

## ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники/Под ред. Каргина В. А. М.: Наука, 1968. 412 с.
2. Mele Eugene J., Rice Michael J. Phys. Rev. B: Condens Matter, 1981, v. 23, № 10, p. 5397.
3. Vidadi Yu. A. Phys. Stat. Col. A, 1980, v. 67, № 1, p. K59.
4. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Лиогонький Б. И., Меджидов А. А., Видади Ю. А., Исмайлова Ч. О. Азерб. хим. журн., 1980, № 4, 63.
5. Видади Ю. А., Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Мамедов Ф. Ш. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 135.
6. Vidadi Yu. A., Ragimov A. V., Mamedov B. A., Guseinov S. A., Liogonky B. J. Phys. Stat. Sol. A, 1983, v. 79, № 2, p. 645.
7. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Лиогонький Б. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2538.
8. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974, с. 222.
9. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Кузаев А. И., Лиогонький Б. И. Докл. АН АзССР, 1980, № 10, с. 54.

Институт хлорорганического синтеза  
АН АзССР

Поступила в редакцию  
16.XII.1983

УДК 541.64 : 543.544

## ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ МОДИФИКАЦИИ ОЛИГОМЕРНОГО КАУЧУКА СКН-26-1А

Золина Л. И., Феденюк П. В., Барамбайм Н. К.

В ряде случаев при оценке свойств пленочных материалов важной характеристикой полимеров является их гидрофильность. Для оценки гидрофильности полимеров обычно служит значение гидрофильно-липофильного баланса. Основой для определения гидрофильно-липофильного баланса может служить хроматографическое разделение, обусловленное различием сорбционных свойств по отношению к гидрофильным и гидрофобным веществам [1]. В работах [2, 3] приведена зависимость, по которой можно определить отношение  $\alpha$  констант распределения полярного и неполярного вещества при бесконечно большом количестве полимера на сорбенте, т. е. величину, инвариантную по отношению к условиям опыта, пропорциональную значению гидрофильно-липофильного баланса и служащую характеристикой относительной гидрофильности полимера.

В качестве объектов были взяты карбоксилированные каучуки, полученные при соединении к олигомерному каучуку СКН-26-1А комплекса с переносом заряда (КПЗ) малеиновый ангидрид – виниловый мономер. В зависимости от характера мономера наблюдалась различная степень прививки КПЗ к каучуку, которую оценивали по количеству карбоксильных групп в сополимере. В качестве мономеров, входящих в состав КПЗ, который прививался к каучуку, были взяты стирол (сополимер I), винилацетат (сополимер II), акрилонитрил (сополимер III), метилметакрилат (сополимер IV). Зависимость степени карбоксилирования от характера мономера представлена ниже.

Мономер	Стирол	Винилацетат	Акрилонитрил	Метилметакрилат
COOH, %	16,7	14,4	11,4	7,3

Исследование гидрофильных свойств полученных сополимеров проводили на хроматографе ЛХМ-72. Сополимер наносили на сорбент «Порохром-1» из раствора в ацетоне в количестве от 2 до 7%. В качестве гидрофильного вещества использовали воду, а в качестве гидрофобного – гептан. Исследования проводили при 333, 353, 363 и 373 К. Для более полной характеристики гидрофильных свойств сополимеров вычисляли теплоты сорбции воды, а также строили изотермы сорбции воды сополимерами. Ошибка опыта не превышала 5%. Все расчеты выполняли с доверительной вероятностью 0,95.

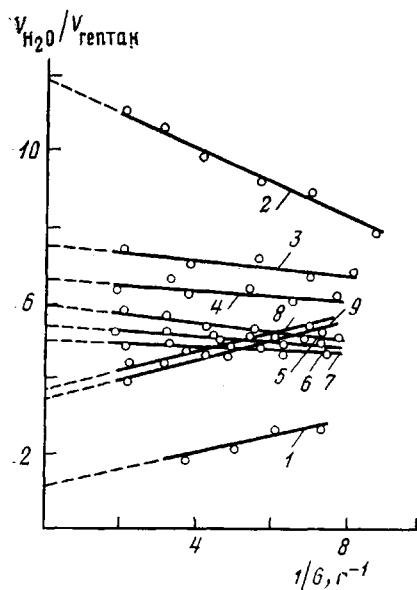


Рис. 1

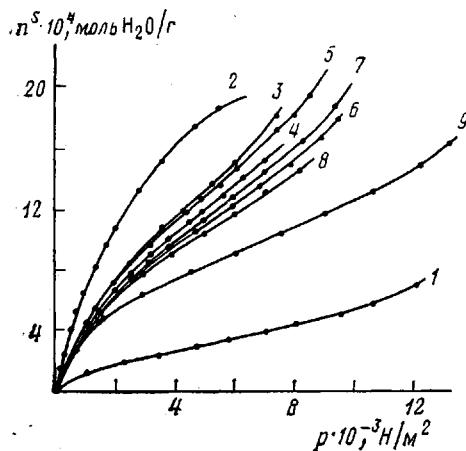


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость отношения объемов удерживания воды и гептана от обратной величины веса сополимеров на сорбенте. Здесь и на рис. 2: 1 — исходный каучук; 2, 3 — сополимер I, 4, 5 — II, 6, 7 — III, 8, 9 — IV; 2, 4, 6, 8 — солевая, 3, 5, 7, 9 — кислотная форма

Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды сополимерами при 333 К

Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды сополимерами II (1–6) и III (7–12) в солевой (1, 3, 5, 7, 9, 11) и кислотной формах (2, 4, 6, 8, 10, 12). Температура, К: 1, 2, 7, 8 – 333, 3, 4, 9, 10 – 353, 5, 6, 11, 12 – 363

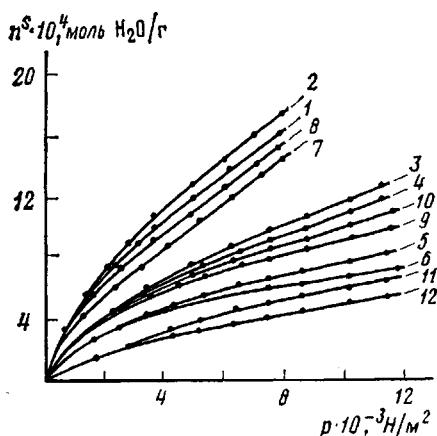


Рис. 3

На рис. 1 приведены зависимости отношения объемов удерживания воды и гептана от обратной величины массы полимера на сорбенте при 333 К для исследуемых продуктов в солевой и кислотной формах. Характерный наклон каждой из прямых свидетельствует об увеличении объемов удерживания воды с возрастанием массы полимера на сорбенте для сополимера I в солевой и значительно меньшей степени — в кислотной форме. Для сополимеров II и III тангенс угла наклона прямых в солевой и кислотной формах практически одинаков. Для сополимера IV объем удерживания воды понижается с увеличением доли полимера на сорбенте, что свидетельствует о преобладании у данного полимера гидрофобных свойств. С увеличением температуры тангенс угла наклона прямых значительно уменьшается вследствие смещения динамического равновесия сорбат — сорбент в сторону сорбат — сорбат. Значения  $\alpha$  наряду со значениями теплот сорбции воды на сополимерах, рассчитанных по температурным зависимостям времен удержания воды, приведены в таблице.

Эффективная гидрофильность зависит от количества доступных для гидратации полярных групп. Продукты, находящиеся в солевой и кислотной формах, диссоциируют в неодинаковой степени, что и должно обуславливать их различную гидрофильность. Это положение справедливо в случае сополимера I (рис. 1, прямые 2 и 3), для которого значения  $\alpha$  в солевой форме в 2 раза выше, чем в кислотной. Содержание карбоксильных групп для сополимера II в 1,2 раза меньше, чем для сополимера I, а гидрофильность их близка к гидрофильности в кислотной форме. Это свидетельствует, вероятно, о понижении доступности активных центров

**Значения относительной гидрофильности  $\alpha$  и теплот сорбции воды для продуктов модификации олигомерного каучука СКН-26-1А**

Сополимер *	$\alpha$	$E$ , кДж/моль
Исходный каучук	1,3	24,37
I (СФ)	11,8	47,78
I (КФ)	6,0	42,00
II (СФ)	7,0	37,74
II (КФ)	6,6	37,51
III (СФ)	5,4	34,82
III (КФ)	5,0	34,57
IV (СФ)	3,7	31,53
IV (КФ)	3,4	31,53

\* СФ — солевая форма, КФ — кислотная.

сополимера для молекул воды. Обращает внимание тот факт, что для сополимеров, кроме сополимера I, характерно несущественное отличие в значениях относительной гидрофильности, а также теплот сорбции воды для солевой и кислотной форм. Вероятно, влияние карбоксильных групп на гидрофильность этих сополимеров невелико вследствие значительного экранирования их, вызванного пространственным строением макромолекул.

На рис. 2 приведены вычисленные из хроматографических данных изотермы гиббсовской адсорбции при 333 К. Для исходного олигомерного каучука изотермы обращены выпуклостью к оси давлений для очень небольших значений насыщенного пара. При заполнении монослоя они подчиняются закону Генри и далее переходят точку перегиба; это показывает, что в данном случае происходит преимущественное взаимодействие адсорбат — адсорбат.

Присоединение к каучуку КПЗ малеиновый ангидрид — стирол изменяет соотношение гидрофильных и гидрофобных частей в сторону увеличения гидрофильной части, что должно привести к повышению взаимодействия адсорбат — адсорбент. Изотерма этого продукта (рис. 2, кривая 2) обращена выпуклостью к оси ординат в исследованном интервале значений давления насыщенного пара, имея, вероятно, общий S-образный характер, что подтверждает сильное взаимодействие адсорбат — адсорбент. Изотерма сорбции продукта в кислотной форме (рис. 2, кривая 3) носит также S-образный характер, что свидетельствует о первоначальном (при высоких значениях насыщенного пара) преимущественном взаимодействии адсорбат — адсорбент, а выше точки перегиба происходит преимущественная ассоциация молекул воды. Изотерма сорбции для сополимера I в кислотной форме лежит ниже, чем в солевой, общая сорбция воды для кислотной формы ниже, чем для солевой, что коррелирует со значениями  $\alpha$  и теплот сорбции (таблица).

Изотермы сорбции воды для сополимеров III и II в кислотной и солевой формах (рис. 2, кривые 4—7) расположены рядом друг с другом, что согласуется с близкими значениями теплот сорбции. Однако следует отме-

тить, что при 333 К изотермы сорбции этих сополимеров для кислотной формы лежат несколько выше, чем для солевой. Это свидетельствует о том, что при солеобразовании макромолекула таким образом меняет свою конформацию и солевые группы становятся экранированными для молекул воды.

С повышением температуры до 353 К (рис. 3) изотермы для сополимера II меняются местами: изотерма для солевой формы лежит выше, чем для кислотной. Очевидно, повышение температуры увеличивает подвижность сегментов макромолекулы, что приводит к возможности взаимных конформационных переходов. Это способствует частичному дезэкранированию солевых групп и как следствие увеличению сорбции воды. Аналогичное явление наблюдается и для сополимера III, однако изотерма для солевой формы в этом случае лежит выше, чем для кислотной при температуре более 363 К. Очевидно, имеется более сильное внутримолекулярное взаимодействие, чем в случае сополимера II.

Наименьшей гидрофильностью обладает сополимер IV с метилметакрилатом. Для него нет аномалий в расположении изотерм сорбции для кислотной и солевой форм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В. Г., Никитина Н. С., Фагеева В. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 109, № 5, с. 1131.
2. Мысак Л. Е., Войтова Р. А., Дмитрук М. Е. Коллоидн. журн., 1975, т. 37, № 6, с. 1182.
3. Зайцева Е. В., Барамбайм Н. К., Золина Л. И. Коллоидн. журн., 1979, т. 41, № 1, с. 126.

Московский технологический  
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию  
16.XII.1983

УДК 541.64 : 539.2 : 547.458.82

#### ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ПЛОТНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ УПАКОВКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СКОРОСТЬ ЕЕ НИТРОВАНИЯ И СТЕПЕНЬ ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Тагер А. А., Цилипопкина М. В., Тюкова И. С.,  
Марченко Г. Н., Маршева В. Н., Сопин В. Ф.

Одной из существенных проблем при получении эфиров целлюлозы является реакционная способность последней, под которой понимают полноту и равномерность замещения ОН-групп и скорость реакции этерификации. И то и другое может быть связано со степенью кристалличности целлюлозы, ее пористой структурой и системой водородных связей. Однако в литературе отсутствуют данные, свидетельствующие однозначно о влиянии каждого из этих факторов.

Недавно было показано, что скорость ацетилирования целлюлозы и полнота реакции меняются со степенью пористости образцов по кривой с максимумом, отвечающим сравнительно небольшой величине суммарного объема пор [1]. Такая зависимость была объяснена тем, что при создании пористой структуры плотность упаковки макромолекул целлюлозы во всей матрице возрастает и становится настолько большой, что проникновение реагентов в нее затрудняется.