

Схема 5. Зависимость соотношения продуктов реакции от используемых реагентов

Таким образом, в результате этой работы с высокими выходами получены гомоаллильные сульфоны **8a, b**, которые могут быть превращены в соответствующий диен. Также найден путь к одностадийному превращению 2-алкилзамещенных аллильных бромидов в 2-алкил-1,3-бутадиены.

Литература

1. Kulinkovich O. G., Sviridov S. V., Vasilevski D. A. // *Synthesis*. 1991. № 3. P. 234.
2. Kulinkovich O. G.; de Meijere A. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 8. P. 2789–2834.
3. Sato F., Urabe H., Okamoto S. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 8. P. 2835–2886.
4. Kozyrkov Yu. Yu., Kulinkovich O. G. // *Synlett*. 2002. № 3. P. 443–446.
5. Julia M., Blasioli C. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1976. № 11–12. P. 1941–1946.
6. Herve du Penhoat C., Julia M. // *Tetrahedron*. 1986. V. 42. № 17. P. 4807–4816.
7. Chabardes P., Décor J. P., Varagnat J. // *Tetrahedron*. 1977. V. 33. № 21. P. 2799–2805.

РАДИАЦИОННОЕ СШИВАНИЕ ГИДРОЛИЗАТА НИТРОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Т. Г. Климец

Введение

В последние годы усилился интерес к водорастворимым сополимерам акриламида (АА) с акрилатом натрия (Na-АК) или калия, которые могут быть получены различными способами, в том числе и путем щелочного гидролиза полиакрилонитрильного (ПАН) волокна нитрон Д [1–4].

Влияние концентрации водного раствора продуктов щелочного гидролиза ПАН волокна на процесс их радиационного сшивания до настоящего времени остается практически не изученным. Это не позволяет выбрать оптимальную концентрацию раствора, облучаемого с целью получения полиэлектролитного гидрогеля (ПЭГГ) с максимальным содержанием полимера и минимальными затратами на облучение.

Цель работы – определить влияние концентрации водного раствора продукта щелочного гидролиза волокна нитрон Д на сшивание полимера при действии ионизирующего излучения, а также на свойства получаемого при этом ПЭГГ.

Экспериментальная часть

В работе использовали сополимер АА с Na-АК с мольным соотношением звеньев 28:72 мас. %. Синтез сополимера и изучение свойств после облучения проводили в соответствии с методиками, описанными в [2, 5]. Для нейтрализации полученного раствора использовали уксусную кислоту.

Динамическую вязкость измеряли на ротационном вискозиметре РЕОТЕСТ-2 в диапазоне температур от 5 до 80°C и скоростей сдвига от 0.33 до 1312 с⁻¹.

Радиационное сшивание проводили при комнатной температуре γ -лучами ¹³⁷Cs на установке ЛМБ- γ -1М, мощность дозы 0.33 Гр/с. Величину поглощенной дозы варьировали от 20 до 120 кГр.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Воздействие γ -излучения ¹³⁷Cs на нейтрализованные водные растворы гидролизата с концентрацией 5–20 мас.% сопровождается появлением гель-фракции (δ) при дозах 3035 кГр. Растворы с концентрацией 1–2 мас.% не сшиваются при дозах до 120 кГр. Зависимости величины δ от поглощенной дозы для растворов продукта приведены на рис. 1. Видно, что с увеличением поглощенной дозы величина δ вначале возрастает резко, а затем кривые становятся более пологими. При этом во всем диапазоне исследованных доз величины δ , а следовательно и эффективность радиационного сшивания, увеличиваются по мере возрастания их концентрации облучаемых растворов.

Более высокая склонность концентрированных водных растворов гидролизата к радиационному сшиванию может быть связана с боль

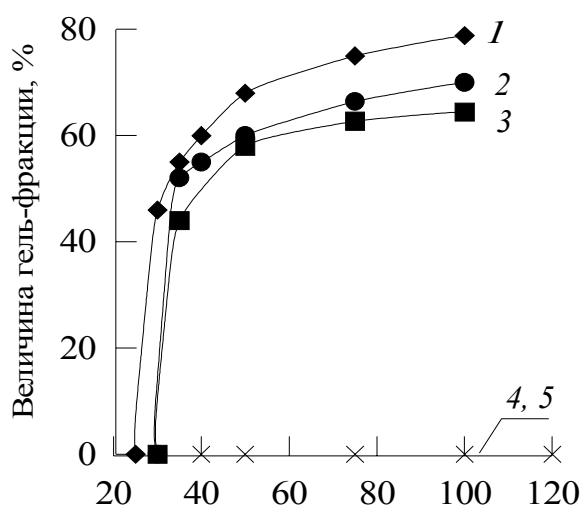


Рис. 1. Зависимость величины гель-фракции от поглощенной дозы для нейтрального гидролизата нитрона с концентрациями, мас. %:

1-20; 2-10; 3-5; 4-2; 5-1

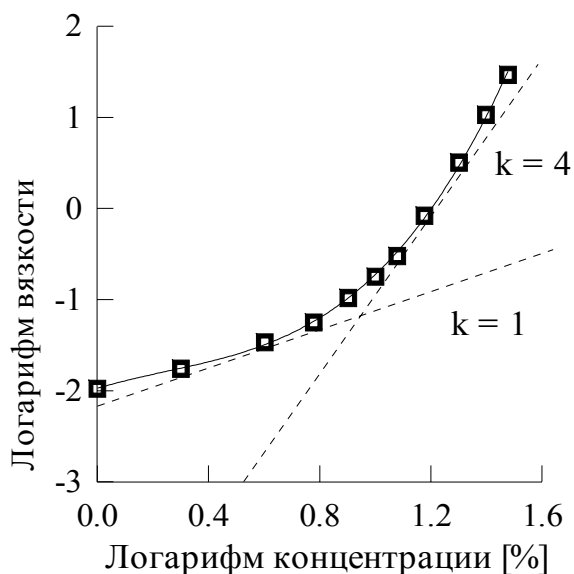


Рис. 2. Зависимость логарифма динамической вязкости при 20°C от логарифма концентрации

шей вероятностью рекомбинации макрорадикалов, что в свою очередь определяется снижением расстояния между ними. Сближение макромолекул в результате сшивания должно приводить к усилению межцепного взаимодействия, а следовательно, к повышению вязкости раствора.

В связи с этим были изучены реологические свойства водных растворов гидролизата. Установлено, что в диапазонах концентраций от 1 до 30 мас.% аномалий вязкого течения не наблюдается. Значения динамической вязкости растворов не зависят от скорости сдвига, т. е. они являются ньютоновскими жидкостями.

Отсутствие аномалий вязкого течения, а также низкие абсолютные значения динамической вязкости растворов (не выше 30 Па·с при 20°C изученных гидролизатов позволяют предположить, что флуктуационная сетка зацеплений (ФСЗ) формируется при достаточно высокой концентрации полиэлектролита. Зависимость логарифма динамической вязкости при 20°C от логарифма концентрации (рис. 2) представляет собой восходящую кривую, начальный участок которой (до концентраций 6 мас.%) хорошо аппроксимируется прямой с тангенсом угла наклона, равным 1, а конечный участок (при концентрациях 8–30 мас.%) – прямой с тангенсом угла наклона, близким к 4. Область кроссовера, т.е. область перехода от режима течения разбавленного раствора со слабо взаимодействующими между собой клубками к режиму течения концентрированных растворов с сильно взаимодействующими клубками, или область формирования ФСЗ, для всех изученных образцов лежит в интервале концентраций от 4 до 12 мас.%.

На рис. 3 приведены зависимости степени водопоглощения от дозы облучения для сшитых гидролизатов. Максимальные величины водопоглощения (до 2–2,5 кг на 1 г сшитого сополимера) достигаются при дозах, близких к начальным дозам гелеобразования, т. е. при 30–35 кГр.

С увеличением дозы наблюдается тенденция снижения водопоглощения, при этом увеличение дозы с 30 до 100 кГр сопровождается уменьшением водопоглощения почти на порядок, что обусловлено, очевидно, снижением свободного объема в сшитом полимере вследствие увеличения плотности поперечных сшивок.

Изменение концентрации раствора при сшивании от 5 до 20 %, в пределах ошибки измерения (10–15 %), практически не сказывается на величине водопоглощения.

Выводы

1. Впервые показано, что эффективность радиационно-химического сшивания гидролизата нитрона Д, нейтрализованного уксусной кислотой, увеличивается при возрастании концентрации облучаемого раствора.
2. Минимальная концентрация раствора, которая позволяет осуществить сшивание, должна быть не ниже концентрации формирования ФСЗ, т. е. не ниже 4 %.
3. Показано, что оптимальная концентрация облучаемого раствора, обеспечивающая получение ПЭГГ с максимальным содержанием полимера и минимальными затратами на облучение, не ниже 20 %.

Литература

1. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 145 с.
2. Круль Л. П. Полимерные материалы на основе водно-солевых растворов сополимеров акриламида с акрилатами аммония и щелочных металлов // Полимерные композиты-2000. Сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. Гомель: ИММС НАНБ, 2000. С. 10–16.
3. Krentsel L. B., Kudryavtsev Y. V., Rebrov A. I. et al. Acidic Hydrolysis of Polyacrylonitrile: Effect of Neighboring Groups // *Macromolecules*. V. 34. 2001. P. 5607–5610.
4. Мартинович В. И., Елинсон И. С., Солдатов В. С. Получение и свойства акрилатных полиэлектролитов и композиций на их основе // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2001. № 4. С. 90–93.

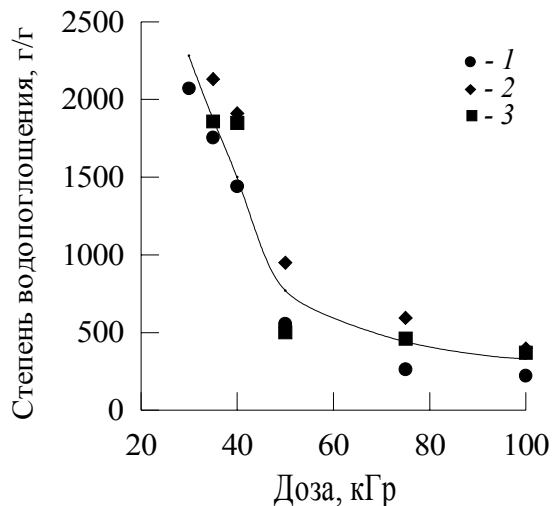


Рис. 3. Зависимость величины степени водопоглощения от поглощенной дозы для раствора гидролизата нитрона с концентрациями, мас. %:

1–20; 2–10; 3–5

5. Круль Л. П., Бражников М. М., Матусевич Ю. И. и др. Особенности технологического процесса получения синтетического водорастворимого полимера из отходов полиакрилонитрильного волокна // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2000. № 2. С. 90–93.

АЗОМЕТИНЫ В СИНТЕЗАХ 3,3-ДИМЕТИЛ-4-НИТРО-5-АРИЛЦИКЛОГЕКСАНОНОВ И 7-НИТРО-6-АРИЛПЕРГИДРО-4-ИНДАНОНОВ

В. Н. Ковганко

Производные циклогексанона типа **1**, имеющие в положении 4 нитрогруппу и в положении 3 арильный заместитель, представляют интерес для синтеза различных карбо- и гетероциклических систем. В последнее время соединения такого типа использованы при получении природного анальгетика эпибатицина и его аналогов **2** [1,2]. Кроме того, они могут служить удобными исходными веществами для синтеза алкалоидов фенантридинового ряда **3** и конформационно жестких трициклических β -арилэтиламинов **4** (схема 1).

Ранее сообщалось о разработке нового подхода к синтезу 3-арил-4-функционально замещенных циклогексанонов [3,4], ключевыми стадиями которого являются региоселективная конденсация азометиннов с соответствующими метилкетонами, дезаминирование полученных β -аминокетонов и внутримолекулярная циклизация образующих-

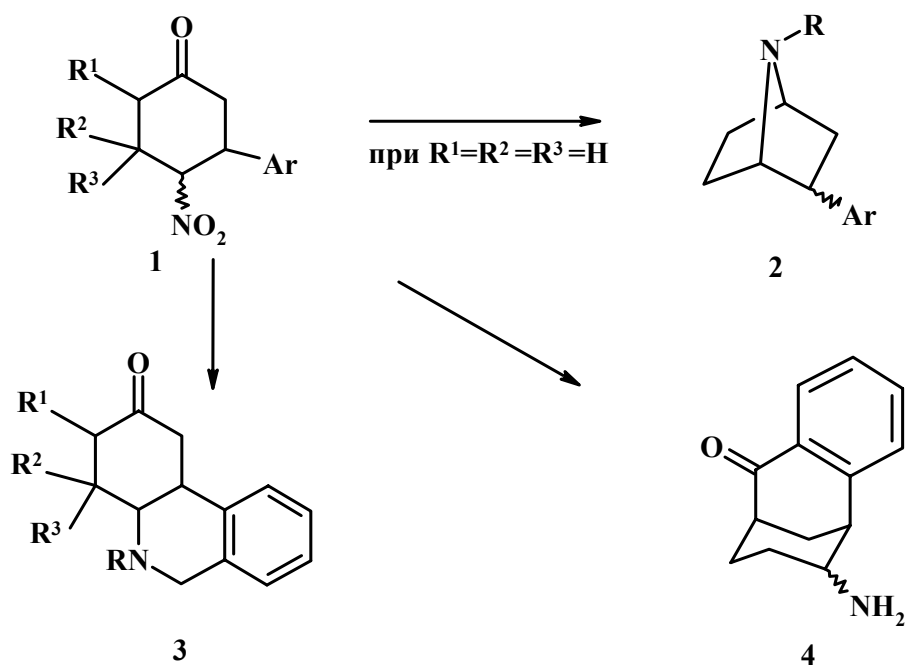


Схема 1