

9. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, А. Л. Рusanов, В. В. Коршак, Е. С. Тамбовцева, Высокомолек. соед., А9, 1369, 1967.
10. H. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2717, 1956.
11. H. R. Bredereck, K. Gomperg, K. Klemm, H. Remppfer, Chem. Ber., 92, 837, 1959.
12. H. R. Bredereck, K. Gomperg, K. Klemm, Chem. Ber., 92, 1457, 1959.
13. G. M. Coppinger, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1372, 1954.
14. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, Hch. Zollinger, Helv. chim. acta, 42, 1653, 1959.
15. И. Л. Кунинянц, Ю. А. Чебурков, Ю. Е. Аранов, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1038.
16. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Г. С. Матвелашили, Высокомолек. соед., Б9, 819, 1967.
17. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, изд-во «Мир», 1965, стр. 409.

УДК 678.01:54:661.728.82

К ФОТО- И ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОМУ РАСПАДУ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

**В. П. Дубяга, О. П. Козьмина, В. Е. Беляков,
Н. А. Зайчукова**

Ацетилцеллюзата под влиянием ультрафиолетовой радиации (УФ) в атмосферных условиях подвержена процессам деструкции, которые еще недостаточно изучены [1–3].

Ниже приводятся экспериментальные данные, полученные нами при облучении пленок триацетата целлюлозы (ТАЦ) ртутно-кварцевой лампой в присутствии кислорода и в вакууме.

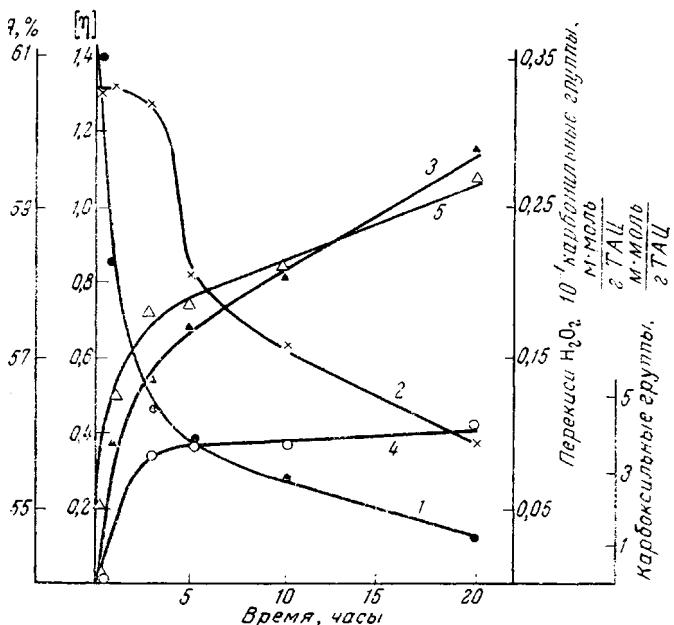


Рис. 1. Изменение характеристической вязкости, ацетильного содержания (A) и образование функциональных групп при облучении ТАЦ в везерометре:

1 — изменение $[\eta]$; 2 — изменение содержания ацетильных групп;
3 — накопление перекисных, 4 — карбоксильных и 5 — карбонильных групп

В первые часы облучения происходит резкое снижение степени полимеризации эфира (рис. 1). При действии УФ на воздухе или в атмосфере кислорода образуются перекисные производные ТАЦ, на что указывалось и ранее [4]. В макромолекуле ТАЦ при фотоокислении наряду с переки-

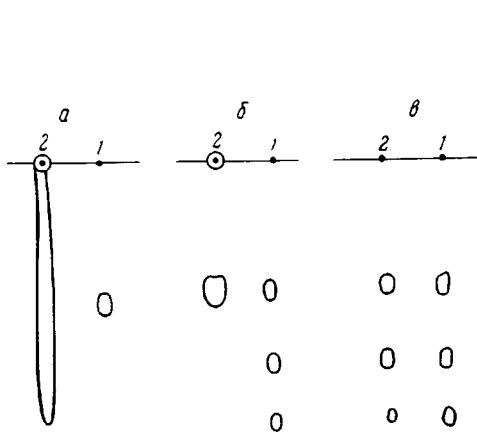


Рис. 2
Рис. 2. Хроматограммы водорастворимых продуктов деструкции
ТАЦ (а), то же после кислотного гидролиза (б и в):

а и б — после 8 час.; в — после 70 час. облучения; а — растворитель 1, время разделения 12 час.; расстояние от линии старта до центра пятна — R глюкозы (1) 9,8 см; б и в — растворитель 2, время разделения 24 часа; R глюкозы 18,5 см, арабинозы 19 см, ксилозы 23,5 см; 1 — стандартная смесь, 2 — продукты

Рис. 3. Спектр ЭПР ТАЦ, облученного в вакууме

сями образуются карбонильные и карбоксильные группы и снижается содержание ацетильных групп (рис. 1).

ТАЦ в результате фотокисления начинает частично растворяться в воде. При экстракции водой (при 20°) пленок ТАЦ, облученных в течение 8 час., извлечены ацетилированные глюкоза и олигосахариды, из которых при кислотном гидролизе выделена глюкоза (рис. 2, а и б). При более дли-

Состав газообразных продуктов фото- и фотоокислительного распада ТАЦ *

<i>m/e</i>	Продукты	Облучение в вакууме	Облучение в кислороде
58	CH ₃ COCH ₃	2	8
44	CO ₂	2560	59000
30	C ₂ H ₆	8	68
28	CO	4550	28200
18	H ₂ O	10	92
16	CH ₄	555	1250
2	H ₂	—	5

* В таблице приведены относительные интенсивности только молекулярных пиков.

тельном облучении во фрагментах олигосахаридов появляются пентозные звенья, дающие при гидролизе арабинозу и ксилозу (рис. 2, в). Обе пентозы были выделены также из продуктов фотоокисления целлюлозы [5]. Арабинозные звенья образуются при разрыве C₁—C₂ связей пиранозных циклов. Образование ксилозных звеньев можно представить как результат

декарбоксилирования уроновых карбоксилов, которые образуются в подобных условиях [3].

Для сравнительной оценки действия кислорода при УФ-облучении ТАЦ облучали в одинаковых условиях в кварцевых ампулах в вакууме и атмосфере кислорода. Состав летучих продуктов в этих опытах определяли на масс-спектрометре (таблица).

При облучении в кислороде выделяются летучие продукты: CO_2 , CO , CH_4 , CH_2O , C_2H_6 , вода, следы ацетона и водорода. Эти же продукты образуются и при облучении в вакууме, но в меньшем количестве и в другом соотношении (таблица).

При облучении ТАЦ в вакууме зарегистрирован сигнал ЭПР (концентрация при 50 час. облучения $1,9 \cdot 10^{16}$ спин/г), свидетельствующий об образовании в процессе фотолиза ТАЦ макрорадикалов (рис. 3). При впуске в ампулу воздуха интенсивность сигнала снижается, падая до уровня шумов за 30 мин.

Полученные факты характеризуют механизм инициирования и взаимосвязь процессов фотолиза и фотокисления ТАЦ, их радикальный цепной характер. Активная роль в развитии этих процессов, несомненно, принадлежит перекисям и метильным радикалам. Об образовании метильных радикалов свидетельствует накопление метана, а также характерный для него сигнал ЭПР, который был обнаружен в аналогичном случае [6].

В присутствии кислорода процесс деструкции ТАЦ ускоряется за счет образования и распада перекисей эфира.

Свободные макрорадикалы, образующиеся при облучении ТАЦ в вакууме, по-видимому, вызывают образование $\text{C}=\text{O}$ -групп, найденных при анализе облученных образцов, чем и объясняется пожелтение пленок, особенно при облучении их в вакууме (рис. 4).

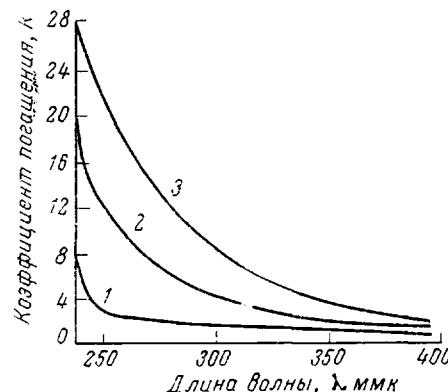


Рис. 4. УФ-спектры ТАЦ пленки:
1 — исходная, 2 — облучена 5 час. в кислороде, 3 — облучена 5 час. в вакууме

Методическая часть

Для облучения использовали образцы ТАЦ, полученного гомогенным способом с катализатором — серной кислотой. Образцы очищали от примесей обработкой 0,5% раствором соляной кислоты в течение 40 мин. с последующей отмыvkой до нейтральной реакции. При этом свойства ТАЦ (вязкость, ацетильное число, количество функциональных групп) не изменились. Пленки толщиной 50—60 μm формировали из раствора ТАЦ в смеси метиленхлорид — этанол (9 : 1) и сушили в вакууме до постоянного веса.

Облучение пленок проводили в везерометре АИПСТ-2-4-2 при 40° и относительной влажности воздуха 70% и в запаянных кварцевых ампулах в атмосфере кислорода при давлении газа 200 мм рт. ст. и в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ мм для масс-спектрометрических исследований.

Перекисные группы определяли иодометрически, карбоксильные по абсорбции метиленового голубого (колориметрически), карбонильные — гидроксилиаминовым методом, ацетильные — по Лемье [7].

Разделение водорастворимых продуктов деструкции ТАЦ (после упаривания их водного экстракта до концентрации 1—5% раствора) проводили посредством нисходящей хроматографии на бумаге с применением растворителей: 1) этилацетат — уксусная кислота — вода (6 : 3 : 3) и 2) этилацетат — пиридин — вода (8 : 2 : 1) как в [5] и проявителя — анилинфталата. Аналогичным образом эти продукты разделяли после их кислотного гидролиза 1 н. раствором H_2SO_4 до сахаров. Состав газообразных продуктов определяли химически и на масс-спектрометре МХ 13-03. Спектры ЭПР снимали на спектрометре РЭ 13-01; УФ спектры на СФ-4А.

Выводы

1. Деструкция ТАЦ при действии УФ-света обусловлена фотолизом и фотоокислением, протекающим по радикальному цепному механизму.

2. Деструкционные процессы сопровождаются разрывами в ацетильных группах и в пиранозном цикле по C₁—C₂ связям и окислением у C₆ до кислоты.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол
Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Montonna, C. C. Winding, Industr. and Engng Chem., 35, 782, 1943.
2. T. S. Lawton, H. K. Nason, Industr. and Engng Chem., 36, 1128, 1944.
3. E. Heuser, G. N. Chamberlin, J. Amer. Chem. Soc., 68, 79, 1946.
4. О. П. Козьмина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 2226.
5. A. Beelik, J. K. Hamilton, Das Papier, 13, 77, 1959.
6. С. К. Кудрина, Высокомолек. соед., 8, 1828, 1966.
7. R. U. Lemieux, C. B. Purves, Canad. J. Res., 25, 485, 1947.

УДК 678.743

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМОЧЕВИНЫ

Б. Ф. Маличенко, И. М. Сопина

В настоящее время возрос интерес к фторсодержащим гетероцепочечным полимерам, полученным поликонденсацией бифункциональных соединений. Более полно изучены фторсодержащие полиэфиры [1], которые нашли применение для промышленного производства масло- и морозостойких каучуков. Однако, их гидролитическая стойкость мала, особенно у полиэфиров, полученных на основе перфтордикарбоновых кислот. В меньшей степени изучены фторсодержащие полиамиды [2]. Из-за низкой основности фторированных диаминов, малой гидролитической устойчивости дихлорангидридов перфтордикарбоновых кислот и низкой термостабильности фторированных полиамидов, получить последние с высоким молекулярным весом методами равновесной или межфазной поликонденсации не удалось. В отличие от капролактама его фторированный аналог не полимеризуется [3].

Весьма высокой устойчивостью к действию сильных окислителей и высоких температур обладают фторированные полиамидины [4], полученные на основе диамидинов перфтордикарбоновых кислот или из смеси последних сmonoамидинами перфтордикарбоновых кислот. Опубликовано несколько патентов [5] по получению полиуретанов на основе фторированных диолов и нефтотрированных полизоцианатов. Сообщается, что эти полиуретаны обладают хорошей термоустойчивостью.

Ранее [6] были синтезированы фторсодержащие полиуретаны, у которых атомы фтора находились как в диольном, так и в диизоцианатном звеньях. Последний тип полиуретанов обладает повышенной температурой плавления, большей гидролитической стойкостью и повышенной термостабильностью по сравнению с нефтотрированными полиуретанами аналогичного строения. Следовало ожидать, что фторсодержащие полимочевины также будут иметь повышенную химическую и термическую устойчивость, обусловленную влиянием электроноакцепторного фторированного радикала на мочевинную группу. В настоящей работе описан синтез не известных до настоящего времени фторсодержащих полимочевин и исследованы их некоторые свойства.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Диизоцианаты и 1,6-гексаметилендиамин фракционировали в вакууме в токе азота непосредственно перед синтезом полимочевин. 1,6-Гексаметилендиизоцианат, т. кип. 140—142°/21 мм; дифенилметан-4,4'-диизоцианат,