

сталлизованных в присутствии различных количеств ингибитора, от величины снижения СП в процессе обработки показана на рис. 3. Учитывая весьма приближенный характер полученных значений индекса порядка, можно считать, что наличие в окислах азота ингибитора деполимеризации и соответственно величина снижения СП целлюлозы в результате обработки не оказывают заметного влияния на степень ее декристаллизации. Как видно из рис. 3, индекс порядка трех упомянутых видов целлюлозы, декристаллизованной в условиях, приводящих к различной степени деполимеризации исходного материала, оказывается приблизительно одним и тем же (0,3), независимо от величины снижения СП. Из литературы известно [13], что в результате 4-часовой обработки хлопковой целлюлозы этиламином при 4 °С и последующей сушки волокна при нормальной температуре (во избежание рекристаллизации) степень кристалличности, определенная по рентгенограммам, снижается с 86 до 30 %.

На основании изложенного можно заключить, что кратковременная обработка высококристаллической природной целлюлозы жидкими окислами азота является быстрым и эффективным способом ее аморфизации. Такая обработка, проведенная в присутствии ингибитора деполимеризации, вызывая декристаллизацию целлюлозы, позволяет в довольно широких пределах регулировать изменение величины средней СП исходного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Staudinger H., Dohle W.— J. prakt. Chem., 1942, v. 161, p. 219.
2. Шарков В. И., Перминова М. И. А. с. 479780 (СССР).
3. Nelson M., O'Connor R.— J. Appl. Pol. Sci., 1964, v. 8, p. 1311.
4. Кленкова Н. И., Кулакова О. И., Медведева И. А. и др.— ЖПХ, 1965, т. 38, с. 1077.
5. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы.— Л., 1976, с. 278.
6. Loeb L., Segal L.— Textile Res. J., 1955, v. 25, p. 516.
7. Капуцкий Ф. Н., Башмаков И. А., Герт Е. В., Бобровский А. П.— ЖПХ, 1976, т. 49, с. 2476.
8. Капуцкий Ф. Н., Бобровский А. П., Герт Е. В., Башмаков И. А.— ЖПХ, 1979, т. 52, с. 900.
9. Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самсонова Т. И.— ЖПХ, 1966, т. 39, с. 176.
10. Геллер А. А., Геллер Э. Б. Практическое руководство по физ. хим. волокнообразующих полимеров.— Л., 1972, с. 30.
11. Молдошев А., Кузнецова Н. Я., Колено В. А.— Изв. АН Кирг. ССР, 1972, № 3, с. 52.
12. Segal L., Greely J., Martin A., Conrad C.— Textile Res. J., 1959, v. 29, p. 786.
13. Роговин З. А. Химия целлюлозы.— М., 1972, с. 83.

Поступила в редакцию
05.03.79.

НИИ ФХП

УДК 661.728.89

Е. М. БОРИСЕНКО, Ф. Н. КАПУЦКИЙ, И. Н. ЕРМОЛЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

Свойства модифицированных целлюлоз поглощать газы и пары находят широкое применение в производстве волокнистых ионообменных материалов. По сравнению с жидкими или твердыми гранулированными поглотителями газов преимущество волокнистых сорбентов заключается в более простом технологическом процессе газоочистки или разделения смеси и большей эффективности. Одним из таких перспективных волокнистых материалов могут быть окисленные целлюлозы, в частности, монокарбоксилцеллюлоза (МКЦ).

Нами исследована способность поглощения аммиака монокарбоксилцеллюлозой и некоторыми ее солями. Изучен состав аммиачных произ-

водных монокарбоксилцеллюлозы и его изменение в процессе термической обработки. Эта задача важна с точки зрения поиска оптимального состава сорбентов и условий их эксплуатации и регенерации.

Объектами исследования были аммиачные соединения солей тяжелых металлов (Cu, Co, Cd, Ni), способных к комплексообразованию, на основе монокарбоксилцеллюлозы (получена по методике [1]), использованной в исследовании в виде медицинской марли.

Содержание карбоксильных групп в образцах, найденное кальций-ацетатным методом, 8,6 и 4,4%; полная обменная емкость (ПОЕ) их 1,91 и 0,99 мг-экв/г соответственно. Окисленные целлюлозы с более высоким содержанием карбоксилатов не использовали ввиду их худших физико-механических свойств.

Соли МКЦ получены путем ионообменной сорбции катионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} из 0,1 н растворов соответствующих солей монокарбоксилцеллюлозой в Н-форме. Содержание металлов в образцах, определенное по методике [2], дано в таблице.

Аммиачные соединения получены путем пропускания газообразного аммиака, предварительно осушенного едким кали, через целлюлозные образцы в солевой и Н-формах. Насыщение аммиаком велось в течение 1 ч; образцы термостатировались при 0°C. Количество поглощенного аммиака определялось по привесу образца после насыщения аммиаком и методом Кьельдаля.

Термограммы полученных образцов сняты при непрерывном вакуумировании в температурном интервале 30—300°C при скорости нагрева 10 град/мин.

Результаты ДТА (рис. 1) показали, что термическое разложение аммиакосодержащих образцов целлюлозы сопровождается эндотермическим эффектом с минимумами при 106, 108 и 127°C. При более высоких температурах разложение идет с экзотермическими эффектами, неодинаковыми для различных образцов.

На термограмме для аммонизированной Н-формы МКЦ (см. рис. 1, кривая 1) до 150°C наблюдаются два эндотермических эффекта. При более высокой температуре отмечается экзотермический эффект с максимумом при 216°C, который может быть отнесен, как указывалось в работе [3], к реакции терморазрушения с участием COOH - и OH -групп.

Сравнение термограмм образцов в солевой и Н-формах показывает, что аммонизированная МКЦ выделяет аммиак при более низкой температуре, чем аммонизированные соединения ее солей. При более высоких температурах эти различия в поведении образцов еще более отчетливы. Так, аммонизированные медная и кобальтовая соли МКЦ (рис. 1, кривые 3, 4) разлагаются без четкого экзотермического эффекта, в то время как никелевая соль МКЦ

Содержание металлов в образцах МКЦ с различной ПОЕ

Монокарбоксилцеллюлоза, мг-экв/г	Содержание металла, мг-экв/г			
	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺
ПОЕ=1,91	0,64	0,47	0,61	0,52
ПОЕ=0,99	0,48	0,30	0,36	0,35

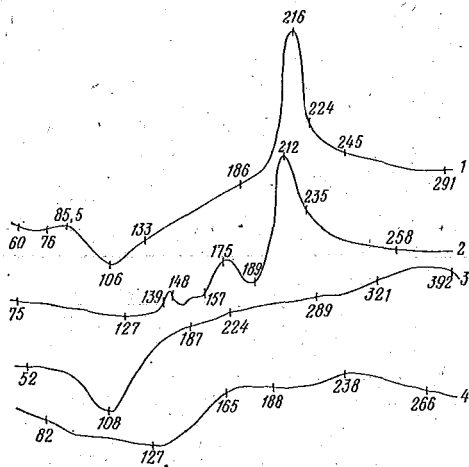


Рис. 1. Термограммы разложения:
1 — аммонизированной МКЦ (8,6% COOH -групп); 2 — аммиаката никелевой соли МКЦ; 3 — аммиаката медной соли МКЦ; 4 — аммиаката кобальтовой соли МКЦ

(рис. 1, кривая 2) при разложении обнаруживает экзотермический эффект в том же температурном интервале, что и МКЦ.

Таким образом, введение катионов Cu^{2+} и Co^{2+} в образцы МКЦ изменяет энергетику процесса разложения их аммиачных комплексов. Отсутствие на термограммах медных и кобальтовых солей МКЦ четко выраженных эффектов в интервале температур 150—300 °C можно объяснить тем, что при этих условиях идут два процесса. Эндотермический — выделение аммиака, связанного непосредственно с атомами металла, и экзотермический — процессы дегидратации или декарбоксилирования, которые накладываются друг на друга и дают нечеткую картину. Наличие четко выраженного экзотермического эффекта на термограмме никелевой соли МКЦ, очевидно, связано с тем, что к 200 °C выделение аммиака заканчивается и дальнейший процесс идет без его участия.

Следовательно, анализ термограмм показал, что аммиак, связанный с Н-формой МКЦ, выделяется при 30—130 °C, в то время как в аммиачных соединениях солей МКЦ, где аммиак связан прочнее, его выделение идет при более высоких температурах одновременно с необратимым разрушением целлюлозного материала.

Термогравиметрическое исследование аммонизированных образцов проводилось в вакууме в температурном интервале 20—150 °C (рис. 2). Образцы нагревались с постоянной скоростью 1 град/мин.

Замечено, что уже вакуумирование образцов при температуре 20 °C приводит к падению их веса на 5—10 %, причем большее уменьшение веса наблюдается у солевых форм МКЦ по сравнению с Н-формой. Химический анализ образцов показал, что при вакуумировании в этих условиях солевые формы аммиачных комплексов МКЦ теряют воду, а не аммиак. В то же время Н-форма теряет как воду, так и аммиак. Введение катионов в МКЦ повышает содержание влаги за счет их гидрофильных свойств, поэтому хранящиеся при одних и тех же условиях образцы солевых и Н-форм МКЦ содержали различное количество сорбированной воды.

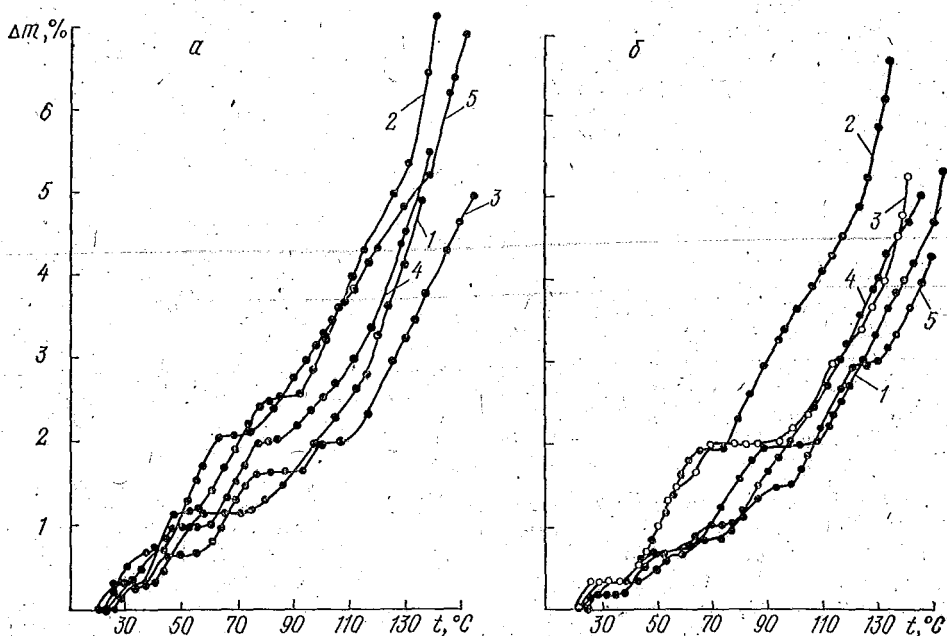


Рис. 2. Термогравиметрические кривые разложения аммиачных соединений — а: 1 — МКЦ (8,6% COOH -групп); 2 — медной соли МКЦ; 3 — кадмиевой соли МКЦ; 4 — кобальтовой соли МКЦ; 5 — никелевой соли МКЦ; б: 1 — МКЦ (4,45% COOH -групп); 2 — медной соли МКЦ; 3 — кобальтовой соли МКЦ; 4 — никелевой соли МКЦ; 5 — кадмиевой соли МКЦ

Данные ТГА подтверждают, что процесс термического разложения аммонизированных образцов является сложным, многостадийным. Кривые ТГА носят ступенчатый характер, отражающий, вероятно, наличие разных типов связанного аммиака, которые могут быть отнесены как к его взаимодействию с разными функциональными группами полимера, так и с атомами металла.

Из кривых ТГА (см. рис. 2) видно, что изменение веса различных образцов при одной и той же температуре неодинаково: наименьшая убыль веса наблюдается для Н-формы МКЦ и ее кадмиевой соли (рис. 2 а, кривые 1, 3), наибольшая — для медной соли МКЦ (рис. 2, а, кривая 2).

МКЦ после поглощения аммиака желтеет, прочность ее снижается. При нагревании разрушение ее структуры наблюдается уже при 110—115 °С, поэтому сорбент на основе МКЦ для поглощения аммиака целесообразно использовать однократно.

Методом Кьельдаля [4] проведен анализ аммонизированных и вакуумированных образцов на присутствие в них азота. Кроме того, количество аммиака определено в образцах в зависимости от температуры разложения. Обнаруженные закономерности (рис. 3) находятся в соответствии с данными термического анализа. Видно, что полное удаление аммиака из аммонизированной МКЦ заканчивается при 120 °С. Солевая форма МКЦ при этой же температуре еще содержит приблизительно 50 % связанного аммиака. Если кривые для солевых форм продлить до пересечения с осью температуры и предположить, что наклон их не изменится, можно считать, что полное выделение аммиака закончилось бы при 200—210 °С. Это свидетельствует о более высокой термической устойчивости аммонизированных солевых форм МКЦ по сравнению с Н-формой, что находится в соответствии с выводами, полученными в результате анализа термограмм этих же образцов. Данные химического анализа показывают, что содержание аммиака в солевых формах МКЦ значительно выше, чем в Н-форме.

При вакуумировании и нагревании до 35 °С солевых форм МКЦ содержание аммиака в них возрастает (для Н-формы при этих же условиях оно уменьшается) и только при 45—55 °С достигает первоначальной величины (см. рис. 3). При дальнейшем нагревании наблюдается уменьшение содержания аммиака. Очевидно, при вакуумировании и на первых стадиях нагревания солевые формы МКЦ теряют воду, а не аммиак, т. е. образовавшиеся аммиакаты являются соединениями более прочными, чем соответствующие гидраты.

Частичное замещение атомов водородов МКЦ катионами металлов приводит к росту поглощения аммиака, т. е. аммиак связывается непосредственно с участием металла.

Количество сорбированного аммиака немодифицированной целлюлозой не превышает 0,25 %, причем сорбированный целлюлозой аммиак очень слабо связан и при вакуумировании полностью удаляется.

При введении в макромолекулу целлюлозы СООН-групп поглощение аммиака возрастает в десятки раз и зависит от их количества. В этом случае поглощенный аммиак оказывается прочно связанным и полностью удаляется лишь при температурах выше 100 °С. Это свидетельствует о взаимодействии молекул аммиака с СООН-группами с образованием, вероятно, аммонийных солей. Эффективность поглощения аммиака воз-

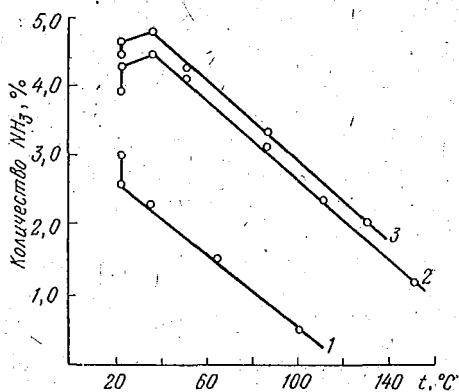


Рис. 3. Зависимость содержания аммиака в образцах от температуры:

1 — МКЦ (3,6 СООН-групп); 2 — медной соли МКЦ; 3 — кобальтовой соли МКЦ

растает при переводе МКЦ в солевую форму. Химизм этого процесса заключается, по-видимому, в образовании прочных аммиачных комплексов.

Таким образом, существенную роль в сорбции аммиака играет наличие в целлюлозе кислотных COOH -групп и катионов металла, входящих в состав МКЦ. В результате образуются устойчивые комплексы, в которых аммиак взаимодействует или с COOH -группами, или с катионами металлов. Целлюлозный остаток не вносит существенного вклада в сорбцию аммиака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко И. Н., Макатун В. Н., Гусев С. Г.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1962, № 2, с. 52.
2. Пиршибил Р. Комплексоны в химическом анализе.— М., 1960.
3. Ермоленко И. Н., Свиридова Р. Н.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1966, № 2, с. 72.
4. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений.— М., 1959.

Поступила в редакцию
31.01.79.

Кафедра высокомолекулярных
соединений и коллоидной химии

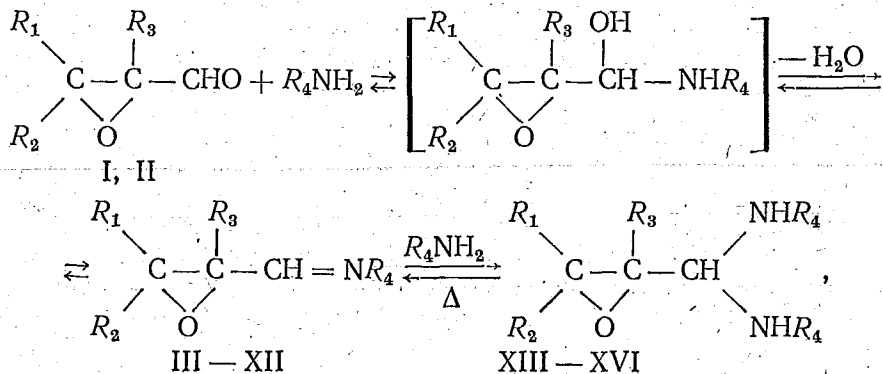
УДК 547.415.3

И. Г. ТИЩЕНКО, В. Г. ГРИНКЕВИЧ

СИНТЕЗ ЭПОКСИАЛЬДИМИНОВ

Ранее [1—3] показано, что эпоксикетоны при взаимодействии с первичными аминами в растворе бензола реагируют по карбонильной группе, образуя α , β -эпоксизометины.

В настоящей работе установлено, что 2-этил-2,3-эпоксипропаналь и 2,3-эпоксипропаналь в неводных растворителях взаимодействуют с аминами по карбонильной группе с сохранением эпоксидного цикла аналогично эпоксикетонам и 2,3-эпоксипропаналю [4] с образованием эпоксиальдиминов (III—XII), а в условиях избытка амина, особенно ароматического, с электроноакцепторным заместителем в орто-положении, образуют наряду с эпоксизометинами эпокси- *N, N*-ацетали (XIII—XVI).



где: III—VI: $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = R_3 = \text{H}$; $R_4 = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{п})$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(\text{п})$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{м})$, C_6H_5 .

VII—XII: $R_1 = R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{C}_2\text{H}_5$; $R_4 = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{п})$, C_6H_{11} , $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(\text{м})$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{о})$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{о})$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(\text{о})$;

XIII: $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = R_3 = \text{H}$; $R_4 = \text{C}_6\text{H}_5$;

XIV—XVII: $R_1 = R_2 = \text{H}$; $R_3 = \text{C}_2\text{H}_5$; $R_4 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{о})$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{о})$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(\text{о})$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(\text{о})$.

Стабильность эпокси- *N, N*-ацеталей (XIII—XVII) и легкость их образования зависят от природы карбонильной компоненты и строения взятого амина.