

трет-Бутиламид-2-ацетокси-*n*-бромминдальной кислоты (XX) получали аналогично предыдущей методике из *n*-бромбензальдегида (^{18}O и ^{16}O), уксусной кислоты и *трет*-бутилизонитрила (см. табл. 1). Спектр ПМР (δ , м. д.): 1,23 (с., 9H); 2,05 (с., 3 H); 5,67 (с., 1 H); 5,85 (уш. с., 1 H); 7,17, 7,39 (ABA'B', $J=8,4$ Гц, 4 H).

эритро-2,3-Диокси-2-метилмасляная кислота (XIX). К эфирному раствору 0,0004 моль алюмогидрида лития добавляли эфирный раствор 0,005 моль эпоксиамида (VI или VII) при температуре 0—5 °С в течение 2 ч. Реакционную смесь разлагали 1 мл воды, осадок фильтровали и промывали эфиром. Фильтрат упарили. Бесцветное масло растворяли в 50 мл 1 н раствора гидроксида натрия и раствор кипятили с обратным холодильником 4 ч. Реакционную смесь упарили в вакууме. Остаток подкислили 10 %-й соляной кислотой, экстрагировали хлористым метиленом, сушили (Na_2SO_4). Растворитель отгоняли, остаток кристаллизовали из смеси ацетон-бензол (1:1). Выход 68—72 %, $T_{\text{пл}}$ 110—111 °С [3]. Спектр ПМР (δ , м. д.) в $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$; 1,07 (д., $J=6,0$ Гц, 3 H); 1,30 (с., 3 H); 3,77 (к., $J=6,0$ Гц, 1 H); 5,60 (уш. с., 3 H).

Список литературы

1. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Пташников Ю. Л. // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24, № 8. С. 719.
2. Passerini M. // Gazz. chim. ital. 1931. V. 61. P. 964.
3. Robins D. G., Gicrout P. H. // Journ. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 1334.
4. Dewar M. J. S., Thiel W. // Ibid. 1977. V. 99. № 15. P. 4905.
5. Арбузов Б. А., Донскова А. И., Вульфсон С. Г., Камалютдинова А. М., Бубель О. Н., Верещагин А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. Т. 4. С. 829.
6. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. P. // Journ. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
7. Seeman J. I. // Chem. Rev. 1983. V. 83. P. 83.
8. Ugi I. // Angew. Chem. 1962. V. 74. № 1. P. 10.
9. Saegusa J., Fujii H. // Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 3195.
10. Baker R. H., Stanonis D. // Journ. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 699.
11. Пташников Ю. Л., Бубель О. Н. // IX Всесоюз. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов: Тез. докл. Горький, 1990. С. 34.
12. Илиел Э., Аллинжер Н., Энжлал С., Моррисон Г. // Конформационный анализ. М., 1969. С. 34.
13. Antwerp C. L. // Journ. Chem. Educ. 1973. V. 50. P. 639.
14. Тищенко И. Г. Жидкофазное окисление непредельных органических соединений. М., 1961. С. 73.
15. Тищенко И. Г., Ахрем А. А., Назаров И. Н. // ЖОХ. 1959. Т. 29. № 8. С. 809.
16. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. М., 1962. С. 141.
17. House H. O., Ro R. S. // Journ. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 10. P. 2488.
18. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ. М., 1984. С. 72.
19. Organic Chemistry. New York; London, 1971. V. 20. P. 56.
20. Мэррей А., Уильямс Д. Л. Синтез органических соединений с изотопами галогенов, азота, кислорода, фосфора, серы. М., 1962. С. 94.

УДК 677.862.25

В. М. СИДЕРКО, Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Одним из методов модификации целлюлозы является привитая сополимеризация ее с различными мономерами [1]. В данной работе изучены физико-химические свойства растворов и пленок из привитых сополимеров целлюлозы с бутилметакрилатом.

Прививку бутилметакрилата к вискозному волокну проводили в водно-органической среде по радикальному механизму. Гомополимер отмы-

Таблица 1

Условия синтеза и характеристика привитых сополимеров целлюлозы с бутилметакрилатом

№ п/п	[ПСА], ммоль/л	Степень прививки ПБМА, масс. %	Масс. % ПБМА в сополимере	Молекулярная масса привитых цепей, $\times 10^{-4}$	Частота прививки, $\times 10$
1*	2,7	4,5	4,3	—	—
2*	3,6	41,5	29,3	14,4	1,3
3**	7,2	61,4	38	9,6	2,9
4	0,9	9,8	8,9	6,1	0,7
5	3,6	30,5	23,4	4,1	3,4
6	7,2	28,7	23,3	3,2	4,8
7*	5,4	35	25,9	4,3	3,7
8*	7,2	64,5	39,2	4,0	7,3

Примечания: масса вязкого волокна 20 г, модуль ванны 30, объемное соотношение вода : органический растворитель = 25 : 4. Температура 80 °С. Время реакции 6 ч [БМА] = 0,2 моль/л. В опытах, отмеченных звездочкой, органическим растворителем служил МЭК, в остальных — ацетон. В опыте 1 соотношение вода : МЭК = 1 : 1, инициатор — пероксид бензоила. В опыте 3** реакцию проводили в отсутствие алкамона ОС-2.

вали этилацетатом [2]. Привитые цепи ПБМА выделяли разрушением целлюлозной части образца 72 %-м раствором серной кислоты [3]. Молекулярную массу ПБМА определяли вискозиметрически (растворитель — метилэтилкетон, температура 23 °С) [4]; 10 %-е растворы сополимеров готовили в смешанном растворителе ДМФА — оксиды титана (IV) в объемном соотношении 5 : 1. Реологические свойства растворов изучали на реовискозиметре «Реотест-2». Формование пленок осуществляли сухо-мокрым методом с использованием подложки полированного стекла. Осадителем служила вода. Проницаемость пленки во влажном состоянии определяли по воде при 20 °С и давлении 0,1 МПа.

В табл. 1 приведены данные по синтезу и характеристике привитых сополимеров целлюлозы с БМА. Как видим, увеличение концентрации инициатора при сохранении прочих равных условий приводит к повышению содержания ПБМА в сополимере, частоты прививки и к снижению длины привитых цепей, т. е. наблюдаются обычные для радикальной полимеризации закономерности. При варьировании условий реакции были получены сополимеры с содержанием ПБМА от 4,3 до 39,2 масс. % и различными молекулярной массой привитых цепей и частотой прививки.

Известно [5], что структура полимерного материала закладывается в растворе и оказывает существенное влияние на свойства сформованного из него изделия. Были изучены реологические свойства растворов указанных сополимеров, кривые течения которых представлены на рис. 1.

Для растворов сополимеров характерна меньшая вязкость по сравнению с раствором целлюлозы. Растворы сополимеров со степенью прививки 9,8 и 35 масс. % в изученном интервале напряжений ведут себя как ньютоновские жидкости, а остальные растворы проявляют аномальную вязкость [6].

Не отмечено четкой зависимости между реологическими свойствами растворов сополимеров и степенью прививки. Это связано с тем, что структура раствора обусловлена не только общим содержанием привитого ПБМА, но также молекулярной массой привитых цепей и частотой

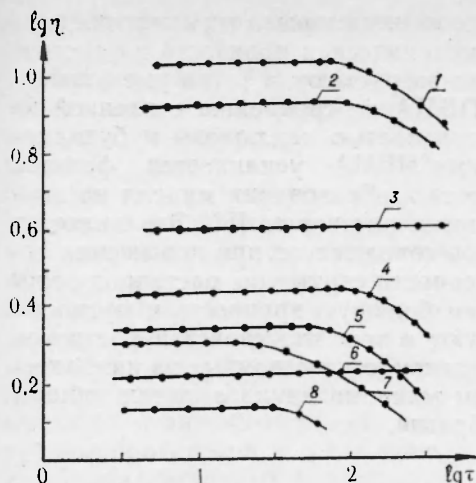


Рис. 1. Кривые течения 10 %-х растворов целлюлозы (1) и ее привитых сополимеров с бутилметакрилатом со степенью прививки 4,5 (2), 9,8 (3), 41,5 (4), 28,7 (5), 35 (6), 64,5 (7) и 61,4 масс. % (8) при температуре 293 К

прививки [7]. При близком содержании ПБМА в сополимерах вязкость раствора выше у образца с большей частотой прививки (см. рис. 1, кривые 7 и 8). Увеличение молекулярной массы привитых цепей приводит к возрастанию вязкости раствора (кривая 4).

Для растворов сополимеров со степенью прививки 4,5 и 41,5 масс. % характерны большие значения критического напряжения, вызывающего разрушение структуры раствора, по сравнению с раствором целлюлозы. У растворов остальных сополимеров его значение ниже, чем у раствора целлюлозы.

В табл. 2 представлены значения проницаемости по воде и среднего радиуса пор мембран из целлюлозы и ее привитых сополимеров.

Пленки из целлюлозы и ее сополимеров с содержанием ПБМА 4,3; 8,9 и 39,2 масс. % являются плотными и при давлении 0,1 МПа не пропускают воду. Максимальное значение проницаемости и среднего радиуса пор характерно для пленки сополимера с содержанием ПБМА 22,3 масс. %. Эти показатели у пленок снижаются при дальнейшем увеличении количества привитого ПБМА в сополимере. Исключение составило мембраны из сополимера с содержанием ПБМА 29,2 масс. %.

Наблюдается некоторая корреляция между свойствами растворов и пленок, сформированных из них. Пленки, отлитые из растворов с вязкостью более 2,5 Па·с (кривые 1—4), обладают плотной упаковкой макромолекул и не проницаемы для воды. Для образца сополимера с содержанием 29,3 масс. % наблюдается самая большая степень полимеризации привитых цепей. Это, вероятно, обуславливает большее перекрывание, переплетение боковых цепей в растворе и уплотнение пленки. Аналогичное явление было отмечено для сополимеров целлюлозы с метилметакрилатом [7].

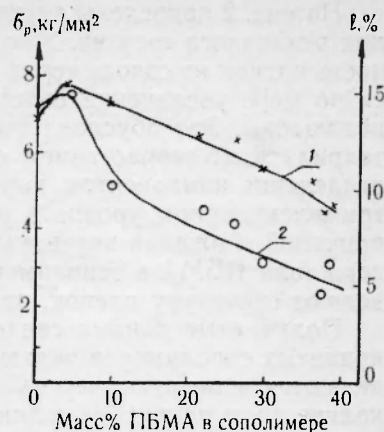


Рис. 2. Значения разрывных удлинений (1) и напряжений (2) для пленок привитых сополимеров ЦЛ — ПБМА различного состава

Таблица 2

Значения проницаемости и среднего размера пор пленок из целлюлозы и ее привитых сополимеров

Содержание ПБМА в сополимере, масс. %	Проницаемость Q , л/(м ² ·ч)	\bar{R} , нм
0	0	0
4,3	0	0
8,9	0	0
22,3	32	42,3
25,9	8	6,4
29,3	0	0
38	11	7,6
39,2	5	5,1

На рис. 2 приведены значения напряжения разрыва и удлинения пленок различного состава. Как видим, механическая прочность и эластичность пленок из сополимеров несколько возрастают, а затем уменьшаются по мере увеличения содержания ПБМА по сравнению с пленкой из целлюлозы. Это обусловлено несовместимостью целлюлозы и бутилметакрилата. С возрастанием содержания ПБМА усиливается фазовое разделение компонентов, выражающееся в образовании мицелл на внутримолекулярном уровне в разбавленных растворах [5]. Это является причиной снижения вязкости растворов сополимеров при повышении содержания ПБМА в сополимере. Особенности структуры растворов определяют структуру пленок, придавая им большую хрупкость и мутность.

Полученные данные свидетельствуют о том, что свойства растворов привитых сополимеров целлюлозы и пленок, сформованных из них, определяются в первую очередь строением макромолекул, а затем общим количеством привитого полимера в образце.

Список литературы

1. Роговин З. А. Новое в производстве химических волокон. М., 1978. С. 5.
2. Энциклопедия полимеров. М., 1974. Т. 3. С. 180.
3. Мовсун-заде А. А., Горяинова Е. С., Лившиц Р. М., Роговин З. А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 7. С. 1340.
4. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П. и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-вещного распределения. М.; Л., 1964. С. 177.
5. Баттерд Г., Трегер Д. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л., 1970. С. 131.
6. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., 1978. С. 391.
7. Бильдюкевич Т. Д., Сидерко В. М., Судник Л. А., Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. Н. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1989. № 2. С. 23.

УДК 541.661.183:546.57

И. Ф. ЗИМИНА, Н. В. ШУТЬ

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ АНИОНИТОМ АВ-17×4 В ФОСФАТНОЙ И ФЕРРИЦИАНИДНОЙ ФОРМАХ

В последние годы получены новые сорбенты, которые с успехом могут применяться для избирательного извлечения ионов драгоценных металлов из многокомпонентных смесей [1, 2]. Однако синтез таких сорбентов трудоемок и связан с затратой дорогостоящих реагентов. Нами использован стандартный ионообменник, содержащий противоионы, образующие с ионом серебра менее растворимые соединения, чем с ионами металлов, сопутствующих серебру: Pb^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} . Ранее [3] была показана возможность избирательного извлечения ионов серебра из водных растворов нитратов с помощью ионита в феррицианидной форме. Недостатком этого способа является снижение сорбционной емкости ионита за счет нежелательного побочного процесса — обмена анионов NO_3^- во внешнем растворе на противоион в фазе ионита. Новым в данной работе является добавка органического растворителя в систему, которая при определенных условиях может подавить анионный обмен и увеличить эффективность извлечения ионов металлов [4], а также исследование пригодности фосфатной формы ионита для избирательного извлечения ионов серебра из водно-органических растворов. Для выявления оптимальных условий этого процесса широко варьировался состав водно-органического растворителя: вода — этанол, *n*-пропанол, ацетон, диоксан при различном соотношении компонентов.