

2. Показано, что полученные производные целлюлозы независимо от строения алкильного остатка практически полностью растворяются в холодной воде при степени замещения 0,3 и выше.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Gaertner. Pat. США, 2 799 702, 1957; Chem. Abstrs., 51, 15156e, 1957.
2. H. Hass, Pat. ФРГ, 937 949, 1956; Chem. Abstrs., 50, 12108i, 1956.
3. J. Helberger, R. Heyden, Pat. ФРГ, 941 977, 1956; Chem. Abstrs., 53, 1145f, 1957
4. J. Helberger, G. Manecke, R. Heyden, Ann. Chem., 565, 22, 1949.
5. J. Strating, G. Moes, W. Vogel, Англ. пат. 879 133; Chem. Abstrs., 57, 2314f, 1962.
6. Н. Н. Шорыгина, З. И. Кузнецова, К. Ф. Паус, В. М. Простякова, А. М. Лазукина, Авт. свид. 201 273, Бюлл. изобретений, 1967, № 18.
7. K. Fischer, Industr. and Engng. Chem., 56, 41, 1964.
8. E. Goethals, G. Natuus, Makromolek. Chem., 93, 259, 1966.
9. W. Schoniger, Microchim. acta, 1955, 123.
10. J. Helberger, Ann. Chem., 588, 71, 1954.
11. J. Helberger, H. Zanterman, Ann. Chem., 586, 158, 1954.
12. J. Helberger, G. Manecke, H. Fischer, Ann. Chem., 562, 34, 1949.

УДК 678.01:53:678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРУПП В ПОЛИМЕРАХ МЕТИЛАКРИЛАТА И ВИНИЛАЦЕТАТА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

O. Н. Трапезникова, Т. В. Белопольская

В настоящей работе приведены результаты измерения ИК-спектров поглощения полиметилакрилата (ПМА) и поливинилацетата (ПВА) в области частот 1100—1400 см^{-1} при температурах 77 и 295° К.

Инфракрасные спектры поглощения ПМА и ПВА при комнатной температуре были получены и рассмотрены рядом авторов [1, 2]. Исследуемая область частот соответствует C—O валентным колебаниям.

Ранее нами был исследован спектр поглощения полиметилметакрилата (ПММА) в той же области частот при температурах 66, 77 и 295° К [3]. Было показано, что сложная интенсивная полоса 1100—1300 см^{-1} состоит из 5 компонент, причем между двумя компонентами существует взаимосвязь, а именно: увеличение интегральной интенсивности полосы 1197 см^{-1} происходит за счет уменьшения интенсивности полосы 1172 см^{-1} . Это дало нам основание заключить, что эти полосы обусловлены наличием двух изомерных состояний и относятся к поворотной изомерии внутри эфирной группы. Полоса 1197 см^{-1} относится к более устойчивому, а полоса с максимумом 1172 см^{-1} к менее устойчивому состоянию. При 67° К полоса 1172 см^{-1} почти исчезает, что указывает на вымораживание соответствующего изомера при понижении температуры.

Аналогичные выводы были сделаны нами на основании измерений температурной зависимости двойного лучепреломления ПММА при низких температурах [4]. Изменение двойного лучепреломления выше 40° К мы связали с изменением анизотропии поляризуемости эфирной группы и объяснили переходом этой группы из *цикло*-конформации, более устойчивой при низких температурах, в пространственную *транс*-конформацию, которая осуществляется при повороте O—CH₃ вокруг связи C—O на 60°.

ПМА отличается от ПММА только отсутствием боковой метильной группы в цепи главных валентностей. Эта группа в ПМА заменена атомом водорода. Температурная зависимость двойного лучепреломления ПМА при низких температурах и в этом случае указывает на возбуждение поворотной изомерии выше 40° К, хотя эта зависимость в ПМА выражена менее отчетливо, чем в ПММА [5]. Меньшее изменение поляризуемости эфирной группы ПМА при большей свободе вращения было нами объяснено поворотом группы на 160°, так как легко показать (принимая аддитивность поляри-

зумости), что при повороте группы $O-CH_3$ на 180° анизотропия поляризуемости эфирной группы не изменится. Что касается дипольного момента эфирной группы, то он изменится, при этом связь $C-O$ в группе $O-CH_3$ будет взаимодействовать со связью $C-C$. Это обстоятельство может отразиться на положении полосы поглощения второго изомера ПМА по сравнению с ПММА.

Поливинилацетат является структурным изомером полиметилакрилата, при этом одна из двух единичных $C-O$ связей у ПВА соединяет боковую ацетатную группу с углеродной цепочкой. В ПВА в отличие от ПММА и ПМА, вращение вокруг обеих связей $C-O$ может менять анизотропию поляризуемости. Как показали измерения температурной зависимости двойного лучепреломления вплоть до $20^\circ K$ [5], в ПВА нет поворотной изомерии. Незначительное изменение двойного лучепреломления с температурой имеет иной характер, чем в случаях ПМА и ПММА, и может быть объяснено возбуждением крутильных колебаний в ацетатной группе.

Результаты

На рис. 1 и 2 представлены измеренные нами спектры поглощения ПМА и ПВА при 77 и $295^\circ K$ в области частот от $1100-1400\text{ cm}^{-1}$. Примененная методика эксперимента аналогична ранее описанной [6]. Как видно из рис. 1, в ПМА имеется полоса поглощения, аналогичная полосе в ПММА. Она имеет четыре отчетливо выраженных максимума и понижение температуры, так же как и в ПММА, ведет к возрастанию полосы 1197 cm^{-1} . Можно заметить, что с уменьшением температуры происходит общее увеличение интенсивности полос поглощения и сдвиг их на $3-5\text{ cm}^{-1}$ в сторону больших частот.

Было произведено разделение этой сложной полосы на составляющие, исходя из предположения, что контур полосы поглощения описывается дисперсионной формулой. Мы нашли ее строение несколько отличным от полосы ПММА. В ПМА эта полоса состоит из шести компонент, две из них взаимосвязаны — это полосы 1197 и 1223 cm^{-1} . С понижением температуры интегральная интенсивность полосы 1197 cm^{-1} настолько же возрастает, насколько уменьшается интегральная интенсивность полосы 1223 cm^{-1} . Таким образом, и в этом случае мы наблюдаем проявление поворотной изомерии в эфирной группе, причем полоса 1197 cm^{-1} , так же как и в ПММА, относится к более устойчивому изомеру. Однако в случае ПМА полоса поглощения, соответствующая менее устойчивому изомеру (1223 cm^{-1}), сдвинута по отношению к полосе 1197 cm^{-1} в сторону больших частот на 26 cm^{-1} (у ПММА на 25 cm^{-1} в сторону меньших частот). Полоса 1223 cm^{-1} менее активна, чем полоса 1172 cm^{-1} в ПММА. Это может быть связано с тем, что при предполагаемом повороте группы на 160° связь $C-O$ в группе $O-CH_3$ будет взаимодействовать преимущественно со связью $C-C$, а не с $C=O$.

Разность энергий изомерных состояний эфирной группы, вычисленная по полученным спектральным данным, равна приблизительно $120\text{ кал}/\text{моль}$. Это значение разности энергий меньше, чем у ПММА, что соответствует тому факту, что в ПМА внутри эфирной группы осуществляется большая свобода вращения.

Что касается полос 1250 и 1277 cm^{-1} , то их интенсивность (в пределах погрешности) меняется при понижении температуры в соответствии с общим увеличением интенсивности всей полосы. Они аналогичны таким же полосам в ПММА, и их природа пока не выяснена. Мы не можем в настоящее время указать также и на происхождение полосы с максимумом 1157 cm^{-1} , можем только заметить, что ее нет в спектре полимера метилметакрилата, но что она присутствует в спектре его мономера при низких температурах [7].

В спектре поглощения ПВА, изображенном на рис. 2, *a*, имеются две полосы поглощения с частотами максимумов 1245 и 1375 cm^{-1} . Полоса 1245 cm^{-1} связывается различными авторами со скелетным колебанием ацетатной группы, а полоса 1375 cm^{-1} с симметричными деформационными колебаниями метильных групп [1, 2]. При понижении температуры от $295^\circ K$

до 77° К контур полосы 1245 cm^{-1} остается подобным самому себе. Таким образом, в исследуемой области спектра ПВА нет таких изменений, которые указывали бы на существование поворотной изомерии в ацетатной

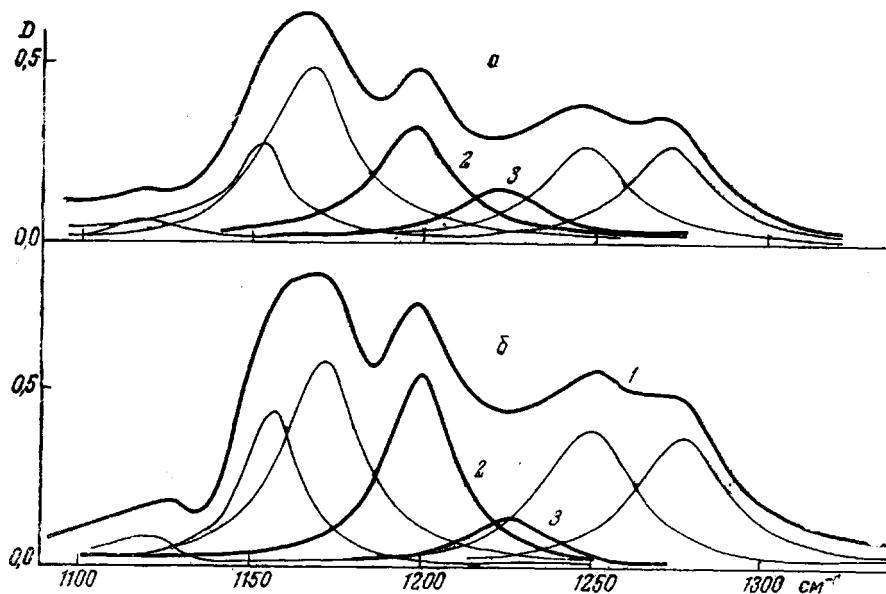


Рис. 1. Разложение на составляющие полосы поглощения ПМА в области частот $1100-1350 \text{ cm}^{-1}$ при 295 (а) и 77° К (б):

1 — экспериментальная суммарная кривая, 2, 3 — составляющие полосы, относящиеся к двум изомерным состояниям эфирной группы

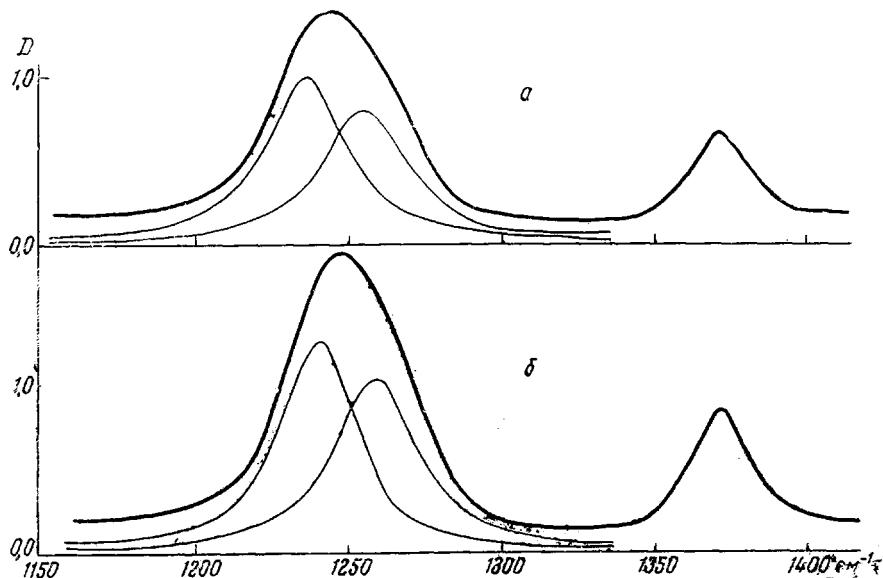


Рис. 2. Разложение на составляющие полосы поглощения ПВА в области частот $1150-1330 \text{ cm}^{-1}$ при 295 (а) и 77° К (б)

группе, что находится в полном соответствии с выводами, сделанными на основании температурной зависимости двойного лучепреломления ПВА.

Следует отметить, что в ПВА исследуемая полоса поглощения очень интенсивна и широка по сравнению с полосами ПМА, кроме того, она несколько асимметрична. Мы предполагаем, что эта полоса сложная и со-

стоит из двух полос, одинаково меняющихся с температурой. На рис. 2 приведено разделение полосы на две составляющие с частотами максимумов 1237 и 1256 см^{-1} , отношение интегральных интенсивностей которых остается постоянным при понижении температуры. Мы считаем возможным отнести их к валентным колебаниям двух единичных связей С—О. Это предположение, однако, не согласуется с интерпретацией авторов работы [2], исследовавших дихроизм основных полос поглощения в спектре ПВА, где валентному колебанию С—О-связи, входящей в состав ацетатной группы, приписывается полоса 1245 см^{-1} , а валентному колебанию второй С—О-связи — полоса 1025 см^{-1} . Однако, сопоставляя ИК-спектры поглощения ПММА, ПМА и ПВА в рассматриваемой области частот, можно видеть, что в случае ПММА и ПМА, где существует поворотная изомерия внутри боковой группы, имеются три компоненты, а в случае ПВА, где поворотной изомерии нет, только две компоненты, что подтверждает правильность предлагаемого нами отнесения полос в ПВА.

Выводы

Приведены спектры поглощения полиметилакрилата и поливинилацетата в области С—О валентных колебаний, измеренных при 77 и 295°K . В области частот 1100 — 1300 см^{-1} находится широкая интенсивная полоса поглощения, контур которой меняется с температурой. Разделяя эту полосу на компоненты (их оказалось шесть) и сравнивая между собой поведение отдельных компонент при изменении температуры, был сделан вывод о наличии в полиметилакрилате поворотной изомерии в эфирной группе. В поливинилацетате в той же области частот имеется одна широкая полоса поглощения, контур которой с изменением температуры не меняется.

Физический институт
Ленинградского государственного
университета им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
17 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Thompson, P. Torkington, Trans. Faraday Soc., **41**, 246, 1945.
2. A. Elliott, E. J. Ambrose, R. B. Temple, J. Chem. Phys., **16**, 877, 1948.
3. О. Н. Трапезникова, Т. В. Белопольская, Оптика и спектроскопия, **22**, 974, 1967.
4. О. Н. Трапезникова, Физика твердого тела, **1**, 656, 1959.
5. О. Н. Трапезникова, Е. И. Феофанова, Вест. ЛГУ, серия физ. и хим., **10**, 60, 1965.
6. О. Н. Трапезникова, Т. В. Белопольская, Высокомолек. соед., **A9**, 2659, 1967.
7. О. Н. Трапезникова, Т. В. Белопольская, Сб. докл. Второй межвузовской конференции по физике жидкого состояния, Самарканд, 1966.

УДК 66.095.26:678.746

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ АЛКИЛ-ТРЕТ. АЛКИЛПЕРЕКИСНЫМИ ЭФИРАМИ ДИМЕТИЛЕНГЛИКОЛЯ

*O. M. Mashnenko, A. E. Batog, N. I. Mironenko,
M. K. Romanovich*

Многочисленные данные, имеющиеся в литературе [1—4] по синтезу и инициирующей активности перекисных соединений, содержащих функциональную группу и третичный алкилперекисный радикал, получены при изучении перекисей, синтезированных из гидроперекисей третичных алкилов и хлорангидридов (ангидридов) карбоновых и элементоорганических