

термомеханики [1, 2]. ДБС вводился в полимер в растворе этилового спирта, который затем испаряли при комнатной температуре при интенсивном перемешивании.

Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением содержания ДБС «амплитуда колебаний» T_c уменьшается (максимально 20° при 5%, 12° при 10% и практическое отсутствие колебаний при 15%). Контроль-

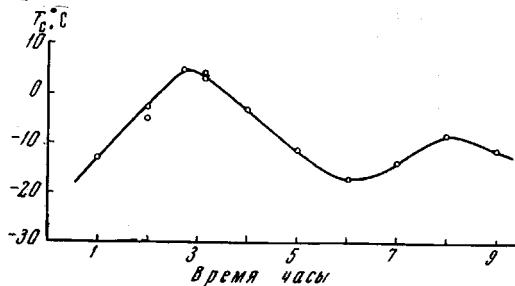


Рис. 2. Зависимость T_c сополимера с 5% ДБС от времени предварительного прогрева при 50° (T_c определяли рефрактометрически)

ный прогрев сополимера без добавления пластификатора не изменяет T_c . На рис. 2 приведена аналогичная зависимость T_c для сополимера с 5% ДБС, полученная рефрактометрическим методом из температурной зависимости коэффициента преломления образцов в виде тонких пленок [3]. Пленки готовились из раствора в циклогексаноне поливом на стеклянную поверхность с последующим вакуумированием при комнатной температуре в течение нескольких суток. Она также имеет колебательный характер.

Мы предполагаем, что колебательный характер изменений T_c кристаллического полимера связан со структурными превращениями в нем, что подлежит дальнейшему изучению.

Поступило в редакцию
23 II 1968

И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Крапивина, С. А. Аржаков, И. Н. Разинская, Высокомолек. соед., 8, 815, 1966.
2. Н. А. Окладников, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 8, 1191, 1966.
3. R. H. Wiley, J. Polymer Sci., 2, 10, 1947; 3, 455, 1948; 5, 609, 1950.

УДК 661.728.86:678.01:54

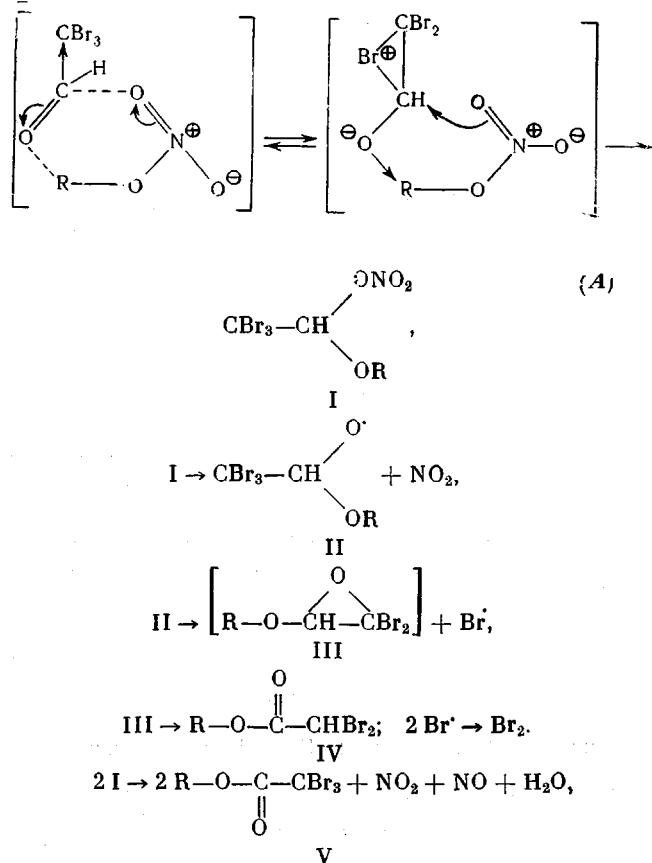
НОВАЯ РЕАКЦИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЗЫ С БРОМАЛЕМ

Глубокоуважаемый редактор!

При исследовании взаимодействия нитроцеллюзы (НЦ) с бромалемами было найдено, что реакция не ограничивается образованием полу-ацеталей бромалля, а протекает более глубоко с участием нитратных групп. Это первый пример количественного замещения нитроэфирных групп реагентом, который обладает в большей степени электрофильными, чем нуклеофильными, свойствами.

Реакцию проводили при 100° в избытке бромаля. Для реакции использовали НЦ со степенью замещения 2,2 ($N = 11,8\%$). Продукт реакции — белый порошок, который содержит 66—72% брома, легко растворим в этилацетате, диоксане, метаноле и других органических растворителях. Содержание брома не изменяется при обработке водой.

Найдено, что нитратные группы НЦ в указанных условиях не взаимодействуют с хлоралем, а гидрохинон не ингибитирует реакцию НЦ с бромалем. Кроме того, среди легколетучих продуктов реакции обнаружены двуокись азота и бром. На основании полученных данных нами предложена следующая схема протекания реакции:



где R — остаток целлюлозы.

Переходное состояние A легко осуществляется в случае бромаля, по-видимому, вследствие высокой полярности исходных реагентов и большой доступности внешних электронов атома брома для образования «бромониевого кольца». Последний фактор имеет, вероятно, существенное значение при стабилизации переходного состояния. Строение конечных продуктов IV и V хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Механизм реакции и свойства полученных продуктов изучаются.

Поступило в редакцию
11 III 1968

А. И. Поляков, Л. Н. Спирidonова