

При медленном насыщении диоксана CO_2 при 80° в течение 8—9 час. и последующем нагревании системы до 100° количество выделяющегося газа примерно равно объему растворителя. Объем выделявшегося CO_2 в этом случае измеряли так же, как и в кинетических опытах. Выделившийся при нагревании до 100° газ составляет 30—35% расчетного количества в работе [2]. Следовательно, выводы работы [2] не могут считаться обоснованными. По-видимому, «задержка» CO_2 могла быть вызвана поглощением его диоксаном по мере выделения. В тех случаях, когда скорость выделения CO_2 была достаточно велика (кривые 2 и 3), этого явления не наблюдалось.

Таким образом, в исследованных нами реакциях вода — изоцианат устойчивого при 80° карбаминового ангидрида в заметных количествах не образуется. Изучение реакции вода — изоцианат нами продолжается.

Поступило в редакцию
3 VII 1967

Ю. В. Александрова, Ф. А. Крючков,
О. Г. Тараканов

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Naegeli, A. Tuabji, L. Conrad, *Helv. chim. acta*, 21, 1127, 1938.
2. G. Shkarenko, G. T. Gmitter, E. E. Gruber, *Industr. and Engng Chem.*, 52, 605, 1960.
3. J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Rolyurethans*, London, part I, 1962, p. 180.

УДК 66.095.265:678.769

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

Глубокоуважаемый редактор!

В связи с проблемой механизма полимеризации кристаллических мономеров существенный интерес представляет установление картины роста полимерной цепи и образования полимера в решетке исходного мономера. Такая картина получена нами на примере фотополимеризации монокристаллов *n*-диэтинилбензола (толщиной 10^{-4} — 10^{-3} см) при комнатной температуре и 77°K , инициируемой УФ-светом ртутной лампы ДРШ-250.

Из кристаллооптических измерений в поляризованном свете и величин поляризационных отношений электронных и вибронных переходов в спектрах кристаллов мономера была вычислена ориентация молекул относительно осей показателя преломления кристалла (рис. 1).

Образцы монокристаллов мономера были двух типов: I — с развитой плоскостью, близкой к N_pN_m («чешуйки»); II — с развитой плоскостью, близкой к N_mN_g («иглы»). Факт протекания полимеризации устанавливался по пожеланию образцов, длинноволновому смещению спектров поглощения и образованию нелетучего остатка, частично растворимого в бензоле и диметилформамиде. Все эти показатели не различались для образцов типов I и II. В обоих случаях было отмечено и запределивание выхода полимера. Однако в образцах I (в отличие от II) при фотополимеризации (и при радиационной полимеризации γ -лучами Co^{60} : $G_{\text{комп}} \approx 20$; $G_{77^\circ\text{K}}$) возник сильнейший дихроизм (поляризационное отношение достигало 4). Дихроизм отсутствовал при термической полимеризации, он исчезал при переплавлении облученных образцов. Одновременно при переплавлении

происходила сегрегация желтой (полимерной) и бесцветной (мономерной) компонент, при повторной же экспозиции в бесцветных участках образцов типа I снова образовывался полимер (снятие запределивания) и возникал

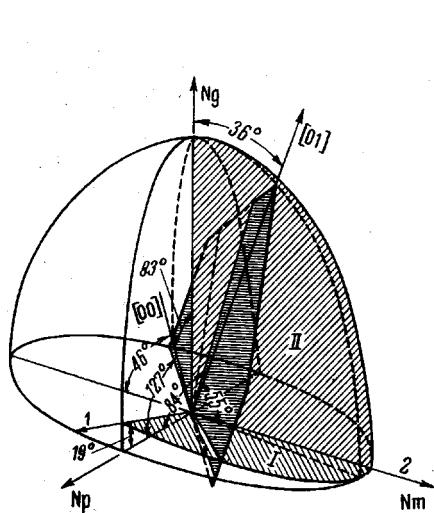


Рис. 1. Ориентация плоскости бензольного кольца относительно осей эллипсоида показателей преломления

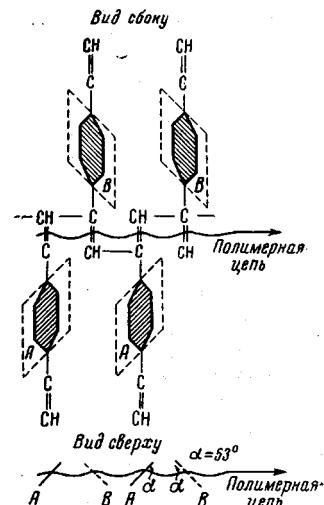


Рис. 2. Возможный вариант роста полимерной цепи, ориентированной внутри кристалла мономера

дихроизм. Все указанные факты свидетельствуют в пользу того, что образование полимерных цепей происходит вдоль оси N_p эллипса показателей преломления кристалла мономера, под углом около 53° к плоскости бензольных колец (рис. 2), причем накопление механических напряжений обусловливает запределивание выхода полимера.

Поступило в редакцию
8 VII 1967

*B. L. Броуде, B. И. Гольданский,
Д. А. Гордон*

УДК 661.728.86:678.01:54

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ОМЫЛЕНИЕМ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Глубокоуважаемый редактор!

Как известно, термин «гидратцеллюлоза» был принят в химии целлюлозы для обозначения одной из структурных модификаций целлюлозы. При этом считают, что по химическому строению гидратцеллюлоза не отличается от природной целлюлозы, независимо от способа ее получения (переосаждение целлюлозы, омыление эфиров, размол целлюлозных волокон [1]).

Нами был исследован состав гидратцеллюлозы, полученной омылением нитрата целлюлозы (содержание азота 12,5%, степень замещения 2,4) 25%-ным спиртовым раствором NH_4SH . Омыление проводили при комнатной температуре в течение 6 час. Продукт омыления, не содержащий азота, был подвергнут полному гидролизу, и смесь сахаров, полученная после