

Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,79 (с, 3H); 8,15, 8,40 (AA'BB', 4H, J = 8,4 Гц, 11,2 с, 1H).

**Хлорангидрид монометилового эфира терефталевой кислоты (III).** В колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещали 12,6 г (0,07 моль) моноэфира (II), 40 мл толуола, 5,7 мл (0,08 моль) хлористого тионила и 0,5 мл ДМФА. Смесь нагревали при 80°C до растворения осадка, а затем кипятили до прекращения выделения хлороводорода. На ротонном испарителе отгоняли примерно 20 мл толуола. Полученный раствор использовали в синтезе ацетофенона (IV).

**ω-(4-Карбоксиметил)бензоиламиноацетофенон (IV).** В трехгорлую колбу помещали 0,5 л воды, 12 г (0,07 моль) солянокислого фенацетиламина и при перемешивании мешалкой Хершберга вносили толуольный раствор хлорангидрида (III) и 100 мл толуола. Затем по каплям в течение часа прибавляли раствор 14 г соды в 190 мл воды. Перемешивали еще 30 мин при 25°C. Избыток соды нейтрализовали 1%-ным раствором соляной кислоты до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Осадок отфильтровали, промыли водой, сушили на воздухе. Получили 14,8 г (78,3%). Т. пл. 168–169°C.

Спектр ПМР ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 3,86 (с, 3H); 4,88 (д, 2H, J = 4,8 Гц); 7,12–8,27 (м, 10H).

**Монометиловый эфир 4-(5-фенилоксазол-2-ил)бензойной кислоты (V).** В коническую колбу на 100 мл помещали 10 г (0,034 моль) бензоиламиноацетофенона (IV) и 50 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы интенсивно перемешивали в течение 2 ч. Полученный раствор выливали при перемешивании на 1 кг льда. Добавляли 300 мл хлороформа и перемешивали до растворения льда, хлороформенный слой отделяли, промывали водой, сушили безводным сульфатом магния. Раствор фильтровали, хлороформ отгоняли на ротонном испарителе. Остаток кристаллизовали из толуола. Получили 9,2 г (V) (98%). Т. пл. 169–170°C [2].

Спектр ПМР ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 3,8 (с, 3H); 7,03–7,78 (м, 6H); 8,05 (с, 4H).

**4-(5-Фенилоксазол-2-ил)бензойная кислота (VI).** В колбу емкостью 3 л, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 11,2 г (0,04 моль) метилового эфира (V) и 240 мл ацетона. К полученной смеси при перемешивании и кипении добавляли раствор 3,3 г гидроксида натрия в 2 л воды. Реакционную смесь кипятили 3 ч, затем добавляли 1 л воды и доводили до кипения. Горячий раствор фильтровали на складчатом фильтре. Реакционную смесь подкисляли до pH 3–4 по универсальному индикатору. Выпавшую кислоту фильтровали через 12 ч. Осадок промывали водой, сушили на воздухе и кристаллизовали из хлороформа. Получили 9,0 г (VI) (80%). Т. пл. 246–248°C [2].

Спектр ПМР ( $\delta$ ,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ): 7,0–7,9 (м, 5H); 8,18, 8,45 (AA'BB', J = 8,6 Гц); 9,97 (с, 1H).

1. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. М., 1984. С. 208.

2. Красовицкий Б. М., Шершуков В. М., Волков В. Л. // ХГС. 1986. № 9. С. 1261.

3. Они же // Там же. С. 1265.

4. Афанасиади Л. Ш., Паценкер Л. Д., Вережубова С. А. и др. // ХГС. 1986. № 9. С. 1267.

5. Органикум: Практикум по органической химии. М., 1979. Т. 2. С. 173.

6. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., 1968. С. 418.

7. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Berlin, 1926. S. 843.

УДК 661.183(088.0)

В.К. ЛИПСКИЙ, А.Э. ТОМСОН, М.И. СОБОЛЬ,  
Т.В. СОКОЛОВА, В.С. ПЕХТЕРЕВА, Т.И. ЛИПСКАЯ

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБИЗАЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТОРФА

The modification of peat particles surfaces by the salts of the higher aliphatic amines of the common formulae  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2\text{Cl}$  ( $n = 8, 12, 14, 18$ ) has been carried out aimed at the attaching them water-repellent properties and oil capacity increasing. By the sorption method the structural Ca-form and ated peat characteristics (the specific surface value, mono-layer capacity, pores volume, distribution of pores by their dimensions) have been

determined. It has been shown, that the n-hexane vapour sorption increases whereas that of water decreases as the modification degree rises.

Загрязнение природной среды нефтью и продуктами ее переработки – одна из сложных и многоплановых проблем охраны окружающей среды. Ни один другой загрязнитель, как бы опасен он ни был, не может сравниться с нефтью по широте распространения, числу источников загрязнения, величине нагрузок на все компоненты природной среды.

В настоящее время не существует универсальных средств удаления нефти с поверхности воды. Одним из перспективных технологических направлений сбора нефти и продуктов ее переработки признается использование нефтепоглощающих материалов, как правило, в сочетании со средствами механической очистки.

В удалении нефтяных загрязнений с водной поверхности все большее значение приобретает использование природных сорбентов, в частности торфа и продуктов его модификации. Для быстрой очистки поверхности воды от нефти были проведены исследования по оценке эффективности использования различных образцов торфа. Испытывались образцы верхового и низинного типов торфа различной (от 5 до 40%) степени разложения, высушенные до влажности 7–8%. Эксперименты на нефтеемкость проводились следующим образом: на поверхность воды в химическом стакане наносилось известное количество (0,5–1,0 г) нефти или отработанного автотракторного масла. Нанесенная нефть на водной поверхности перемешивалась со все возрастающим количеством сорбента до полного ее сбора. Насыщенный нефтью сорбент собирался специальной сеткой, высушивался при 60°C и взвешивался. Величина нефтеемкости ( $H$ ) рассчитывалась по формуле:

$$H = \frac{P_k - P_n}{P_n}$$

где  $P_k$  – вес насыщенного нефтью сорбента, г;  $P_n$  – вес исходного сорбента, г.

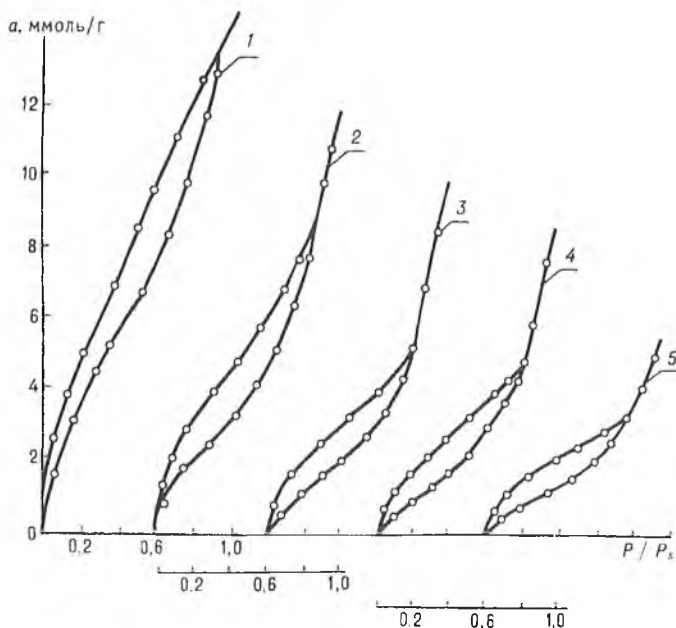


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды катионзамещенными образцами пушицевого торфа ( $a \sim 1,80$  мг-экв/г): 1 –  $\text{Ca}^{2+}$ ; 2 –  $\text{CaH}_2\text{NH}_2$ ; 3 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ; 4 –  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ; 5 –  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ .

Результаты определения нефтеемкости исследуемых образцов, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что торфяные сорбенты достаточно хорошо очищают поверхность воды. По нефтеемкости исследуемые материалы сопоставимы или даже превосходят другие используемые для этих целей сорбенты. Нефтеемкость образцов торфа верхового типа (пушицевый, фускум)

низкой степени разложения (5–20%) выше, чем у образцов торфа низинного типа (осоковый). С учетом полученных результатов исследования по модификации поверхности торфяных частиц с целью придания им гидрофобных свойств и увеличения нефтеемкости проводились на образцах пушицевого торфа.

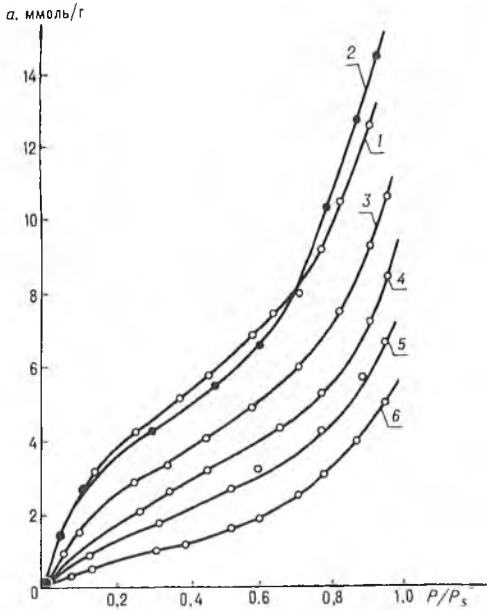


Рис.2. Изотермы сорбции паров Са-формой (1) и  $C_{18}H_{37}NH_3^+$ -формой пушицевого торфа с различным содержанием органического катиона: 2 – 0,24 мг-экв/г; 3 – 0,48; 4 – 1,03; 5 – 1,60; 6 – 1,85 мг-экв/г

э-кв/г) и образцы  $C_{18}H_{37}NH_3$ -формы торфа с различным содержанием иона: 0,24; 0,48; 1,03; 1,60; 1,85 мг-экв/г.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал указывает на то, что одним из эффективных методов гидрофобизации является замена минеральных подвижных ионов на органические [1]. Внедряя ионы различной химической природы, можно целенаправленно изменять лиофильность материалов и систем, полученных на их основе. Исходя из этого, в качестве реагентов-модификаторов нами выбраны соли высших алифатических аминов с общей формулой  $C_nH_{2n+1}NH_3Cl$  ( $n = 8, 12, 14, 18$ ). Соответствующие органопроизводные формы торфа были получены в результате взаимодействия Са-формы пушицевого торфа (влажность ~64%) с водными растворами алкиламмониевых солей. Органозамещенные образцы промывались дистиллированной водой, водноспиртовым раствором (1:1), после чего просушивались при 80°C. Для исследования использовались образцы с одинаковым содержанием органических ионов в фазе сорбента (~1,9 мг-

Таблица 1

Удерживающая способность образцов торфа по сырой нефти и нефтемаслопродуктам

Вид торфа	Степень разложения	Нефтеемкость, г/г	
		по сырой нефти	по отработанному маслу
Пушицевый	20	3,18	8,15
—"	40	1,44	5,17
Осоковый	15–20	2,97	6,65
—"	35	1,09	5,48
Фускум	15–20	3,18	9,05
Пушицево-сфагновый	20	2,47	8,45
—"	30	1,78	5,65

Оценка эффективности поглощения нефтепродуктов гидрофобизированным солянокислым октадециламином пушицевого торфа по сравнению с естественным проводилась по следующей методике. Навеска сорбента (~1 г) контактировалась с 25 см<sup>3</sup> устойчивой водно-нефтяной эмульсии, смесь взбалтывалась в течение 3–10 мин, затем сорбент отделялся от жидкой фазы и в последней определялось остаточное содержание нефти и рассчитывалась ее степень извлечения.

Как показали опыты, пушицевый торф, модифицированный длинноцепочечным амином, обладает значительно более высокой сорбционной активностью, чем естественный торф. Так, остаточное содержание нефти в случае использования естественного пушицевого торфа составило 0,51 г/л, степень извлечения — 61%, применение в качестве сорбента торфа, модифицированного солянокислым октадециламином, повышает степень извлечения нефти из эмульсии в 1,6 раза, остаточное содержание нефти составляет 0,024 г/л.

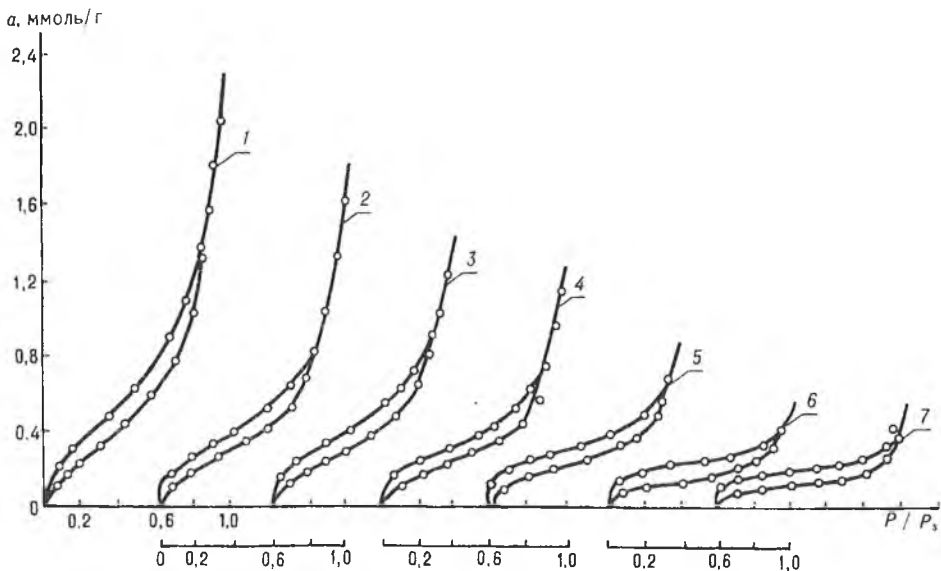


Рис.3. Изотермы сорбции паров н-гексана катионзамещенными образцами пушицевого торфа ( $a \sim 1,80$  мг-экв/г): 1— $C_{18}H_{37}NH_3^+$ ; 2— $C_{16}H_{33}NH_3^+$ ; 3— $C_{14}H_{29}NH_3^+$ ; 4— $C_8H_{17}NH_3^+$ ; 5— $C_6H_{13}NH_3^+$ ; 6— $C_4H_9NH_3^+$ ; 7— $Ca^{2+}$

С целью выяснения влияния введения в структуру торфа органических соединений, обладающих длинноцепочечными углеводородными радикалами, проведено исследование структуры образцов пушицевого торфа, модифицированного соединениями алкиламмониевого ряда сорбционными методами.

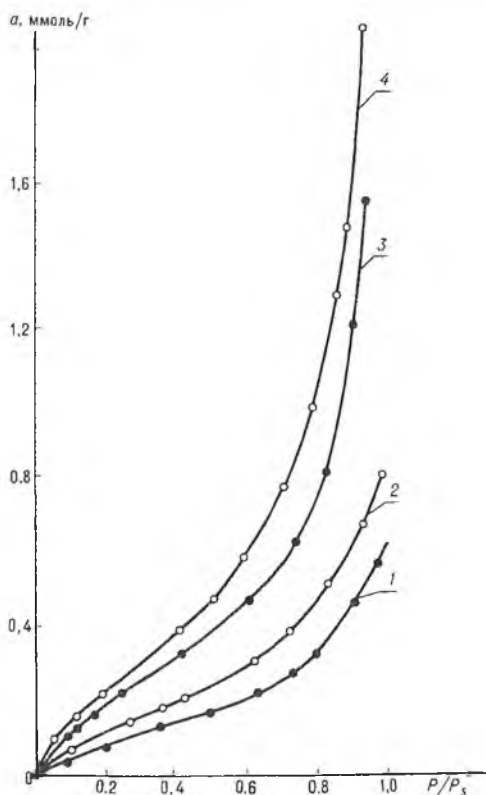


Рис.4. Изотермы сорбции паров н-гексана  $C_{18}H_{37}NH_3^+$ -формой пушицевого торфа с различным содержанием органического катиона: 1— 0,48 мг-экв/г; 2— 1,03; 3— 1,60; 4— 1,85 мг-экв/г

Методика определения структурных характеристик сводилась к следующему: навеска 50–60 мг абсолютно сухого вещества (фр. 0,5–1,0 мм) помещалась в кварцевые чашечки, которые на калиброванных кварцевых пружинах подвешивались в реакционных трубках вакуумной установки. Образцы откачивались в течение 8–10 ч до давления 0,00133 Па. Поглощение адсорбата исследуемыми материалами оценивалось по измерению растяжения пружины с помощью катетометра КМ-8. Измерения проводились при  $t = 25 \pm 1^\circ C$ . Давление паров адсорбата (воды и н-гексана) задавалось с помощью дозировочной ампулы и отсекающего крана. Измерение упругости паров производилось с помощью U-образного ртутного манометра.

На основании проведенных измерений по известным методикам [2,3] рассчитывалась величина удельной поверхности. Величина емкости монослоя определялась с помощью графической формы уравнения ВЭТ [3].

Определение объема пор и оценка распределения их по размерам производилась на основании уравнения Томсона–Кельвина [2].

Результаты исследования сорбции паров воды и н-гексана на органо замещенных образцах торфа приведены на рис.1–4 и в табл.2. Как видно из рис.1,2, табл.2, сорбция молекул воды органо замещенными образцами торфа резко уменьшается во всем диапазоне  $p/p_s$ , по сравнению с Са-формой. Такое изменение величины сорбции при малых  $p/p_s$  можно объяснить потерей специфичности взаимодействия, блокировкой соседних сорбционных центров, а также стерическими затруднениями, создаваемыми длинноцепочечными органическими катионами при внедрении молекул воды в микропоры. Наблюдаемые различия в области средних и больших  $p/p_s$  обусловлены, на наш взгляд, тем, что молекулы воды, сорбируясь на отдельных, мозаично расположенных гидрофильных участках внутренней и внешней поверхности, не в состоянии создать заметного осмотического давления, способного раздвинуть цепи макромолекулы и увеличить тем самым долю активной сорбирующей поверхности. Одной из причин, приводящей к заметной убыли количества сорбированной воды в области  $p/p_s \rightarrow 1$  для образцов, насыщенных длинноцепочечными катионами, может быть отсутствие капиллярной конденсации в части пор из-за плохой смачиваемости их стенок, вызванной значительной гидрофобизацией поверхности.

Таблица 2

Структурносорбционная характеристика органо замещенных форм  
пушицевого торфа по отношению к парам воды  
( $\omega_0 = 10,6A$ ) и н-гексана ( $\omega_0 = 51,5A$ )

Наименование образца	Содержание обменного катиона. мг-экв/г	$a_n$ , ммоль/г		$S_{эф}$ , М <sup>2</sup> /г		$a_s$ , ммоль/г		$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	
		по н-гексану	по воде	по н-гексану	по воде	по н-гексану	по воде	по н-гексану	по воде
Са-форма	1,85	0,05	4,12	13,96	262,72	0,48	14,90	0,06	0,27
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> -форма	1,70	0,05	—	14,26	—	0,55	—	0,07	—
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NH <sub>3</sub> -форма	1,65	0,13	—	40,32	—	0,87	—	0,13	—
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> NH <sub>3</sub> -форма	1,68	0,17	2,27	53,73	140,85	1,22	12,00	0,16	0,22
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>3</sub> -форма	1,80	0,21	1,51	65,14	96,40	1,43	9,40	0,19	0,17
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NH <sub>3</sub> -форма	1,79	0,25	1,22	77,55	77,89	1,98	8,50	0,26	0,15
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> NH <sub>3</sub> -форма	1,85	0,31	1,02	94,76	65,12	2,38	6,00	0,31	0,11
—	1,60	0,26	1,56	81,26	99,50	2,23	7,60	0,29	0,14
—	1,03	0,14	2,19	41,74	140,01	0,96	9,60	0,13	0,17
—	0,48	0,11	2,89	34,07	184,52	0,62	11,50	0,08	0,21
—	0,24	—	3,96	—	252,82	—	15,90	—	0,29

Из данных рис.3,4 и табл.2 следует, что сорбция паров н-гексана растет по мере увеличения степени модифицирования. Увеличению сорбционной способности органо торфа по отношению к н-гексану способствует "раскрытие" внутриассоциатного пространства и участие большей доли внутренней поверхности в сорбционном взаимодействии, а также частично вероятный эффект повышения сорбционного потенциала в образованных пространствах, размеры которых сравнимы с размерами сорбируемых молекул. Кроме этого, молекулы н-гексана, "сольватируя" липофильную часть органических ионов, как бы "растворяясь" среди них, оказываются способными проникать в те ячейки внутриассоциатного пространства, которые ранее были блокированы и недоступны для влаги. С увеличением заполнения поверхности молекулами сорбата создается достаточно высокое осмотическое давление, способствующее раздвижению сегментов структуры и дальнейшему проникновению молекул н-гексана в более мелкие и тонкие поры. Логично предположить, что этот процесс должен усилиться с ростом размера липофильной части органического модификатора и содержанием иона в фазе торфа, что и наблюдается на практике.

Структура пор и распределение их по радиусам также претерпевают некоторые изменения. Размеры пор сдвигаются в область 20–40 Å, а их объем увеличивается с ростом длины цепи иона-модификатора. Несмотря на это, структурный тип сорбента не изменяется, как естественный (Са-форма), так и модифицированный торф относится к сорбентам со смешанной структурой пор.

Таким образом, проведенные исследования показали, что замена минеральных подвижных ионов в торфе на органические, в данном случае алкил-аммониевые ионы, существенным образом сказывается на структурно-сорбционных свойствах торфа, которые в зависимости от размера органического иона можно изменять в достаточно широких пределах.

1. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев, 1975.
2. Колтикин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. Л., 1972.
3. Комаров В. С. Адсорбенты и их свойства. Мн., 1977.

УДК 678.54:541.6

В. М. СИДЕРКО, Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ

### МОДИФИКАЦИЯ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

The solution properties of graft copolymers of cellulose and buthyl metacrylate in the mixtures dimethyl sulfoxide — paraform and dimethyl acetamide — lithium chloride have been studied. The cellulose copolymers are shown to have a better thermal stability than that of cellulose.

Прививочная полимеризация является одним из методов получения материалов, удачно сочетающих ценные свойства целлюлозы и синтетических полимеров [1]. В настоящей статье представлены данные по синтезу и физико-химическим свойствам привитых сополимеров гидратцеллюлозы (ГЦ) с бутил-метакрилатом (БМА).

ГЦ использовали в виде волокна (степень полимеризации 420). Мономер перед применением перегоняли с отбором фракции, кипящей при 60°C, и давлении  $8,25 \times 10^{-2}$  Па. Все растворители перед использованием подвергали очистке по известным методикам. Прививочную полимеризацию проводили в эмульсии в водно-органической среде вода-метилэтилкетон (МЭК) и в растворе (растворитель — смесь диметилсульфоксид-параформ). Гомополимер экстрагировали кипящим этилацетатом [2]. Привитые цепи выделяли по методике [3]. Молекулярную массу привитого полибутилметакрилата (ПБМА) определяли вискозиметрическим методом (МЭК, 23°C) и рассчитывали по формуле:  $[\eta] = 1,56 \times 10^{-4} \times M^{0,81}$  [4]. Снятие кривых термогравиметрического анализа (ТГА) проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи в интервале температур 40–500°C в среде воздуха при скорости нагрева 5 град/мин и скорости движения ленты 2 мм/мин.

Условия синтеза и характеристика привитых сополимеров (масса волокна 20 г, объемное соотношение вода:МЭК = 5:1, температура 80°C, время реакции 6 ч) приведены в таблице.

Как видно из таблицы, сополимеры, синтезированные в гетерогенных условиях, имеют небольшую частоту прививки. Это характерно и для других сополимеров целлюлозы [5], полученных в аналогичных условиях. Их отличает и большая степень неоднородности по химическому составу [6]. Сополимер, синтезированный в указанных гомогенных условиях, характеризуется несколько более высокой частотой прививки.

Были изучены гидродинамические свойства разбавленных растворов синтезированных полимеров в смесях диметилсульфоксид (ДМСО) — параформ и диметилацетамид (ДМАА) — хлорид лития, поскольку растворение целлюлозы в этих смесях не сопровождается ее деструкцией [7]. На рис. 1 приведена зависимость значения характеристической вязкости от состава сополимера.

Из рис. 1 видно, что значение характеристической вязкости выше в смешанном растворителе ДМСО-параформ. При увеличении содержания звеньев