ препарата проводили по разработанной нами методике, суть которой сводится к следующему. Навеску (~0,3 г) влажного материала помещали в 50 мл 10%-ного водного раствора метанола, при этом наблюдалось бурное выделение метилнитрита. Затем реакционную смесь кипятили для удаления остатков метанола и метилнитрита. Содержание нитрат-иона определяли по методу Грисса – Илосая [6]. Далее с целью определения содержания азота в нитритной форме такую же навеску влажного препарата помещали в 100 мл охлажденного до 5° 0,025 M водного раствора сульфаниловой кислоты, содержащей 2,5 г КВг, приливали 25 мл 8%-ного водного раствора HCl и выдерживали 3 ч до полного разложения продукта. Избыток сульфаниловой кислоты титровали 0,1 M раствором нитрита натрия в присутствии тропеолина-00 и метиленовой сини в качестве индикатора.

Пленки для записи ИК- и УФ-спектров выделенных продуктов готовили по следующей методике. Навеску (~0,6 г) влажного препарата растворяли в 5 мл охлажденного до 5° этилацетата. Из полученного раствора удаляли воду последовательным вымораживанием и обработкой хлористым кальцием. Отливку пленок толщиной 5–6 мкм для записи ИК-спектров и толщиной 10–12 мкм для получения УФ-спектров проводили соответственно на пластине KRS-5 или на кварце в вакуумном экскаторе над пятиокисью фосфора. Спектры записывали на приборах «Specord IR-75» и «Specord UV-VIS».

В результате химического анализа установлено, что при алкоголизе продукта, выделенного из системы целлюлоза – оксид азота (IV) – ДМФ – пиридин, образуется 0,01 моля нитрат иона на одно глюкопиранозное звено целлюлозы, в то время как содержание нитрит-иона, определенного по результатам нитритометрического титрования, составляет 2,85 моля на одно глюкопиранозное звено. Следовательно, соотношение нитратной и нитритной форм азота указывает на то, что в веществе практически весь азот находится в нитритной форме и степень замещения полученного азотистокислого эфира целлюлозы близка к предельной (2,85). Полученные данные находятся, таким образом, в хорошем соответствии с результатами предыдущих исследований [1, 2]. Выделенный указанным выше способом нитрит целлюлозы растворим в ацетоне, ДМФ, ДМСО, этилацетате. Из этилацетатных растворов, свободных от воды, в условиях, препятствующих разложению нитрита целлюлозы (вакуум, низкая температура), получены гибкие прозрачные пленки, которые быстро разлагаются во влажной атмосфере с выделением оксидов азота и регенерацией целлюлозы. Несмотря на известную нестабильность нитритов целлюлозы, нам удалось при соблюдении определенных предосторожностей провести спектроскопическое исследование полученных сухих пленок. На рис. 1 приведен УФ-спектр пленки нитрита целлюлозы, записанный сразу после извлечения ее из вакуумного экскатора. Как видно, для спектра характерно сложное поглощение из пяти отчетливо выраженных полос в области 330–380 нм, что согласно лит. данным [7], соответствует органическим нитритам. Спектры аналогичной структуры получены нами также для нитритов ряда низкомолекулярных спиртов и поливинилового спирта. При выдерживании пленки нитрита целлюлозы в парах воды в течение 2 мин спектральные признаки, характерные для органических нитритов, исчезают (рис. 1, спектр 2).

В ИК-спектре нитрита целлюлозы (рис. 2) полоса, характерная для валентных колебаний гидроксильных групп целлюлозы, в области 3100–3500 см<sup>-1</sup> практически не наблюдается, что согласуется с его высокой степенью замещения (2,85). В то же время в спектре отчетливо проявляются две интенсивные полосы поглощения при 1680 и 780 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям связей N–O и O–N в органических нитритах [8]. Полосы поглощения при 650 и 520 см<sup>-1</sup> можно отнести, по-видимому, к деформационным колебаниям группы

$-O-N=O$ . Спектр 2 на рис. 2 соответствует спектру той же пленки после получасового пребывания ее на воздухе с относительной влажностью 65–70% при 20°. Как видно, выдерживание образца на воздухе сопровождается его разложением, в результате чего наблюдается резкое возрастание интенсивности поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп целлюлозы с одновременным ослаблением спектральных признаков азотистокислого эфира. Полоса поглощения при 1680  $\text{cm}^{-1}$  претерпевает при этом некоторое смещение в коротковолновую область. Полное исчезновение полос поглощения, характерных для нитрита целлюлозы, и дополнительное возрастание интенсивности пог-

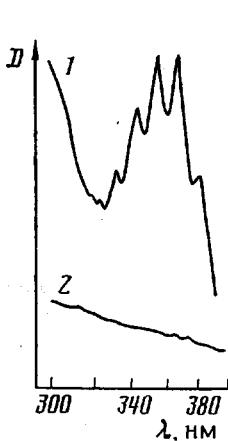


Рис. 1

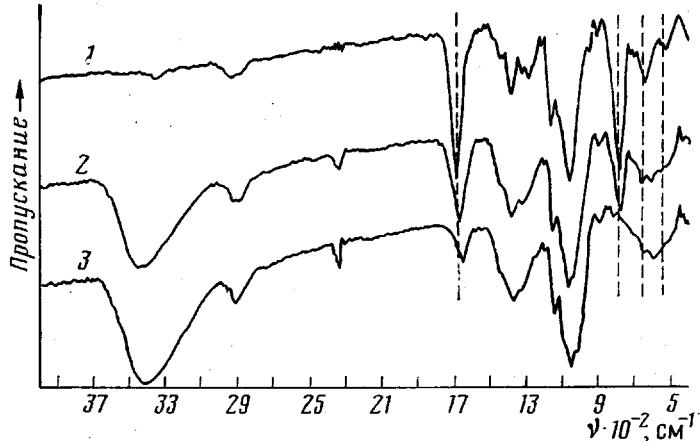


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры пленки нитрита целлюлозы (1) и продукта разложения этой пленки парами воды в течение 2 мин (2)

Рис. 2. ИК-спектры исходной пленки нитрата целлюлозы (1), после ее выдерживания на воздухе в течение 30 мин (2) и после алкоголиза в течение 2 мин (3)

лощения в области валентных колебаний гидроксильных групп происходит при алкоголизе этого же образца этиловым спиртом (2 мин при 20°). Спектр пленки, записанный после алкоголиза, соответствует спектру регенерированной целлюлозы. Полоса поглощения при 1650  $\text{cm}^{-1}$  в этом спектре, согласно лит. данным [9], обусловлена присутствием сорбированной (связанной) воды. Это же подтверждается результатами химического анализа, свидетельствующего о полном отсутствии какой-либо формы связанного азота в регенерированном посредством гидролиза или алкоголиза материале. Полученные данные не подтверждают мнение Клермонта о существовании водоустойчивых нитритов целлюлозы.

Таким образом, проведенное исследование позволило идентифицировать азотистокислый эфир целлюлозы и показать его низкую стабильность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Schweiger R. G. Пат. 4143226 (США).—Опубл. в РЖХим, 1979, т. 27, № 20.
2. Philipp B. Cellulose Chem. Technol., 1978, В. 12, с. 529.
3. Hudson S. M., Cuculo J. A. J. Macromolec. Sci. C, 1980, v. 18, № 1, p. 1.
4. Turbak A. F., Hammer R. B., Davis R. E., Hergert U. L. Chem. Technol., 1980, v. 10, № 1, p. 51.
5. Clermont L. P., Bender F. J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 10, № 6, p. 1665.
6. Уильямс У. Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1982, с. 118.
7. Jaffé H. H., Orchin M. Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy. N. Y.: Wiley, 1962.

8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 62.  
 9. Жбанков Р. Г., Марунов Р. М., Иванова Н. В., Шишко А. М. Спектроскопия хлопка. М.: Наука, 1976, с. 102.

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем  
при Белорусском государственном  
университете им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
3.VIII.1983

УДК 541.64:542.938

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГИДРОЛИЗА ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ ОТ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭФИРНОГО ФРАГМЕНТА

*Хлысталова Т. К., Тараканов О. Г., Кафенгауз И. М.,  
Заплатин А. А., Непышиневский В. М.*

Объектом исследования данной работы являлся ряд полизифуретанов на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата. В качестве полизифирного фрагмента были использованы полизтиленгликольадипинат (ПЭГА), полизиленбутиленгликольадипинат (ПЭБГА), полибутиленгликольадипинат (ПБГА), полигексаметиленгликольадипинат (ПГГА), полиоксиэтиленгликоль (ПОЭГ), полиоксипропиленгликоль (ПОПГ) и полизифиры угольной кислоты — поликарбонаты на основе триэтиленглиоля (ПК-ТЭГ) и 1,6-гександиола (ПК-ГД).

Термогидролитическую деструкцию полизифуретанов (ПЭУ) проводили при 30 и 70° и относительной влажности 98%. Гидролитическую устойчивость оценивали по скорости изменения физико-механических показателей пленок в процессе деструкции. Первичные концевые аминогруппы определяли фотометрическим методом, основанным на реакции первичных концевых аминогрупп с 4-диметиламино-*n*-бензальдегидом с образованием окрашенной соли основания Шиффа с максимальным поглощением в области 435 нм [1].

Проведенные исследования показали, что по устойчивости к гидролизу полизифиры располагаются в следующем порядке: ПЭГА < ПЭБГА < ПБГА < ПГГА < ПК-ТЭГ < ПК-ГД (табл. 1).

Известно, что полизифиры угольной кислоты гидролитически более устойчивы, чем сложные полизифиры адипиновой кислоты [2], так как сложноэфирная связь легче гидролизуется, чем карбонатная. Преимущество карбонатных связей заключается в том, что они не образуют при гидролизе свободных карбоксильных групп, катализирующих гидролиз ПЭУ.

Устойчивость к гидролизу сложных полизифиров адипиновой кислоты возрастает с увеличением концентрации метиленовых мостиков между сложноэфирными группами (табл. 1). Следует обратить внимание на тот факт, что эффективная константа скорости гидролиза сложного полизифира в щелочной среде выше, чем в кислотной.

Таблица 1

Значения эффективной константы скорости гидролиза сложных полизифиров в катализитических средах

Полизифир (M=2000)	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$		Полизифир (M=2000)	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$	
	0,01 н. KOH, 30°	0,1 н. HCl, 50°		0,01 н. KOH, 30°	0,1 н. HCl, 50°
ПЭГА	39	6,5	ПГГА	8	1,5
ПЭБГА	37	5,2	ПК-ТЭГ	—	0,14
ПБГА	14	2,1	ПК-ГД	—	0,01