

реакционную смесь нейтрализуют уксусной кислотой, упаривают, остаток растворяют в диэтиловом эфире и промывают водой. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия, упаривают, остаток растворяют в 20 мл изопропилового спирта и добавляют 0,02 моль изопропилата натрия. Реакционную смесь выдерживают 5 ч и обрабатывают обычным образом. Лактон VI кристаллизуют из изопропилового спирта. Спектр ПМР: δ 1,66 (с, 8-CH₃); 2,00 (с, OH); 2, 10 (дт, 13,5 Гц, 4,0 Гц, 4,0 Гц, 1'-H); 2,13 (д, 10,5 Гц, 7-H_a); 2,58 (ддд, 13,2 Гц, 10,5 Гц, 1,8 Гц, 4-H_a); 2,65 (ддд, 13,5 Гц, 9,0 Гц, 5,0 Гц, 1'-H); 2,82 (дд, 13,2 Гц, 3,5 Гц, 4-H_c); 3,25 (дд, 10,5 Гц, 3,5 Гц, 5-H_a); 3,36 (ддд, 10,5 Гц, 5,0 Гц, 4,0 Гц, 2'-H); 3,45 (д, 10,5 Гц, 7-H_c); 3,58 (ддд, 10,5 Гц, 9,0 Гц, 4,0 Гц, 2'-H); 5,65 (д, 1,8 Гц, 3-H); 7,23 — 7,38 (м, 5 H_{аром}) м. д.

3а, 4, 6, 7, IIb, 12-Гексагидро-3а-метил-1-Х-2-оксобензо[а]фуоро[2, 3-г]хинолизин (VII, VIII); 1г лактона V, VI выдерживают в 3 мл 96 %-ной серной кислоты при 110—115 °С в течение 7 ч. Реакционную смесь разбавляют 30 мл воды и выдерживают еще 1 ч при той же температуре. Раствор охлаждают, нейтрализуют содой и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сульфатом натрия и упаривают. Хинолизидины VII, VIII отделяют от соединений V, VI хроматографически (выход в расчете на израсходованное исходное вещество соответственно 35 и 25 %). Спектр ПМР VII: δ 1,67 (с, 3а-CH₃); 2,36 (д, 10,8 Гц, 4-H_a); 2,38 (дд, 13,2 Гц, 10,8 Гц, 12-H_a); 2,67 (дт, 11,4 Гц, 11,4 Гц, 3,2 Гц, 6-H_a); 2,73 (ддд, 15,5 Гц, 3,2 Гц, 1,5 Гц, 7-H_c); 3,00 (ддд, 11,4 Гц, 5,0 Гц, 1,5 Гц, 6-H_c); 3,18 (ддд, 15,5 Гц, 11,4 Гц, 5,0 Гц, 7-H_a); 3,29 (д, 10,8 Гц, 4-H_c); 3,34 (дд, 10,8 Гц, 3,5 Гц, IIb-H_a); 3,50 (дд, 13,2 Гц, 3,5 Гц, 12-H_c); 7,14—7,28 (м, 4 H_{аром}) м. д. Спектр ПМР VIII: δ 1,62 (с, 3а-CH₃); 2,33 (д, 10,5 Гц, 4-H_a); 2,43 (ддд, 12,6 Гц, 10,5 Гц, 1,8 Гц, 12-H_a); 2,64 (дт, 11,5 Гц, 11,5 Гц, 3,0 Гц, 6-H_a); 2,72 (ддд, 16,2 Гц, 3,0 Гц, 1,5 Гц, 7-H_c); 2,98 (ддд, 11,5 Гц, 5,5 Гц, 1,5 Гц, 6-H_c); 3,17 (ддд, 16,2 Гц, 11,5 Гц, 5,5 Гц, 7-H_a); 3,27 (д, 10,5 Гц, 4-H_c); 3,30 (дд, 10,5 Гц, 3,0 Гц, IIb-H_a); 3,36 (дд, 12,6 Гц, 3,0 Гц, 12-H_c); 5,80 (д, 1,8 Гц, 1-H); 7,09—7,24 (м, 4 H_{аром}) м. д.

Список литературы

1. Пшеничный Г. В., Машенков В. А., Станишевский Л. С. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1987. № 1. С. 66.
2. Керн Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. М., 1981. Т. 1. С. 183.
3. Bohlmann F. // Chem. Ber. 1958. Bd. 91. № 10. S. 2157.
4. Пшеничный Г. В., Машенков В. А., Станишевский Л. С. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1985. № 3. С. 17.

УДК 677.862.25:661.728.8

Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ, В. М. СИДЕРКО,
Л. А. СУДНИК, Д. Д. ГРИНШПАН, Ф. Н. КАПУЦКИН

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НИХ

Для стабилизации смесей полимеров, в частности целлюлозы и ее производных с синтетическими полимерами, используют соответствующие привитые сополимеры. Причем на скорость расслаивания смесей воздействуют и состав привитого сополимера, и молекулярная масса его боковых цепей [1]. В данной работе изучено влияние степени прививки (СП_р) и молекулярной массы (ММ) привитых цепей на свойства растворов и пленок сополимеров целлюлозы с полиметилметакрилатом (ПММА) с целью определения возможности их дальнейшего использования в качестве стабилизирующих добавок к смесям полимеров.

Условия синтеза и характеристика
привитых сополимеров

Номер пп.	ММА, моль/л	Инициатор, ммоль/л	Степень прививки, масс. %	Молекуляр- ная масса привитого ПММА $\cdot 10^{-6}$
Инициатор — персульфат калия				
1	0,94	2,2	147	8,7
2	0,94	2,2	161	12,1
3	0,94	2,2	98	8,2
4	0,94	2,2	184	5,8
5	0,94	2,2	157	2,9
Инициатор — персульфат аммония				
6	0,47	23,7	32	2,4
7	0,47	11,8	58	4,1
8	0,7	2,2	87	5,6
9	0,7	2,8	84	4,4
10	0,7	3,5	84	3,5
11	0,7	4,4	66	2,2

Примечания: Образцы синтезированы в присутствии метанола (2), ацетона (3), диоксана (4) и ДМФА (5), остальные — из водной эмульсии мономера. Масса вискозного волокна 5 г; модуль ванны 40; время реакции 4 ч; температура 60 °С; соотношение вода: органический растворитель 80:20 (об. %).

Исходным целлюлозным материалом служило вискозное волокно со степенью полимеризации 350. Привитую сополимеризацию проводили в присутствии персульфата аммония или персульфата калия. Мономер и растворители подвергали очистке по известным методикам [2—3]. Гомополимер отмывали ацетоном, а затем смесью ацетона с толуолом в объемном отношении 1 : 1. Привитые цепи выделяли по методике [4]. Молекулярную массу ПММА определяли вискозиметрически (растворитель — толуол, температура 30 °С) [5].

Растворы привитых сополимеров целлюлозы с ПММА готовили в смеси диметилформамид (ДМФА) — оксид азота (IV). Поскольку привитые сополимеры обладают меньшей растворимостью, чем соответствующие гомополимеры [6], максимальная концентрация растворов ряда образцов в смеси ДМФА—N₂O₄ не превышала 3,5 %. Растворы с такой концентрацией и применяли для дальнейшего изучения. Реологические исследования проводили на реовискозиметре Реотест-2 и вискозиметре Гепплера типа ВН-2.

Из приготовленных растворов методом сухо-мокрого формования (осадитель — вода) получали пленки. Водопроницаемость пленок определяли при давлении 0,05 МПа и температуре 20 °С на мембранном фильтре ФМ02-200. Средний радиус пор рассчитывали по уравнению Пуазейля [7].

Нами были подобраны условия и получены привитые сополимеры с практически одинаковыми значениями степени прививки, но разными ММ привитых цепей, а также сополимеры с близкими ММ боковых цепей, но отличающиеся количественным содержанием привитого ПММА. Степень прививки сополимеров, как видно из данных табл. 1, зависит не только от вида и концентрации инициатора, но и типа используемого

Таблица 2

Вязкость и термодинамические параметры активации вязкого течения растворов привитых сополимеров Ц/ПММА

Номер пп.	СП _р , %	ММ·10 ⁻⁶	η , Па·с	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	$T\Delta S$, кДж/моль
1	32	2,4	0,08	16,3	15,1	-1,2
2	58	4,1	0,19	18,2	17,2	-1,0
3	66	2,2	0,27	19,2	16,8	-2,4
4	84	3,5	0,36	19,9	14,8	-5,1
5	84	4,4	0,52	20,8	15,3	-5,5
6	98	8,2	0,97	22,3	22,1	-0,2
7	147	8,7	0,92	22,2	23,0	0,8
8	157	2,9	0,42	22,2	16,7	-5,5
9	161	12,1	1,02	22,4	18,6	-3,8
10	184	5,8	1,00	22,4	28,6	6,2

органического растворителя. В ряду дioxсан>метанол>ДМФА>вода>ацетон СП_р закономерно уменьшается, что согласуется с данными [8].

С увеличением СП_р до ~100 % значение вязкости возрастает, а затем остается практически постоянным (~1 Па·с, табл. 2). Исключением является образец со степенью прививки 157 %, вязкость которого приблизительно в два раза ниже, что обусловлено меньшей ММ привитых цепей. В случае примерно одинаковой длины привитых цепей вязкость раствора сополимера возрастает с повышением степени прививки. При близких СП_р вязкость раствора тем больше, чем длиннее боковые цепи (см. табл. 2). Увеличение СП_р и ММ привитых цепей ведет к увеличению вязкости эквиконцентрированных растворов. При высоких степенях прививки (~100 % и выше) и большой длине привитых цепей (ММ>5·10⁶) вязкость растворов оказывается практически одинаковой.

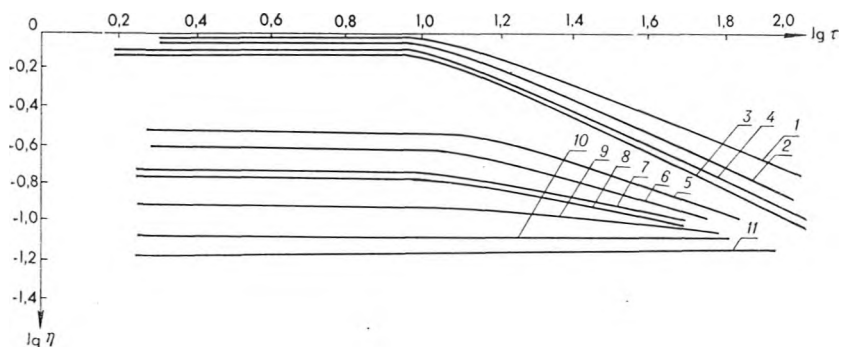
Из температурной зависимости вязкости растворов рассчитана теплота активации вязкого течения. Значение ΔH и других термодинамических параметров активации вязкого течения (ΔG , ΔS) также представлены в табл. 2.

Максимальная величина ΔH характерна для раствора сополимера со степенью прививки 184 %. Свободная энергия активации вязкого течения растворов сополимеров возрастает с увеличением степени прививки до ~100 %, а затем практически не изменяется, оставаясь на уровне ~22 кДж/моль. Энтропийная составляющая невелика и имеет для большинства растворов отрицательное значение.

Растворы сополимеров со степенями прививки 32 и 58 % во всем изученном интервале напряжений сдвига ведут себя как ньютоновские жидкости (см. рисунок). Для растворов сополимеров с большим процентом прививки характерна аномалия вязкости. В наибольшей степени она проявляется у растворов четырех образцов сополимеров (СП_р 98, 147, 161 и 184 %), которые обладают вязкостью ~1 Па·с и большими значениями ΔH (см. табл. 2). Для них характерно практически одинаковое значение критического напряжения сдвига, вызывающего начало разрушения их структуры. По-видимому, это связано с образованием схожей структуры растворов этих сополимеров.

Из изученных растворов сформованы пленки и исследованы их некоторые свойства.

Удельная проницаемость и средний радиус пор пленок также зависят от степени прививки сополимера и ММ боковых цепей (табл. 3). Для образцов с близкими СП_р наименее пористые пленки получаются из



Кривые течения растворов привитых сополимеров при 20 °С. Степень прививки:

1 — 147; 2 — 184; 3 — 98; 4 — 161; 5 — 157; 6 — 84; 7 — 87; 8 — 84; 9 — 66; 10 — 58; 11 — 32 масс. %

Таблица 3
Значения водопроницаемости и средних размеров пор пленок, полученных из растворов различных привитых сополимеров

Номер пп.	СП _р , %	Q, л/м ² ·ч	R·10 ¹⁰ , м
1	32	90	430
2	58	110	200
3	98	120	300
4	147	240	460
5	157	520	650
6	161	220	360
7	184	320	520

растворов сополимеров с большими значениями ММ привитого ПММА. В случае близких ММ боковых цепей наибольшая пористость наблюдается у пленок, полученных из растворов сополимеров с большей степенью прививки.

Таким образом, установлено, что и свойства растворов привитых сополимеров целлюлозы с ПММА, и свойства получаемых на их основе пленок определяются двумя факторами: СП_р и ММ боковых цепей. Кроме того, можно предположить, что для стабилизации смеси Ц-ПММА в бинарном растворителе ДМФА — N₂O₄ при близких степенях прививки предпочтительнее использование сополимеров с более длинными боковыми цепями. Именно

они должны обеспечивать создание наиболее прочной структуры системы, затрудняющей расслоение ее компонентов. Для сополимеров с близкими значениями ММ привитых цепей на основании данных этой работы и результатов [9] можно сделать вывод о том, что оптимальными стабилизирующими добавками должны быть сополимеры с СП_р не более 100 %, так как иначе высокая СП_р приведет к экранированию целлюлозной матрицы сополимера привитыми цепями, что будет препятствовать проникновению соответствующих участков привитого сополимера в фазу целлюлозы.

Список литературы

1. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньюлина. М., 1981. Т. 2.
2. Вайсберг А. и др. Органические растворители. М., 1958.
3. Сидерко В. М. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1980. № 4. С. 54.
4. Морин Б. П., Береза М. П. // Химические волокна. 1977. № 1. С. 42.
5. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокополимерных соединений. М., 1962.
6. Баттерд Г., Трегер Д. У. Свойства привитых и блоксополимеров. М., 1970.
7. Дубяга В. П. и др. Полимерные мембраны. М., 1981.
8. Gradhara A. K. et al. // Journ. Macromol. Sci. 1982. V. 17A. № 8. P. 1225.
9. Бильдюкевич Т. Д. и др. // Тез. докл. 1-й Всесоюз. конференц. Смеси полимеров. Иваново, 1986. С. 106.