

мере увеличения \bar{x}_{Me} . Насыщение твердой фазы катионом металла приводит к сближению величин ΔH для образцов ФЦ различного состава. Поскольку межионное отталкивание в жесткой структуре обменника должно зависеть от радиуса иона, этот эффект в случае большего катиона K^+ наблюдается раньше (при $\bar{x}_{Me}=0,5$), чем в случае меньшего катиона Na^+ (при $\bar{x}_{Me}=0,7$).

Авторы выражают благодарность акад. АН БССР В. С. Солдатову за предоставленную возможность выполнения калориметрических исследований и А. В. Попову за существенную помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

1. Солдатов В. С. Простые ионообменные равновесия. Минск, 1972.
2. Иониты в химической технологии / Под ред. Б. П. Никольского и П. Г. Романова. Л., 1982.
3. Рагойша А. А., Тикавый В. Ф. // Неорганические ионообменные материалы / Под ред. Б. П. Никольского. Л., 1980. Вып. 2. С. 121.
4. Kullberg L., Clearfield A. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 11. P. 1578.
5. Kullberg L., Clearfield A. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 11. P. 1585.
6. Тикавый В. Ф., Комаров В. Д. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 1. С. 180.
7. Солдатов В. С., Юревич Л. В. ЖФХ. 1972. Т. 46. № 1. С. 264.
8. Сухарев Ю. И., Егоров Ю. В. Неорганические иониты типа фосфата циркония. М., 1983.

УДК 543.854.748

Е. М. БОРИСЕНКО, И. Н. ЕРМОЛЕНКО,
Т. Г. ЛАЗАРЕВА, Е. М. ЕРХОВА

ВЛИЯНИЕ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ НА НАБУХАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОДЕ

Облучение целлюлозных материалов с кислотными группами УФ в области коротких экспозиций, когда не происходит заметной деструкции полимера, влияет на их механические, сорбционные, электромиграционные свойства [1—3], что связано с усилением молекулярной подвижности, а также с изменением системы межмолекулярных взаимодействий в аморфной части полимера [4].

Представляло интерес оценить действие УФ излучения на различные варианты сорбционных процессов: сорбцию паров воды и органических растворителей, процесс набухания, сорбцию растворов электролитов. В данной работе отражены результаты влияния УФ излучения в интервале экспозиций от $3,6 \cdot 10^{19}$ до $2,2 \cdot 10^{20}$ квант/см² на набухание целлюлозных материалов с кислотными группами в воде.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили гидратцеллюлоза (ГЦ) на основе целлофана, пленки, отлитые на основе хлопковой целлюлозы из среды органических растворителей и тетраоксида азота, а также монокарбок-сицеллюлоза (МКЦ) на их основе.

Величину набухания оценивали по величине относительного удлинения (ϵ , %) [5] с помощью микроскопа «Мир-3» по формуле:

$$\epsilon, \% = \frac{l_{\text{ср.}} - l_{\text{исх.}}}{l_{\text{исх.}}} \cdot 100, \%$$

где $l_{\text{исх.}}$ — длина исходного образца; $l_{\text{ср.}}$ — длина образца в растворителе в определенный момент времени.

Полимеры перед изучением влияния УФ на исследуемый процесс подвергали стандартизации в циклах набухание в воде (1 ч) — сушка при относительном давлении водяного пара 56 %. Контролем состояния целлюлозы после стандартизации являлась воспроизводимость кривой ϵ , % от времени набухания в воде в серии параллельных опытов.

Облучение материалов, находящихся в эксикаторе с относительным давлением водяного пара 56 %, осуществляли через кварцевое стекло полным спектром ртутно-кварцевой лампы СВД-120А с интенсивностью светового потока $I=1,2 \cdot 10^{17}$ квант/см²·с. Облучению подвергали образцы, для которых был получен воспроизводимый ход зависимости ϵ , % от времени. Воспроизводимость результатов при измерении ϵ , % на одном образце составляла $\pm 0,7$.

Результаты опытов и их обсуждение

При обработке целлюлозных материалов пластифицирующим агентом, в частности водой, происходит переход структуры полимера в «равновесное» состояние, отличающееся увеличением степени кристалличности и большей упорядоченностью аморфной части. Подобные изменения происходят за счет структурных перестроек макромолекул полимера [6]. Удобным способом контроля за состоянием полимера, в частности при обработке в воде, является ход зависимости ϵ , % от времени, его воспроизводимость. После нескольких циклов стандартизации наблюдается постепенный переход подобной зависимости к более равномерной, воспроизводимой за счет перехода структуры в «равновесное» упорядоченное состояние. Отклонение от «равновесного» состояния приводит к появлению максимумов на сорбционных кривых за счет наложения на процесс набухания структурных перестроек полимера (рис. 1) [7].

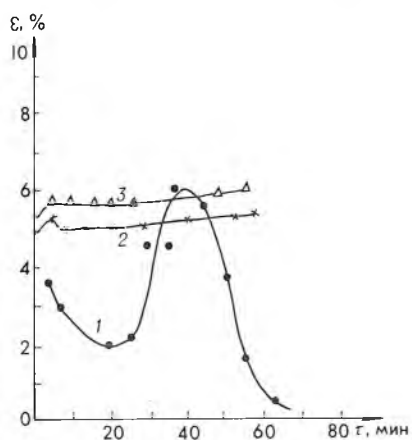


Рис. 1. Зависимость ϵ от времени набухания для образца МКЦ (9,6 %), неподвергнутого (1), а также подвергнутого обработке в циклах набухания (1 ч) — сушка при $P/P_s \cdot 100 = 56$ % (2, 3)

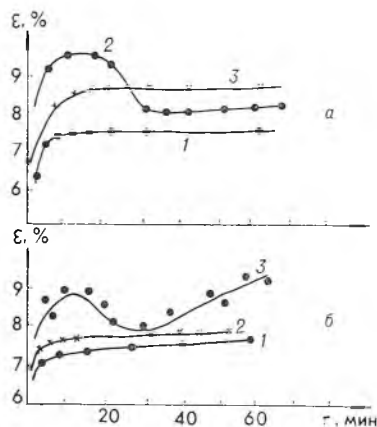


Рис. 2. Зависимость ϵ от времени набухания в воде для МКЦ с содержанием COOH -групп 1,0 % на основе целлофана (а), с содержанием COOH -групп 15,2 % на основе хлопковой целлюлозы (б) необлученных (1, а; 1, 2, б), облученных в течение 5 (2, а), 15 (3, а) мин УФ, а также после обработки облученного образца в цикле набухания (1 ч) — сушка (3, а)

Облучение проводили как полимеров, предварительно переведенных при обработке водой в «равновесное» состояние и стандартизованных при $P/P_s \cdot 100 = 56$ %, так и полимеров в «неравновесном» состоянии. О том, что полимер находится в «неравновесном» состоянии, судили по наличию максимума на кривых величины набухания от времени.

Как следует из рис. 2, облучение «равновесной» структуры МКЦ УФ с дозой экспозиции в интервале от $3,6 \cdot 10^{19}$ до $1,1 \cdot 10^{20}$ квант/см² вызывает появление колебаний на кривых зависимости ϵ , % от времени, приводит к появлению максимумов и к достижению максимальной величины набухания за меньшее время обработки полимера водой. Так, например, ве-

личина набухания (ϵ , %) МКЦ (1,0 % COOH -групп на основе целлофана) при времени выдержки в воде 6—7 ч составляет 9 %, а после облучения полимера УФ дозой $3,6 \cdot 10^{19}$ квант/см² этой же величины удается достичь уже за 10 мин набухания в воде. Однако при облучении МКЦ в интервале доз от $3,6 \cdot 10^{19}$ до $1,1 \cdot 10^{20}$ квант/см² не наблюдается увеличения максимально достигаемой величины набухания. Для ГЦ подобных явлений при исследованных дозах облучения не было выявлено.

Облучение образцов МКЦ УФ дозой более $1,1 \cdot 10^{20}$ квант/см² приводит, по-видимому, к возрастанию максимально достигаемой величины набухания (рис. 3). Этот эффект можно связать с появлением необратимых деструкционных изменений в полимере при высоких дозах облучения, сопровождающихся изменением степени полимеризации, молекулярной массы полимера, содержанием в нем карбоксильных и карбонильных групп [8].

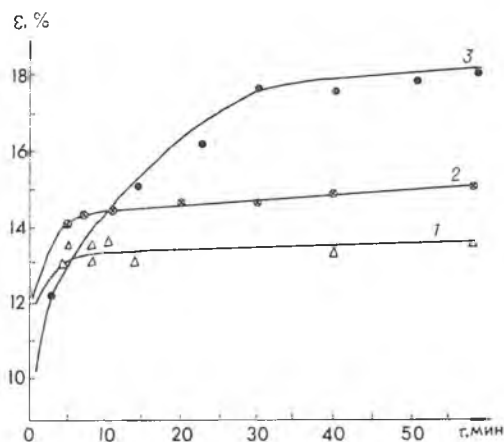


Рис. 3. Зависимость ϵ от времени набухания в воде для МКЦ с содержанием COOH -групп 17,8 % необлученной (1, 2), а также облученной УФ в течение 30 мин (3)

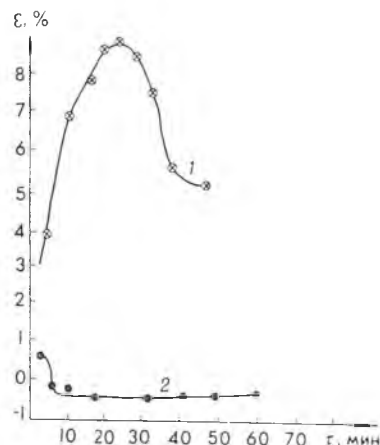


Рис. 4. Зависимость ϵ от времени набухания в воде МКЦ (4,0 %) на основе целлофана необлученной (1), а также облученной УФ в течение 5 мин (2)

УФ облучение влияет также и на «неравновесное» состояние полимера. Как следует из рис. 4, облучение «неравновесной» структуры приводит к сглаживанию максимума на кривой зависимости ϵ , % от времени.

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что УФ излучение способно воздействовать на протекание переходов структуры полимера «равновесная» — «неравновесная», причем наличие перехода зависит от характера взятой для облучения структуры полимера и времени облучения.

Перевод целлюлозных материалов в «неравновесное» состояние другими методами на практике уже давно находит довольно большое практическое применение, в частности, для повышения их реакционной способности. Одним из вариантов перевода полимера в «неравновесное» состояние является инклюдирование [9]. Однако в этом процессе необходимо проводить обработку в различных растворителях и затем последующее их экстрагирование. Обработка же физическими воздействиями, рассмотренными нами, переводя систему в «неравновесное» состояние, не требует введения и удаления растворителей, не желательных для осуществления ряда технологических процессов.

Список литературы

1. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. Т. 27. № 6. С. 30.
2. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. № 9. С. 821.

3. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1984. № 4. С. 26.
4. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. № 1. С. 62.
5. Ермоленко И. Н., Мазель М. И. // Уч. зап. БГУ. Сер. хим. наук. 1954. Вып. 20. С. 234.
6. Полков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976.
7. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г., Борисенко Е. М. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1986. № 1. С. 40.
8. Савастенко Г. Н. Исследование фотохимических превращений некоторых целлюлозных материалов: Автореф. дис... канд. хим. наук. Минск, 1968.
9. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976.

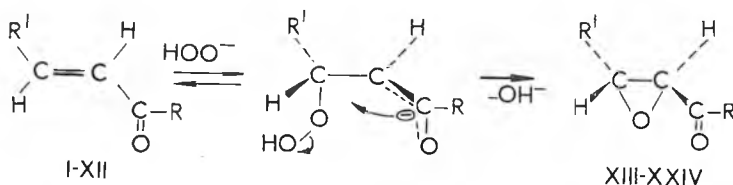
УДК 547.384+541.127

В. Н. СЫТИН, И. Г. ТИЩЕНКО

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ транс-АЛКИЛ-β-АЛКИЛ(АРИЛ)ВИНИЛКЕТОНОВ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Эпокси́дирование α, β-ненасыщенных карбонильных соединений перекисью водорода в щелочной среде является одним из наиболее эффективных методов синтеза ацилоксиранов [1—5]. Широкое применение последних в органическом синтезе обусловлено их доступностью, а также высокой реакционной способностью трехчленной гетероциклической системы и сопряженной с ней карбонильной группы в реакциях с нуклеофильными и электрофильными реагентами.

В последние годы разрабатываются способы получения длинноцепочных алканоилоксиранов, являющихся структурными фрагментами некоторых природных соединений [6]. Ранее нами сообщалось об удобном методе синтеза алкил-β-алкил(арил)винилкетонов взаимодействием высших алкил-β-диметиламиновинилкетонов с реагентами Гриньяра [7]. В настоящей работе указанные непредельные соединения (I—X), а также не описанные ранее алкил-β-(2-этоксинафтил)винилкетоны (XI—XII) действием перекиси водорода в щелочной среде превращены в соответствующие транс-3-алкил(арил)-2-алканоилоксираны (XIII—XXIV) (табл. 1), причем для алкил-β-нафтилзамещенных винилкетонов (IX—XII) исследована также кинетика этой реакции:



$R = C_7H_{15}$, $R' = CH_3$ (I, XIII), C_5H_{11} (II, XIV); $R = C_5H_{11}$, $R' = 4-CH_3C_6H_4$ (III, XV), $4-CH_3OC_6H_4$ (IV, XVI), $4-C_2H_5OC_6H_4$ (V, XVII); $R = C_7H_{15}$, $R' = 4-CH_3C_6H_4$ (VI, XVIII), $4-CH_3OC_6H_4$ (VII, XIX), $4-C_2H_5OC_6H_4$ (VIII, XX); $R = C_4H_9$, $R' = 1-C_{10}H_7$ (IX, XXI), $2-C_{10}H_7$ (X, XXII), $2-C_2H_5OC_{10}H_6$ (XI, XXIII); $R = C_5H_{11}$, $R' = 2-C_2H_5OC_{10}H_6$ (XII, XXIV).

При этом оказалось, что эпокси́дирование алифатических гептил-β-алкилвинилкетонов (I, II) наиболее гладко протекает в водно-диоксановом растворе. При окислении этих кетонов в метаноле в продуктах реакции наблюдалась (по данным ПМР спектроскопии) примесь β-метокси-кетонов в количестве 10—15%. В то же время эпокси́дирование алкил-β-арилвинилкетонов (III—XII) до соответствующих ацилоксиранов наиболее гладко идет в метанольном растворе, где реакция протекает с высокой степенью региоселективности.

Состав и строение кетонов (XI—XII) и 3-алкил(арил)-2-алканоилоксиранов (XIII—XXIV) подтверждены элементарным анализом, ИК и ПМР спектрами (табл. 1, 2).