

лат, очищенные по общепринятым методикам. Образец помещали в ячейку, в крышке которой под тефлоновой решеткой находилась фотопленка, изолированная фильтровальной бумагой. После вакуумирования производили диспергирование образца твердого геля в течение 3 мин. при -60° . Все операции производили в темноте.

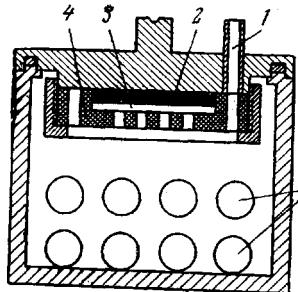


Схема ячейки к лабораторной вибромельнице:

1 — штуцер; 2 — фотопленка или твердая акриловая кислота; 3 — защитный фильтр; 4 — тефлоновая сетка; 5 — мелющие тела

Было установлено, что в местах отверстий в тефлоне наблюдается почернение фотопленки после ее проявления, что указывает на значительную электронную эмиссию, возникающую при диспергировании образцов твердых тел.

Если вместо фотопленки под тефлоновую сетку поместить слой твердой очищенной акриловой кислоты (т. пл. 12,5°, n_D^{20} 1,4224), то после 3 мин. диспергирования образцов твердых тел в аналогичных условиях и растворения слоя испытуемого мономера в воде, при добавлении насыщенного раствора NaCl выделяется полиакриловая кислота. В растворе контрольного образца следов полиакриловой кислоты не обнаружено.

Таким образом показано, что электронная эмиссия, возникающая при расколе твердых тел, способна инициировать твердофазную полимеризацию акриловой кислоты.

Поступило в редакцию
23 III 1967

Ю. С. Симаков, Н. К. Барамбайм

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбайм, Ю. С. Симаков, Высокомолек. соед., 8, 235, 1966.
2. J. Kramér, Z. Phys., 125, 739, 1949.
3. Н. А. Кротова, В. В. Карапов, Докл. АН СССР, 92, 607, 1953.

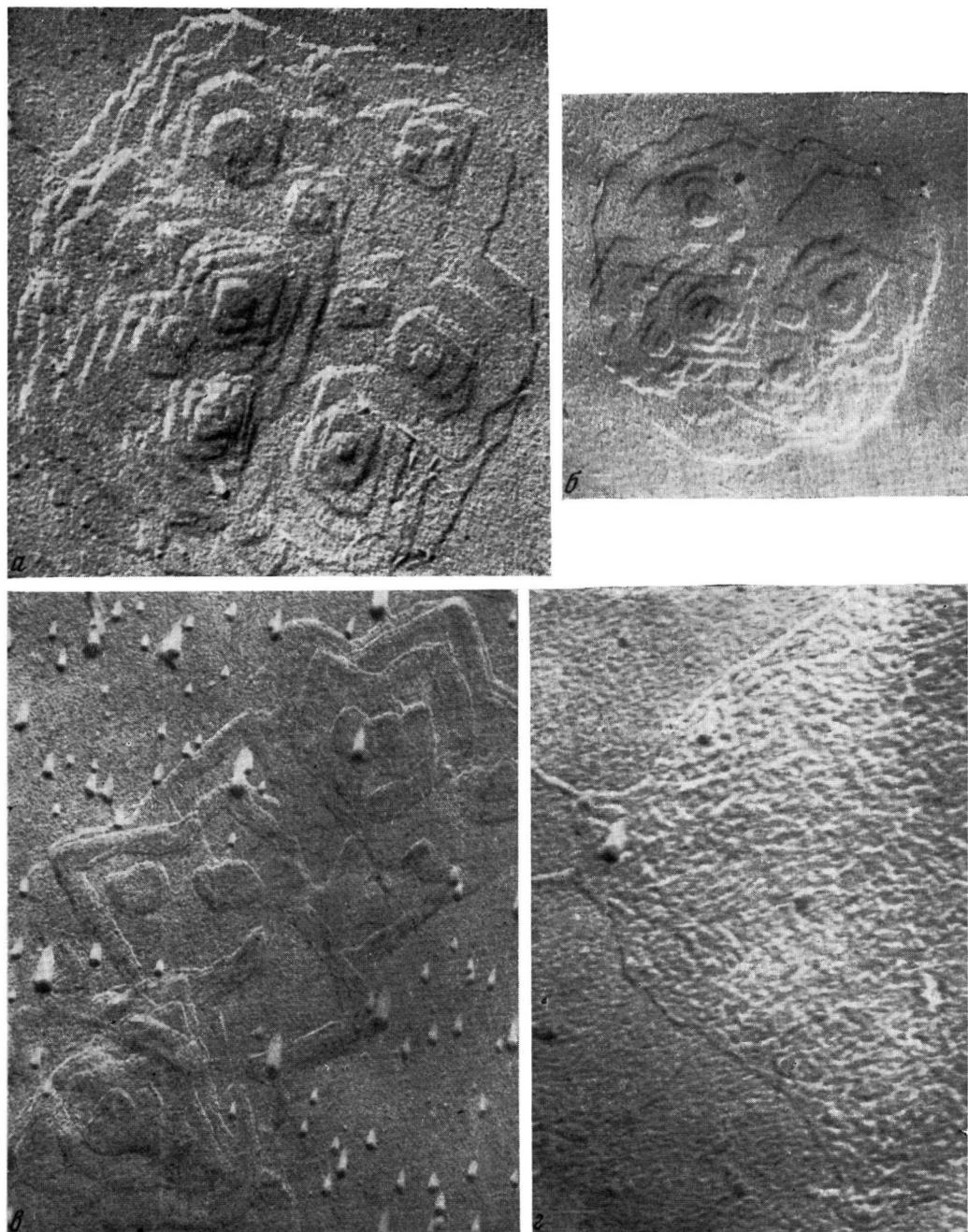
УДК 661.728.82:678.01:53

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ЕДИНИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Как известно первые сведения о получении единичных кристаллов триацетата целлюлозы были получены Гессом [1]. Однако только в последнее время при использовании электронномикроскопического метода и специально подобранных условий удалось получить из разбавленных растворов единичные кристаллы триацетата целлюлозы [2, 3].

Нами было установлено, что подобные кристаллы образуются также в пленках из триацетата целлюлозы при несколько замедленном процессе пленкообразования, осуществляемом на твердой поверхности, при комнатной температуре. Были исследованы промышленные и лабораторные образцы триацетатов целлюлозы, полученные в гомогенных и гетерогенных условиях ацетилирования с содержанием связанной уксусной кислоты в пределах 62,4—62,5%. Пленки готовили нанесением 0,05%-ного раствора триацетата целлюлозы в метиленхлориде на свежеобразованную поверхность слюды или угольного слоя, напыленного на поверхность слюды. Замедление испарения растворителя достигали тем, что процесс плен-



Электронномикроскопические снимки. Единичные кристаллы триацетатов целлюлозы, полученных по гомогенному (*а*) и по гетерогенному (*б*) методам (увел. 30 000 и 24 000 соответственно). Пленки из ацетатов целлюлозы, полученных по гомогенному (*в*) и гетерогенному (*г*) методам (содержание связанной уксусной кислоты 59,4 и 60% соответственно; увел. 28 000 и 60 000 соответственно)

кообразования осуществляли под колпаком, где ставили также чашечку с метиленхлоридом. Пленкообразование заканчивалось в течение 2 час., после чего пленку дополнительно высушивали в течение 6 час. при комнатной температуре. Полученные тончайшие пленки хорошо снимались с поверхности подложки, их оттеняли под углом 7° палладием и наносили на сетку. Электронномикроскопические снимки единичных кристаллов триацетатов целлюлозы, полученных по гомогенному и гетерогенному способам ацетилирования, весьма схожие с данными работы [3], приведены на рисунке, *a* и *b*.

Представляло интерес определить возможность кристаллизации ацетатов целлюлозы с несколько уменьшенным содержанием связанный уксусной кислоты. Для этой цели были использованы лабораторные образцы, ацетилирование которых в гомогенных и гетерогенных условиях обеспечивало образование продуктов с содержанием связанный уксусной кислоты в пределах 59,4—60 %. Получение пленок и их подготовка были теми же, что и для триацетатных пленок. Электронномикроскопические снимки пленок приведены на рисунке *a* и *b*, из которых видно, что в пленках ацетатов целлюлозы, содержащих 59,4 % связанный уксусной кислоты, полученных в гомогенных условиях, осуществляется некоторая кристаллизация с образованием несовершенных кристаллических структур, но в пленках ацетатов целлюлозы с 60 % связанный уксусной кислоты, полученных в гетерогенных условиях, никакой кристаллизации не наступает. Эти данные позволяют сделать два важных вывода. 1. По-видимому, даже для таких жесткоцепных полимеров, как ацетаты целлюлозы, некоторое нарушение регулярности строения макромолекул не мешает осуществлению кристаллизационных процессов, что хорошо известно для многих синтетических полимеров. 2. Гетерогенные условия ацетилирования настолько усугубляют нарушение регулярности строения макромолекул, что кристаллизация продукта уже невозможна.

Поступило в редакцию
14 IV 1967

В. Н. Лалева, П. В. Козлов, К. Д. Димов

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hess, Z. Angew. Chem., 37, 999, 1924.
2. B. G. R a n b y, R. W. N o e, J. Polymer Sci., 51, 337, 1961.
3. R. S. M a n l y, Nature, 4, 189, 391, 1961.