

тверждением первого заключения может служить произвольность выбора структурных разновидностей исследованных полимеров. Универсальность постоянства кристалличности при различных средствах воздействия на размер сферолитов подтверждается данными работы [10], в которой изменение размеров сферолитов проводили изменением скорости тепловой обработки полимеров. При этом кристалличность также оставалась неизменной.

Выводы

1. Проведено относительное измерение пиковых интенсивностей ряда «аморфных» и «кристаллических» инфракрасных полос поглощения полимеров с различной структурой цепей до и после введения в образец зародышеобразователя кристаллов — ацетата кадмия.

2. Показано, что введение в кристаллизующиеся полимеры зародышеобразователя, уменьшая размеры сферолитов, не изменяет общего содержания кристаллической части полимера.

Ленинградский научно-исследовательский
институт синтетического каучука

Поступила в редакцию
11 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Высокомолек. соед., 7, 2108, 1965.
3. И. И. Курбанова, Диссертация, 1966.
4. К. В. Нельсон, А. Б. Кулькова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 43.
5. Ю. В. Глазковский, В. Э. Згаевский, С. П. Ручинский, Н. М. Бакарджиев, Высокомолек. соед., 8, 1472, 1966.
6. S. Krimm, C. Liang, J. Polymer Sci, 22, 95, 1956.
7. F. M. Rugg, J. Polymer Sci, 11, 1, 1953.
8. К. В. Нельсон, Н. В. Козлова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 53.
9. В. Н. Никитин, Е. П. Покровский, Докл. АН СССР, 95, 109, 1954.
10. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, А. М. Вассерман, Докл. АН СССР, 146, 653, 1962.

УДК 66.095.26-13:661.728.85:678.746:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ АЦЕТОНЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИСТИРОЛОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Ю. П. Путинев, Г. Н. Зинина

В последние годы в литературе появилось большое число работ по получению привитых сополимеров целлюлозы и ее производных различными способами [1]. Однако систематические исследования продуктов привитой сополимеризации начались сравнительно недавно [2, 3]. Одним из наиболее перспективных методов исследования указанных продуктов является ИК-спектроскопия [4–6].

Целью настоящей работы является изучение методом ИК-спектроскопии продуктов привитой сополимеризации ацетосорбата (АЦС), ацетометакрилата (АМЦ) и ацетоолеата (АОЦ) целлюлозы [7–9] с полистиролом (ПС).

Синтез привитых сополимеров осуществляли путем разложения солями двухвалентного железа в присутствии стирола перекисных групп, полу-

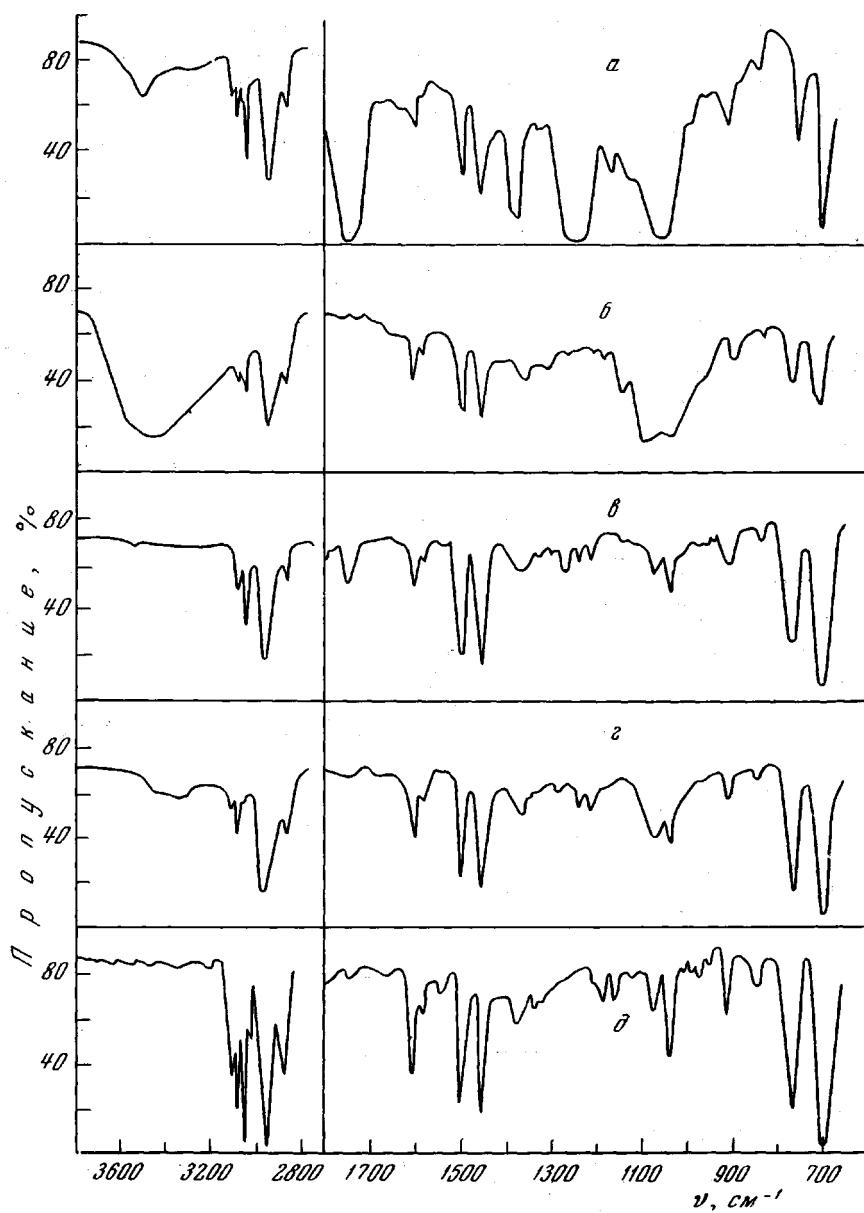


Рис. 1. ИК-спектры поглощения продуктов привитой сополимеризации АСЦ с ПС, полученных в жестких условиях окисления:

а — привитый сополимер АСЦ с ПС; *б* — привитый сополимер АСЦ с ПС после омыления; *в* — ПС, привитый к эфирным группам; *г* — привитый сополимер АСЦ с ПС после гидролиза

ченных при окислении ацетонепредельных эфиров целлюлозы 30%-ной перекисью водорода при 30° (мягкое окисление) или 15%-ной перекисью водорода при 80° (жесткое окисление) в течение 3 час. Для фракционирования продуктов привитой сополимеризации гомополистирол и гомоэфир целлюлозы экстрагировали последовательно бензолом и хлороформом. ПС, привитый к эфирным группам, выделяли экстракцией бензолом из остатка привитого сополимера после кипячения с 0,5 н. водноспиртовым (1:1) раствором NaOH в течение 12 час. Выделение ПС, привитого непосредственно к целлюлозе, проводили гидролизом омыленного остатка привитого сополимера 72%-ной серной кислотой. ИК-спектры поглощения были сняты на двухлучевых спектрофотометрах UR-10 и ИКС-22.

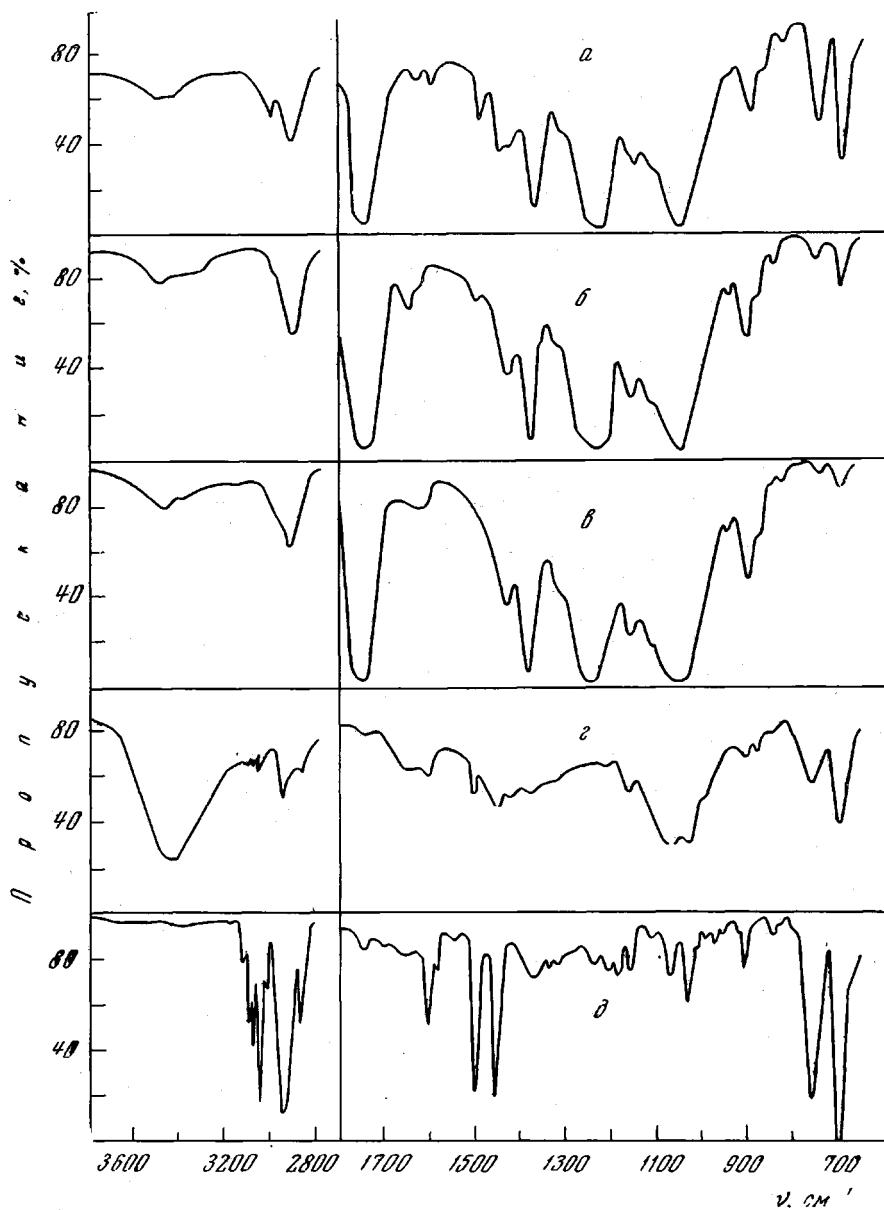


Рис. 2. ИК-спектры поглощения продуктов привитой сополимеризации АСЦ с ПС, полученных в мягких условиях окисления:

a — привитый сополимер АСЦ с ПС; *b* — эфир, не вступивший в реакцию и отмытый от сополимера хлороформом; *c* — триацетат целлюлозы после прививки полистирола; *d* — привитый сополимер АСЦ с ПС после омыления; *e* — привитый сополимер АСЦ с ПС после гидролиза

В спектре привитого сополимера АСЦ и ПС (рис. 1, *a*) наблюдается ряд полос поглощения, характерных как для ацетилцеллюлозной, так и для привитой части сополимера. Наряду с наиболее сильной полосой поглощения в области 1740 cm^{-1} (валентные колебания карбонильной группы АСЦ) и полосами поглощения при 1250 и 1060 cm^{-1} , характерными для эфирных групп $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ацетилцеллюлозы, наблюдается ряд полос поглощения ИС. Это в первую очередь полосы поглощения при 700 и 750 cm^{-1} неплоских деформационных колебаний СН монозамещенного бензольного кольца; при 1603 и 1495 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний С=С-связей ароматического кольца; при 1450 cm^{-1} , соответствующая

деформационным колебаниям метиленовых групп в боковой цепи полистирола, а также группа полос различной интенсивности в области поглощения валентных колебаний СН. Обращает на себя внимание почти полное отсутствие поглощения в области $1630-1650 \text{ см}^{-1}$, где поглощают двойные углерод-углеродные связи сорбиновой кислоты. Это говорит о том, что прививка ПС происходит в результате разрыва двойных связей сорбиновой кислоты.

После омыления и отделения бензолом ПС, привитого к эфирным группам, в спектре полученного продукта (рис. 1, б) наблюдается сильное увеличение поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп целлюлозы и появление широкой интенсивной полосы в области $1000-1100 \text{ см}^{-1}$, характерной для спектра целлюлозы. Отсутствие полосы поглощения карбонильных групп в области 1745 см^{-1} говорит о том, что омыление прошло полностью.

При сравнении рисунков 1, в и д видно, что в спектре ПС, выделенного после омыления привитого сополимера, наблюдаются полосы поглощения при 1745 см^{-1} (валентные колебания карбонильной группы) и более слабые полосы поглощения в области $1200-1300 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает прививку ПС к эфирным группам АСЦ.

Наконец, в спектре ПС, выделенного из остатка привитого сополимера после гидролиза (рис. 1, г), наблюдается слабая полоса поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп целлюлозы в области $3300-3400 \text{ см}^{-1}$ и полосы в области $1060-1070 \text{ см}^{-1}$, что может служить доказательством прививки части ПС непосредственно к целлюлозе.

В спектре привитого сополимера АСЦ с ПС, полученного в мягких условиях окисления (рис. 2, а), обращает на себя внимание присутствие слабой полосы поглощения в области 1640 см^{-1} , что свидетельствует о меньшем расходе двойных связей сорбиновой кислоты, чем при окислении в жестких условиях, хотя интенсивность этой полосы поглощения значительно уменьшается, что видно из сравнения этой полосы поглощения, характерной для валентных колебаний С=С-связи сорбиновой кислоты, с той же полосой в спектре АСЦ, не вступившего в реакцию привитой сополимеризации и отмытого хлороформом от привитого сополимера АСЦ с ПС (рис. 2, б). Соответственно и количество привитого ПС в данном случае было значительно ниже, чем при прививке в жестких условиях, и составляло 28% от веса сополимера против 43% в первом случае. В спектре привитого сополимера после его омыления (рис. 2, в), наряду с полосами поглощения, характерными для целлюлозы, наблюдается ряд полос поглощения ПС. ИК-спектр остатка привитого сополимера после гидролиза (рис. 2, г) свидетельствует о присутствии полос поглощения кислотных остатков ($1745, 1200-1300 \text{ см}^{-1}$), а также о полном отсутствии поглощения в области $3300-3400 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает прививку ПС исключительно к эфирным группам. Об этом же свидетельствует тот факт, что в аналогичных условиях прививки ПС к триацетату целлюлозы не происходит (рис. 2, в).

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии синтезированы и исследованы привитые сополимеры ацетосорбата, ацетометакрилата и ацетоолеата целлюлозы с полистиролом и подтверждено образование привитых сополимеров ацетонепредельных эфиров целлюлозы с полистиролом.

2. Показано, что прививка полистирола к ацетонепредельным эфирам целлюлозы в условиях жесткого окисления происходит как к эфирным группам, так и к целлюлозе, а в условиях мягкого окисления — исключительно к эфирным группам.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
7 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Успехи химии, 34, 1086, 1965.
2. Р. И. Кавалюнас, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1966, № 3, 54.
3. Р. И. Кавалюнас, Г. А. Шерпнева, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 240, 1966.
4. А. А. Гулина, Р. Марупов, Р. Г. Жбанков, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 1997, 1964.
5. Н. И. Гарбуз, Р. Г. Жбанков, Р. И. Кавалюнас, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А9, 123, 1967.
6. J. Fagaone, J. Ragasacco, C. Corgrossi, J. Appl. Polymer Sci., 5, 16, 1961.
7. Е. И. Беренштейн, Диссертация, 1966.
8. Р. П. Свистунова, Б. И. Айходжаев, Ю. Л. Погосов, Пласт. массы, 1966, № 6, 57.
9. О. К. Иоанидис, Ю. Л. Погосов, Б. И. Айходжаев, Р. Розыхунов, Б. Н. Кряжев, Л. В. Гурковская, Химич. волокна, 1966, № 3, 58.

УДК 66.095.26:678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА *n*-БУТИЛЛИТИЕМ

A. A. Коротков, B. H. Красулина

Отсутствие заместителя у α -углеродного атома молекулы метилакрилата (МА) в сравнении с молекулой метилметакрилата (ММА) оказывает значительное влияние на кинетический ход процесса полимеризации его *n*-бутиллитием. В таблице показано, что в условиях, когда MMA полимеризуется до глубины в 78%, полимеризация MA не имеет места. Весь катализатор в данном случае дезактивируется.

При увеличении концентрации катализатора в 3 раза MA можно заполимеризовать на 48% за 4 минуты. Дальнейшая выдержка во времени дает увеличение выхода только до 59%, в то время как полимеризация MMA в этих условиях протекает с меньшей скоростью и конверсия достигает 88%. На рис. 1 и 2 для сравнения приведены кинетические кривые полимеризации MA и MMA в среде толуола и гексана. Более крутой подъем кривых полимеризации MA как в среде толуола, так и в среде гексана свидетельствует о большей скорости процесса. Но факт, что при такой сравнительно большой концентрации катализатора процесс не удается довести до конца, является следствием того, что обрыв протекает также с большой скоростью. На рис. 1 приведены кинетические кривые для трех температур. Если кривые при -80° и -50° укладываются в представление об увеличении скорости реакции с повышением температуры, то при -30° о повышении скорости

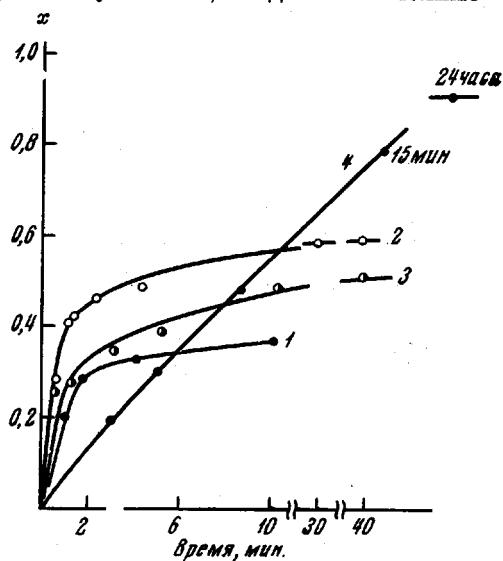


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MA *n*-бутиллитием в среде толуола; $m_0 = 1,00 \text{ моль/л}$; $n_0 = 0,0122 \text{ моль/л}$
Температура: 1 — -30° ; 2 — -50° ; 3 — -80° .
Для сравнения приведена кривая полимеризации MMA при -50° , $m_0 = 1,00 \text{ моль/л}$, $n_0 = 0,004 \text{ моль/л}$ (4)