

При оценке действия растворителя на более глубоких стадиях превращения следует учитывать как диссоциацию ассоциатов и повышение подвижности молекул олигомера, так и пластифицирующее действие растворителя на полимер, повышающее подвижность реакционных групп, «подвешенных» к трехмерному каркасу.

Основываясь на сказанном, легко уяснить причину резкого повышения эффективности действия растворителей с ростом их полярности (см. рис. 2), так как при этом достигается более полная диссоциация ассоциатов полярных молекул.

Таким образом, в данной работе мы встречаем случай, когда в олигомере реализуется кинетически невыгодная структура ассоциатов, в отличие от кинетически выгодных «заготовок», описанных в работах [7, 8].

Авторы выражают благодарность Г. В. Королеву за интерес, проявленный к этой работе.

### Выводы

Термометрическим методом исследована полимеризация  $\alpha,\omega$ -тритметакрил-бис-(пентаэритрит)адипината в присутствии растворителей. Показано, что начальная скорость полимеризации полифункциональных разветвленных олигоэфиракрилатов не подчиняется общей закономерности зависимости начальной скорости от вязкости, повышаясь при разбавлении растворителем, менее вязким, чем олигоэфиракрилат, причем наибольший эффект вызывают растворители с высокими значениями дипольного момента и диэлектрической проницаемости. В присутствии растворителей изменяется характер зависимости энергии активации процесса полимеризации пентаэритритовых олигоэфиракрилатов от глубины превращения, приближаясь к таковому для гликоловых олигоэфиракрилатов с гибким сложноэфирным блоком.

Поступила в редакцию  
18 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Е. Ф. Самарин, Г. В. Королев, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1967, вып. 1, стр. 153.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967; Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
3. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., 1, 951, 1959.
4. А. А. Берлин, Е. Ф. Самарин, И. Г. Сумин, Т. С. Козлова, Труды по химии и химич. технологиям, Горький, 1964, вып. 1, стр. 105.
5. Г. В. Королев, Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
6. Г. В. Королев, Ю. М. Альтер, Л. А. Жильцова, Пласт. массы, 1965, № 3, 9.
7. А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Докл. АН СССР, 170, 1073, 1966.
8. Н. Н. Творогов, Диссертация, 1967.

УДК 66.095.26:(661.728.36 + 678.744)-13

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДРЕВЕСНОЙ МАССЫ С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Н. И. Гарбуз, Г. С. Михайлов, Р. Г. Жбанков,  
Р. М. Лившиц*

В последнее время внимание исследователей привлекает применение методов модификации древесины, разработанных для синтеза привитых сополимеров целлюлозы [1, 2]. Проведение подобных исследований, кроме очевидной практической значимости, представляет и существенный теоретический интерес, так как древесный комплекс наряду с целлюлозой со-

держит значительное количество ее спутников (вещества, экстрагируемые органическими растворителями, гемицеллюлозы, лигнин). При этом большое значение имеет выяснение роли отдельных компонентов древесного комплекса в реакции привитой сополимеризации.

В настоящей работе приведены результаты исследования этого вопроса методом ИК-спектроскопии.

Прививку полиметилметакрилата (ПММА) к древесной массе и ее отдельным компонентам осуществляли методом передачи цепи от OH-радикалов, образующихся при катализитическом разложении  $H_2O_2$  [3]. Характеристика исследованных продуктов приведена в таблице.

**Характеристика исследованных продуктов**

Продукт, №	Наименование продукта	Методика получения	Предполагаемый состав
1	Древесная масса (ДМ)	—	Целлюлоза, лигнин
2	Холоцеллюлоза (ХЦ)	Обработка образца 1 10%-ной перекисью кислотой	Целлюлоза, пентозаны
3	Ксилан (К)	По методу Шорыгина	
4	Продукт привитой сополимеризации ДМ с ПММА	Прививка ПММА из водных растворов мономера	Целлюлоза, лигнин, ПММА
5	Продукт привитой сополимеризации ХЦ с ПММА	То же	Целлюлоза, пентозаны, ПММА
6	Продукт привитой сополимеризации К с ПММА	» »	То же
7	ПММА	Свободнорадикальная полимеризация мономера	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{OC}-\text{OCH}_3 \end{array}$
8	Диоксан — лигнин	Экстракция образца 1 диоксаном	Лигнин
9	Продукт привитой сополимеризации диоксана — лигнин и ПММА	Прививка ПММА к образцу 8	Лигнин, ПММА
10	Продукт привитой сополимеризации лигнина и ПММА	Выделен обработкой образца 4 72%-ной $H_2SO_4$ с последующим удалением привитого к углеводам ПММА экстракцией ацетоном	То же
11	Привитый ПММА	Гидролиз образца 5 72%-ной $H_2SO_4$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-\left(\text{CH}_2-\text{C}\right)_n\text{OCOCH}_3$
12	Гидролизный лигнин	Гидролиз образца 1 72%-ной $H_2SO_4$	Лигнин

Спектры изученных объектов были записаны на двухлучевом спектрофотометре UR-10 в областях 3800—2600 (призма из LiF), 1800—700 (призма из NaCl) и 700—400  $\text{cm}^{-1}$  (призма из KBr). Щелевая программа 4, скорость сканирования 50  $\text{cm}^{-1}/\text{мин}$ . Для получения спектров целлюлозосодержащих материалов использовали методику

прямого прессования волокон [4, 5], а в остальных случаях — методику прессования с КВг [5, 6] и получение пленок из растворов.

На рис. 1 приведены спектры привитых сополимеров ДМ, К и ХЦ с ПММА [2, 4, 6] в сопоставлении со спектрами ПММА [7], исходной ДМ [1], ХЦ [3] и К [5]. В спектре привитой ДМ и ХЦ в отличие от исходных продуктов наблюдается ряд новых полос при 2995, 2955, 1200, 845, 815 и 750  $\text{см}^{-1}$ , а также увеличение поглощения в областях 1735, 1460 и 1160  $\text{см}^{-1}$ , а в продуктах привитой сополимеризации К, кроме того, интенсивные полосы поглощения при 2850, 1395, 1275, 1070 и 995  $\text{см}^{-1}$ .

Отмеченные изменения связаны с наложением сильных полос ПММА, что свидетельствует о протекании привитой сополимериза-

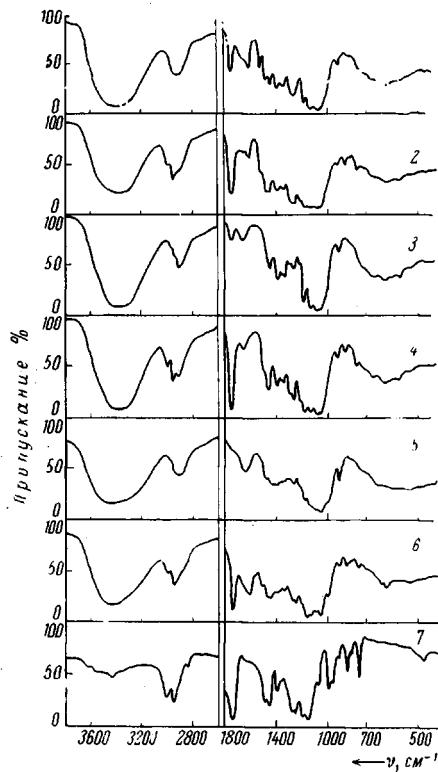


Рис. 1.

Рис. 1. ИК-спектры древесной массы, ксилина, холоцеллюлозы и их продуктов привитой сополимеризации:  
1 — древесная масса; 2 — продукт привитой сополимеризации ДМ с ПММА; 3 — холоцеллюлоза; 4 — продукт привитой сополимеризации холоцеллюлозы с ПММА; 5 — ксилин; 6 — продукт привитой сополимеризации ксилина и ПММА; 7 — ПММА

Рис. 2. Спектры лигнина и его продуктов привитой сополимеризации:  
1 — гидролизный лигнин; 2 — продукт 10; 3 — диоксан — лигнин; 4 — продукт 9 (обозначение, см. таблицу)

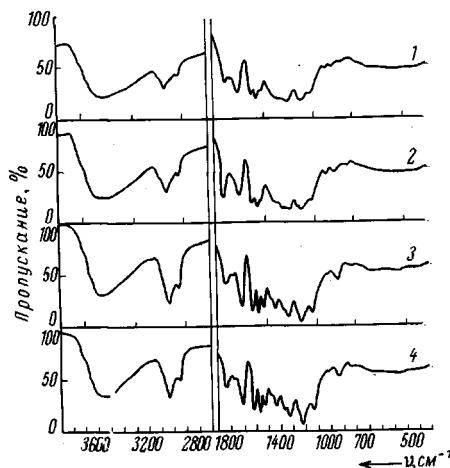


Рис. 2.

ции на выделенных из ДМ, ХЦ и К. Полосы 2995 и 2955  $\text{см}^{-1}$  следует приписать к асимметричным валентным колебаниям C—H в группах O—CH<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>, а полосу 1460  $\text{см}^{-1}$  — к внутренним деформационным колебаниям метильных и метиленовых групп [8]. Полоса 1735  $\text{см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями C=O-групп. Отсутствие полос поглощения ароматических колец (1600, 1515  $\text{см}^{-1}$ ) в спектрах ХЦ и привитого сополимера ХЦ свидетельствует о практически полном удалении лигнина в процессе выделения ХЦ. Однако наличие полосы 1740  $\text{см}^{-1}$  в спектре холоцеллюлозы указывает на содержание в этом образце некоторого количества карбоксильных групп.

Спектры древесного диоксана — лигнина (рис. 2, кривая 3) и продукта прививки ПММА на диоксан — лигнин (рис. 2, кривая 4) совершенно идентичны, в то время как спектр лигнина, выделенного из продукта привитой сополимеризации ДМ (рис. 2, кривая 2), отличается от спектра гид-

ролизного древесного лигнина (рис. 2, кривая 1) наличием ряда полос ПММА при  $2995$ ,  $1735$ ,  $1270$ ,  $1150$ ,  $850 \text{ см}^{-1}$  и увеличением поглощения в области  $1250$  и  $850 \text{ см}^{-1}$ . Эти данные указывают на то, что ПММА прививается к лигнину только при нахождении его в древесном комплексе. По-видимому, макрорадикалы лигнина образуются в результате переноса

цепи от растущего макрорадикала ПММА. На протекание этой реакции указывает отмеченное ранее уменьшение молекулярного веса привитого ПММА при возрастании содержания лигнина в ДМ.

С целью доказательства наличия химической связи между целлюлозой и ПММА в привитом сополимере были изучены спектры ПММА, выделенные из привитой ХЦ, в области валентных колебаний ОН-групп. Для исключения влияния сорбированной воды пленки ПММА из растворов в этилацетате тщательно сушили в вакууме. Как видно из рис. 3, в спектре выделенного ПММА наблюдается размытая полоса поглощения в области  $3150$ — $3500 \text{ см}^{-1}$ , которую наиболее вероятно отнести к гидроксильным группам концевых звеньев глюкопиранозы или олигомеров полисахарида. Из сопоставления спектров исследуемых образцов до и после сушки видно, что в данном случае сорбированная вода имеет сильное поглощение в

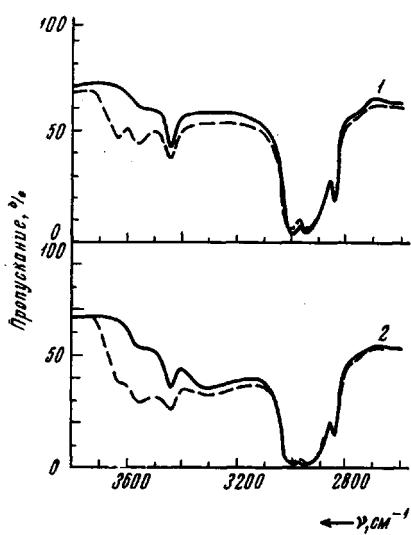


Рис. 3. Спектры образцов ПММА:  
1 — продукт 7; 2 — продукт 11. Пунктирные кривые — спектр образца до сушки, сплошные — после сушки (обозначение, см. таблицу)

области  $3700$ — $3500 \text{ см}^{-1}$  и не оказывает существенного влияния на область  $3200$ — $3500 \text{ см}^{-1}$ . Отчетливая полоса с максимумом  $3440 \text{ см}^{-1}$  может быть интерпретирована как обертон валентного колебания С=О-группы ПММА ( $1730 \text{ см}^{-1}$ ).

### Выходы

1. Методом ИК-спектроскопии исследованы продукты привитой сополимеризации древесной массы и полиметилметакрилата.

2. Показано, что в реакции участвуют холоцеллюлоза, пентозаны и лигнин. Прививка к лигнину имеет место только при его присутствии в комплексе с другими компонентами.

Институт физики АН БССР  
Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
19 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Killie, Industr. and Engng Chem., 56, 11, 1964.
2. А. С. Фрейдин, Действие ионизирующей радиации на древесину и ее компоненты, Гослесбумиздат, 1961.
3. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговина, Высокомолек сод., 7, 1529, 1965.
4. Р. Г. Жбанков, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, серия физ.-техн. наук, 1, 138, 1956.
5. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, изд-во «Наука и техника», 1964.
6. R. T. O'Connell, F. F. Du Pre, E. R. McCull, Analyt. Chem., 29, 988, 1957.
7. П. Н. Шорыгин, Химия целлюлозы, Госхимиздат, 1939.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.