

цами, отмытыми гексаном, что согласуется с данными работы [18]. Однако с возрастанием влажности препаратов это различие заметно уменьшается.

В табл. 2 приведены результаты химического анализа исследуемых препаратов на содержание в них карбоксильных групп и связанного азота. Как видно, независимо от влажности препаратов и условий их отмытки от окислов азота, функциональный состав макромолекул целлюлозы остается практически неизменным. Отсутствие признаков нитрования даже в условиях длительной отмытки образцов гексаном свидетельствует о том, что при контакте окислов азота с целлюлозой, содержащей воду, не происходит образование концентрированной азотной кислоты. По данным [16], нитрование целлюлозы азотной кислотой начинается при концентрации последней выше 69%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капуцкий Ф. Н., Башмаков И. А., Герт Е. В., Бобровский А. П.—ЖПХ, 1976, т. 42, № 11, с. 2476.
2. Капуцкий Ф. Н., Бобровский А. П., Герт Е. В., Башмаков И. А.—ЖПХ, 1979, т. 52, № 4, с. 900.
3. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы.—Л., 1976.
4. Аким Э. Л., Перепечкин Л. П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы.—М., 1971.
5. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты.—М., 1970.
6. Trogus C.—Cellulosechem, 1934, v. 15, p. 104.
7. Katz J. R., Hess K.—Z. Physik Chem. Leipzig, 1927, B. 122, S. 126.
8. Andress K. R.—Z. Physik Chem. Leipzig, 1928, B. 136, S. 279.
9. Chedin J., Marsandon A.—Chim. Ind. Paris, 1954, v. 71, p. 55.
10. Fahmy B. Y., Moberok F.—Svensk. Papperstidning, 1971, v. 74, p. 2.
11. Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самсонова Т. И.—ЖПХ, 1966, т. 39, № 1, с. 176.
12. Meesok B., Purves C. B.—Pap. Trade J., 1946, v. 123, p. 35.
13. Губен-Вейль. Методы органической химии.—М., 1967, т. 2, с. 68.
14. Segal L., Greely J., Martin A., Conrad C.—Textile Res. J., 1959, v. 29, p. 786.
15. Панков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой.—М., 1976.
16. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байклза и Сегала. М., 1974.
17. Segal L., Greely J. J.—J. Polymer Sci, 1961, v. 50, p. 451.
18. Молдышев А., Кузнецова Н. Я., Колоно В. А.—Изв. АН Кирг. ССР, 1972, № 3, с. 52.

НИИ ФХП

Поступила в редакцию
05.02.80.

УДК 661.728.89

Н. В. ГОЛУБ, Т. Л. ЮРКШТОВИЧ,
С. В. ТКАЧЕВ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

НАБУХАНИЕ ДИЭТИЛАМИНООКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В БИНАРНЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Целлюлоза, являющаяся наиболее дешевым, доступным и широко распространенным в природе полимером, легко поддается химическим модификациям, что позволяет получать ионообменные материалы на ее основе. Известны и достаточно полно исследованы многие катионообменные производные целлюлозы — монокарбоксилцеллюлоза, фосфатцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и др. Тем не менее в литературе имеется очень мало данных по физико-химическим, в том числе и сорбционным, свойствам анионитов на основе целлюлозы, которые, несомненно, также представляют большой научный и практический интерес.

Одним из факторов, в наибольшей степени влияющих на установление ионообменного равновесия в системе, является набухание ионитов. Известно, что набухание ионитов в воде зависит как от гидрофильных свойств фиксированных ионов и противоионов, так и от электростатических сил отталкивания между фиксированными ионами, закрепленными в матрице [1]. Однако по ряду причин проведение ионообменных процессов в водных средах не всегда осуществимо. Большие возможности открывает проведение сорбции в смешанных растворителях. В связи с этим весьма актуально исследование набухания ионитов в бинарных средах, особенно в случае целлюлозных ионитов, которые недостаточно устойчивы в водных растворах кислот и щелочей.

Нами исследовано набухание диэтиламинооксипропилцеллюлозы (ДЭАОП-целлюлозы) в бинарных водно-органических растворителях.

Экспериментальная часть

ДЭАОП-целлюлозу получали взаимодействием диэтилэпоксипропиламина с целлюлозой в виде хлопчатобумажной ткани, предварительно активированной 16%-ным раствором гидроокиси натрия или смесью пропанол-2 — вода [2]. Обменную емкость ДЭАОП-целлюлозы определяли по 0,1 н раствору соляной кислоты, а также по количеству связанного азота методом Кьельдаля [3]. Набухание целлюлозного анионита изучали методом центрифугирования [4]. Для исследования набухания ДЭАОП-целлюлозы в бинарных средах использовались органические растворители с показателями преломления (n_D^{20}): ацетон — 1,3589; этанол — 1,3613; диоксан — 1,4200; изопропанол — 1,3752. Рентгенограммы целлюлозных образцов снимали на радиоспектрометре ДРОН-2 с использованием фильтрованного никелем CuK_α -излучения.

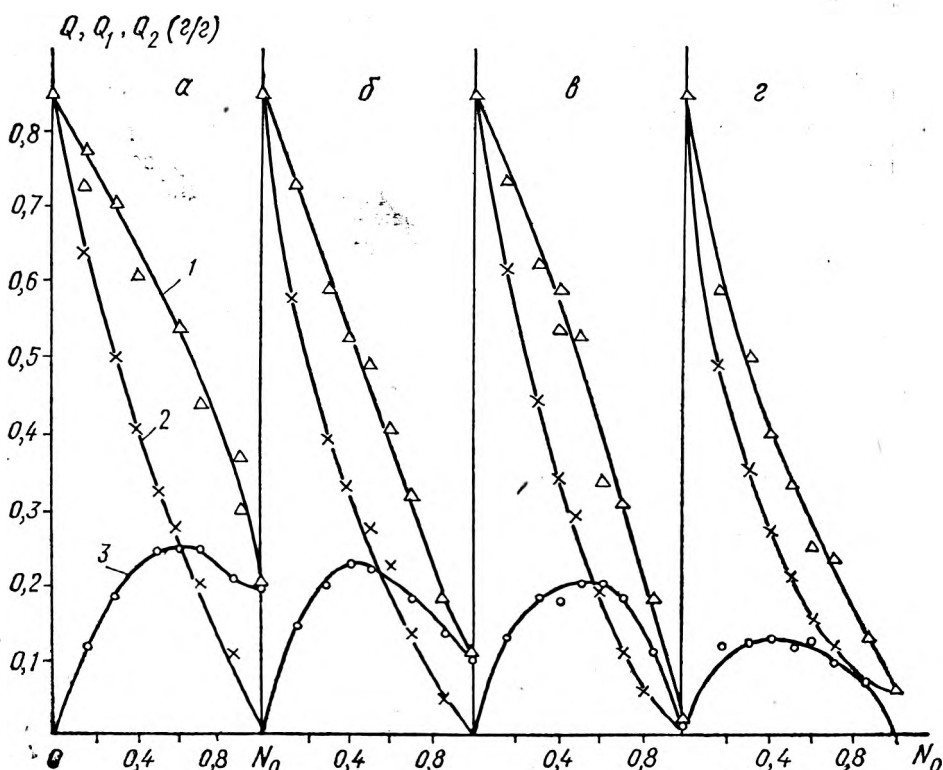


Рис. 1. Изотермы общей (1) и частичной сорбции воды (2) и органических растворителей (3) ДЭАОП-целлюлозой (ПОЕ=0,64 мг-экв/г):

а — вода — этанол; б — вода — пропанол-2; в — вода — диоксан; г — вода — ацетон.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны изотермы общего и парциальных поглощений компонентов бинарных водно-этанольных, водно-изопропанольных, водно-ацетоновых, водно-диоксановых растворителей. Наблюдаемое уменьшение общего количества поглощенного растворителя и воды ДЭАОП-целлюлозой с ростом доли органического компонента в растворе связано с понижением диэлектрической проницаемости раствора в результате добавления органики. Понижение диэлектрической проницаемости способствует подавлению диссоциации аминогрупп, уменьшению количества осмотически активных частиц в фазе ДЭАОП-целлюлозы, уменьшению склонности ионов к сольватации, образованию ионных пар и, следовательно, значительному падению степени набухания аминоцеллюлозы. Изотермы парциальной сорбции органических компонентов ДЭАОП-целлюлозой имеют максимум при мольной доле органики в равновесном растворе 0,5—0,8, что, вероятно, связано с растворением части органического компонента водой набухания.

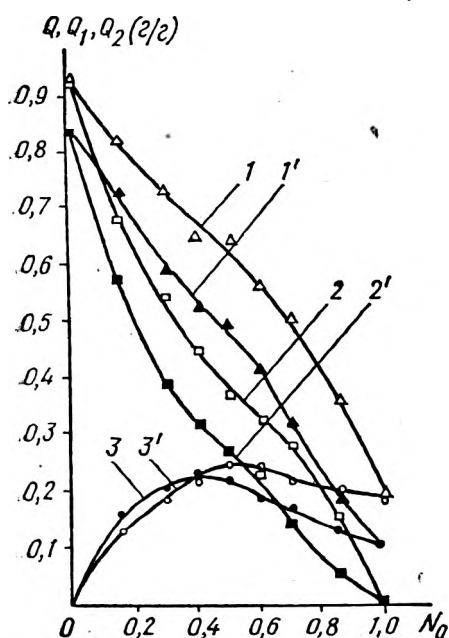


Рис. 2. Изотермы общей (1, 1') и парциальной сорбции воды (2, 2') и пропанола-2 (3, 3') ДЭАОП-целлюлозой с $\text{ПОЕ} = 1,67$ мг-экв/г (1, 2, 3) и $\text{ПОЕ} = 0,64$ мг-экв/г (1', 2', 3')

С ростом полной обменной емкости (ПОЕ) ДЭАОП-целлюлозы для всех исследованных систем наблюдается увеличение поглощения воды при почти одинаковой сорбции органического компонента (рис. 2). Это явление может быть обусловлено как структурными характеристиками целлюлозных анионитов, так и количеством ионогенных и гидроксильных групп. Структуры образцов ДЭАОП-целлюлозы, в процессе получения которых проводилась активация 16%-ным раствором NaOH , согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 3), существенно не различаются. В результате такого способа активации образовалась новая структурная модификация целлюлозы — целлюлоза II. Аминирование целлюлозы не приводит к изменению общего количества гидроксильных групп. Таким образом, можно утверждать, что возрастание парциального поглощения воды с ростом ПОЕ ДЭАОП-целлюлозы происходит в данном случае за счет увеличения количества ионогенных

групп, которые избирательно гидратируются более полярными молекулами воды.

Для выяснения влияния структуры целлюлозных анионитов на набухание и сорбцию исследовалось набухание в смешанных средах образца ДЭАОП-целлюлозы, полученного аминированием целлюлозы активированной смесью пропанол-2 — вода. Такой способ активации не приводит к коренному изменению структурной модификации целлюлозы, что видно из данных рентгеноструктурного анализа (см. рис. 3, кривая 3). Нами экспериментально установлено, что ДЭАОП-целлюлоза, полученная таким способом, значительно меньше набухает в бинарных водно-органических растворителях по сравнению с образцами, полученными активацией целлюлозы 16%-ным раствором едкого натрия.

Избирательной гидратацией ионогенных групп и гидрофильным характером ДЭАОП-целлюлозы можно объяснить и резко асимметричный вид кривых распределения (рис. 4), т. е. ДЭАОП-целлюлоза в смешан-

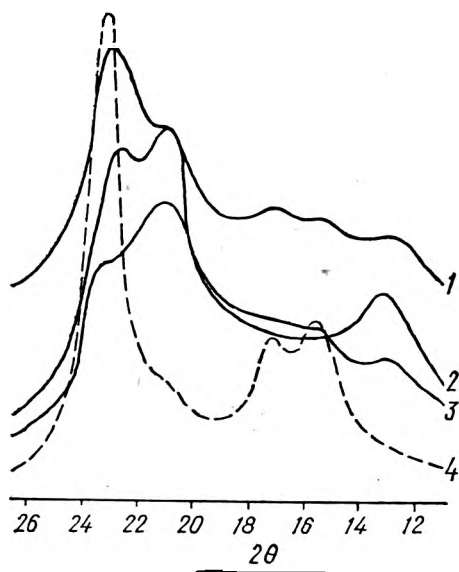


Рис. 3. Рентгенограммы: 1—целлюлоза, активированная 16%-ным раствором NaOH; 2, 3, 4—ДЭАОП-целлюлоза с ПОЕ (мг-экв/г); 2—0,64; 3—1,67; 4—1,46 (активация смесью пропанол-2 — вода)

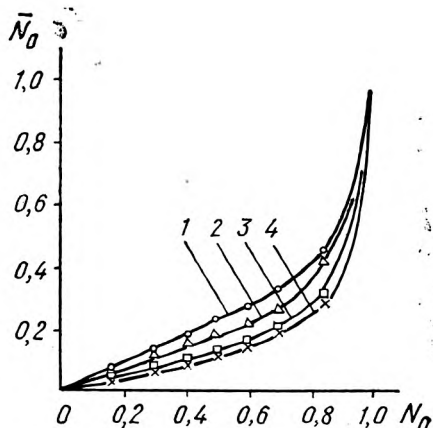


Рис. 4. Кривые распределения органического растворителя между фазами ДЭАОП-целлюлозы (ПОЕ=0,64 мг-экв/г) ($\bar{N}_0$) и равновесного раствора (N_0):

1 — этанол; 2 — пропанол-2; 3 — ацетон; 4 — диоксан

ном растворителе сорбирует оба компонента, но в соотношении, отличном от жидкой фазы. Во всем интервале изменения состава бинарной смеси наблюдается избирательное поглощение воды.

Асимметрия кривых распределения органического компонента между фазами равновесного раствора и ионита увеличивается в ряду ацетон — изопропанол — этанол, что связывается нами с повышением диэлектрической проницаемости растворов в такой же последовательности. Аномально высокое поглощение диоксана (см. рис. 1), имеющего наименьшее значение диэлектрической проницаемости из всех исследованных растворителей, вероятно, обусловлено образованием водородных связей между свободными гидроксильными группами целлюлозы и атомами кислорода диоксана, а также дисперсионным взаимодействием. Следует отметить, что высокое поглощение диоксана из водно-диоксановых сред наблюдается и для других ионообменных целлюлоз, в частности, монокарбоксил-целлюлозы [5]. Образование водородных связей и дисперсионное взаимодействие проявляются и в случае других растворителей. Однако для диоксана, шестичленные молекулы которого могут внедряться между плоскостями пирановых колец целлюлозных макромолекул, дисперсионное взаимодействие должно проявляться наиболее ярко. Низкое набухание ДЭАОП-целлюлозы в чистом диоксане мы связываем с трудностью проникновения его сравнительно больших молекул в целлюлозные волокна. Присутствие полярных молекул воды облегчает диффузию больших молекул диоксана в целлюлозные волокна, так как вначале в волокно диффундирует вода, облегчая проникновение больших по размерам молекул органических растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гельфферих Ф. Иониты.— М., 1962.
2. Champetier G., Montegudet G.—J. Petit, C. r., 1955, v. 240, № 19, p. 1896.
3. Губен-Вейль. Методы органической химии.— М., 1963.
4. Старобинец Г. Л., Новицкая Л. В.—В сб.: Иониты и ионный обмен. М., 1965.

УДК 536.656

Л. М. ВОЛОДКОВИЧ, Г. С. ПЕТРОВ,
Р. А. ВЕЧЕР, А. А. ВЕЧЕР

О ТЕПЛОТЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГЕКСАФТОРОАЛЮМИНАТОВ НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Все гексафтороалюминаты щелочных металлов обладают свойством полиморфизма [1—4], однако экспериментальные данные об энергетических характеристиках полиморфных превращений соединений этого класса, за исключением Na_3AlF_6 [5], отсутствуют. В таблице приведены известные из литературы температуры фазовых превращений гексафтороалюминатов лития, натрия и калия и оценочные значения энтальпии соответствующих переходов. Данные о типах превращений представлены на основании работ [1—4, 6, 7] и относятся к тем фазам, структурный тип которых достаточно надежно установлен. Целью настоящего исследования явилось определение теплоты полиморфных превращений соединений Li_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Na_3AlF_6 . В работе использовалась ранее описанная установка для дифференциальных динамических измерений [8]. Скорость нагрева печи составляла 5 град/мин. В рабочем интервале температур проведено калибрование аппаратуры по веществам с известной энтальпией фазовых превращений.

Для приготовления Li_3AlF_6 пользовались реактивами LiF марки «химически чистый» и AlF_3 марки «чистый», предварительно высушенными на воздухе при температуре около 200°С в течение 1—1,5 ч. Смесь исходных фторидов в молярном соотношении 3 : 1 спекалась в вакууме порядка $1,33 \cdot 10^{-3}$ ГПа при 700—750°С в течение 4—4,5 ч, затем образцы медленно охлаждались до комнатной температуры. Полученный продукт идентифицирован рентгенографически как $\beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6$, что согласуется с данными [9]. Для исследования калиевого и натриевого криолитов использовались следующие готовые реактивы: K_3AlF_6 «чистый», Na_3AlF_6 «для оптических целей, чистый», которые с целью обезвоживания и отжига выдерживались в течение 24 ч в вакууме не хуже $1,33 \cdot 10^{-3}$ ГПа при 200 и 450°С соответственно. Фазовый состав образцов контролировался с помощью рентгенофазового анализа; после отжига образцов K_3AlF_6 и Na_3AlF_6 присутствовала только низкотемпературная форма соединений.

Для литиевого криолита Li_3AlF_6 записано пять термограмм в области температур 200—750°С, на которых при $515 \pm 5^\circ\text{C}$, $600 \pm 5^\circ\text{C}$ и $705 \pm 5^\circ\text{C}$ были зафиксированы обратимые эндотермические эффекты, температура которых, как это видно из таблицы, хорошо согласуется с известными данными по температуре полиморфных фазовых превращений гексафтороалюмината лития. Существует мнение [6], что эффект при 705°С может быть связан с плавлением эвтектики $\text{LiF-Li}_3\text{AlF}_6$, образующейся за счет частичного термического разложения Li_3AlF_6 и улетучивания AlF_3 . Однако мы не наблюдали ни каких-либо внешних признаков плавления образца, нагретого до 710—715°С, ни существенного уменьшения его веса.

Авторы [6] указывают, что превращение $\gamma \rightarrow \beta$ при охлаждении, вероятно, является превращением более высокого порядка, чем первый, и протекает через активную форму $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$, которая сохраняется при закалке и постепенно превращается в более стабильную β -форму. В работе [3], напротив, более стабильной предполагается $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$. На термограмме мы не наблюдали эффекта при температуре