

ных затем в работе [10] значений r для сополимеризации ММА с октадиенакрилатом (ОДА): $r_{\text{MMA}}=2,36$, $r_{\text{ODA}}=0,48$ [9] и $r_{\text{MMA}}=2,49$, $r_{\text{ODA}}=0,47$ [10]. В то же время аналогичное сопоставление с константами сополимеризации ММА и бутилакрилата (БА) $r_{\text{MMA}}=2,37 \pm 0,09$, $r_{\text{BA}}=0,34 \pm 0,05$ [11] показывает, что относительная активность r_{MMA} ММА-радикала при его взаимодействии с обоими акрилатами БА и ГА практически одинакова, хотя их радикалы несколько отличаются ($r_{\text{BA}} < r_{\text{GA}}$) по селективности присоединения своего мономера и ММА.

На основании значений интегральных интенсивностей сигналов четв. С от i -, h - и s -тактических триад ММА по известным уравнениям [8] найдена величина параметра P_m , которая составила $(0,266 \pm 0,004)$ как для диад (ММА — ММА), так и (ММА — ГА). Близкие к единице значения коэффициентов устойчивости роста цепи и микрогетерогенности свидетельствуют о соответствии микротактичности участков цепи сополимера, содержащих звенья ММА, статистике Бернулли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ласкин Л. С. // Сополимеризация/Под ред. Хэма Д. М., 1971. С. 451.
2. Кучанов С. И., Кошелева А. Ф., Тихонова З. А., Семчиков Ю. Д. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1987. С. 5.
3. Орлова З. В., Царева Л. А., Ефремов В. А., Горелов Ю. П., Кучанов С. И., Помранцева Э. Г. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1987. С. 106.
4. Johnsen A., Klesper E., Wirthlin T. // Makromolek. Chem. 1976. B. 177. № 9. S. 2397.
5. Ivin K. I., Pitchumani S., Rami Reddy C., Rajadurai S. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 4. P. 341.
6. Lindeman L. P., Adams J. Q. // Analyt. Chem. 1971. V. 43. № 10. P. 1245.
7. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М., 1981. С. 139.
8. Shapiro Yu. E. // Bull. Magn. Resonance. 1985. V. 7. № 1. P. 27.
9. Jordan E. F., Bennet R., Shuman A. C., Wrigley A. N. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 11. P. 3113.
10. Greenley R. Z. // J. Macromolec. Sci. A. 1980. V. 14. № 4. P. 445.
11. Kretz R. // Angew. Makromol. Chemie. 1970. № 11. S. 41.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
30.V.1988

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:547.458.81:539.893

АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В УСЛОВИЯХ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Роговина С. З., Сахоненко Л. С., Жорин В. А.,
Трунова М. А., Ениколопян Н. С.

Изучение реакционной способности целлюлозы в условиях пластического течения имеет большой научный и практический интерес. В работе [1] методом ЯМР в твердой фазе были исследованы структурные изменения, происходящие в целлюлозе, подвергшейся совместному воздействию высокого давления и сдвиговых напряжений, и было показано, что в этих условиях имеет место аморфизация целлюлозы. В работе [2] методом рентгеноструктурного анализа были подробно изучены закономерности структурных изменений, происходящих при образовании щелочной целлюлозы. В работах [3, 4] установлено, что обработка образцов целлюлозы под давлением приводит к значительному падению степени полимеризации и увеличению выхода легко гидролизуемых продуктов при кислотном гидролизе целлюлозы. Важное значение имеет изучение реакций образования в этих условиях производных целлюлозы, в частности ее ацетатов.

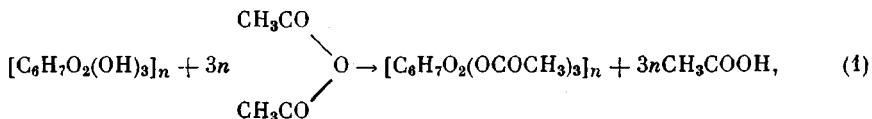
Обычно ацетилирование целлюлозы проводят, используя в качестве ацетилирующего агента уксусный ангидрид, а в качестве катализатора серную кислоту (в количестве до 14%) при 35–40° и модуле ванны 7–8 в течение 4–6 ч.

Известно, что ацетаты целлюлозы высокой степени замещения не могут быть получены действием на целлюлозу уксусной кислоты [5]. Основным фактором, препятствующим этерификации гидроксильных групп целлюлозы уксусной кислотой, является сильное межмолекулярное взаимодействие за счет образования водородных связей. Более полного ацетилирования целлюлозы уксусной кислотой можно достигнуть в тех случаях, когда взаимодействие между гидроксильными группами сильно ослаблено (например, ацетилирование в растворе или ацетилирование низкозамещенных эфиров целлюлозы).

Неоднократно показано, что при пластическом течении под давлениями порядка 1–5 ГПа происходят существенные изменения реакционных свойств органических соединений. Так, в работе [6] было установлено, что в органических кислотах (формаровой и малеиновой) протекают реакции присоединения карбоксильной группы к двойной связи с образованием сложных эфиров. Протекание такой реакции свидетельствует о высокой подвижности кислотного протона в условиях пластического течения. В работе [7] с использованием алмазных наковален было установлено, что воздействие высокого статического давления приводит к лабилизации атома водорода, участвующего в образовании водородной связи. В связи с этим вследствие увеличения подвижности атома водорода гидроксильной группы целлюлозы можно было ожидать повышения реакционной способности целлюлозы при ее взаимодействии с уксусной кислотой в условиях пластического течения.

В настоящей работе изучали возможность ацетилирования целлюлозы уксусной кислотой в условиях пластического течения под давлением на аппаратуре типа наковален Бриджмена.

Ацетилирование целлюлозы уксусным ангидридом протекает согласно уравнению



а ацетилирование уксусной кислотой по схеме



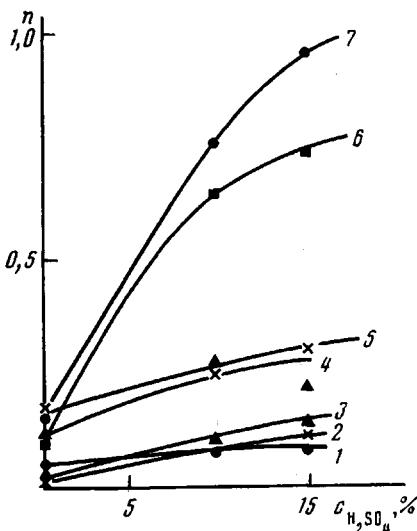
В качестве объектов исследования была выбрана целлюлоза марки «Приозерская», 66%-ная уксусная кислота, ледяная уксусная кислота и уксусный ангидрид. Кусочки целлюлозы смачивали ацетилирующим агентом, а затем подвергали обработке при давлении 1 ГПа и комнатной температуре на аппаратуре типа наковален Бриджмена. Параллельно целлюлозу обрабатывали ацетилирующим агентом в течение 4 ч в обычных условиях. Реагенты (целлюлозу и уксусную кислоту или уксусный ангидрид) брали в соотношениях 1:3, а также 1:1,5 (в осново-молях), поскольку при обработке под высоким давлением смеси целлюлоза – уксусный ангидрид при соотношении 1:3 происходит вытекание уксусного ангидрида из-под наковален. Анализ образующихся ацетатов целлюлозы проводили по методике [8], основанной на омылении уксусной кислоты в ацетатах целлюлозы титрованным раствором щелочи в присутствии спирта, и последующим титрованием избытка щелочи, не вступившей в реакцию. По количеству щелочи, затраченной на омыление, вычисляли содержание связанной уксусной кислоты. Степень замещения гидроксильных групп определяли по содержанию уксусной кислоты, согласно графику, приведенному в книге [8].

Процесс ацетилирования под давлением проводили как без катализатора, так и с использованием в качестве катализатора серной кислоты в количестве 9 и 14% от веса целлюлозы.

На рисунке приведена зависимость степени замещения гидроксильных групп от концентрации H_2SO_4 в смеси при ацетилировании целлюлозы различными ацетилирующими агентами в нормальных условиях и в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций.

Из данных рисунка видно, что при проведении ацетилирования уксусной кислотой в нормальных условиях образуются ацетаты целлюлозы с низкой степенью замещения. При обработке целлюлозы уксусным ангидри-

Влияние концентрации H_2SO_4 на степень замещения гидроксильных групп целлюлозы при ацетилировании ее в течение 4 ч при 20°: 1, 5 – целлюлоза: 66%-ная уксусная кислота = 1 : 3; 2, 4, 7 – целлюлоза: ледяная уксусная кислота = 1 : 3 (2, 7) и 1 : 1,5 (4); 3, 6 – целлюлоза: уксусный ангидрид = 1 : 1,5; 1–3 – ацетилирование в обычных условиях; 4–7 – в условиях пластического течения при давлении 1 ГПА



рядом образуются ацетаты с более высокими значениями степени замещения гидроксильных групп.

При осуществлении процесса в условиях пластического течения под давлением наблюдается возрастание значений степени замещения при использовании всех ацетилирующих агентов. Как видно из рисунка, при ацетилировании целлюлозы ледяной уксусной кислотой в присутствии в качестве катализатора H_2SO_4 (14%) образуются ацетаты со степенью замещения, равной единице.

Таким образом, при пластическом течении под давлением возможно протекание ацетилирования целлюлозы уксусной кислотой с образованием первичных ацетатов целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

- Жорин В. А., Марченко Г. Н., Жбанков Р. Г., Шапина О. Т., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 712.
- Йоелович М. Я., Веверис Г. П. // Химия древесины. 1983. № 2. С. 10.
- Белуга Я. М., Жорин В. А., Иванов В. В., Эпштейн Я. В., Быков В. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 5. С. 1137.
- Белуга Я. М., Жорин В. А., Иванов В. В., Быков В. А., Эпштейн Я. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 135.
- Роговин З. А. // Химия целлюлозы. М., 1972. С. 314.
- Соловьев А. Б., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 125.
- Hatmann S. D., Linton M. // Austral. J. Chem. 1975. V. 28. P. 2567.
- Контроль производства химических волокон/Под ред. Пакшвера А. Б., Конкина А. А. М., 1967. С. 237.

Институт химической физики АН СССР
Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Поступила в редакцию
2.VI.1988