

2. Показано, что для необлученного образца ПММА область молекулярных весов лежит в пределах от  $8 \cdot 10^4$  до  $1,6 \cdot 10^6$  и что при облучении образца до дозы 15 Мрад пределы МВР сильно смещаются в область молекулярных весов от  $6 \cdot 10^4$  до  $1,4 \cdot 10^5$ , в то время как кривая МВР, отвечающая образцу ПММА с защитной добавкой 2, облученному дозой 15 Мрад, занимает промежуточное положение. Ее область молекулярных весов лежит в пределах  $4,7 \cdot 10^4$  до  $3,4 \cdot 10^5$ .

Научно-исследовательский институт  
пластика масс

Поступила в редакцию  
16 VII 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

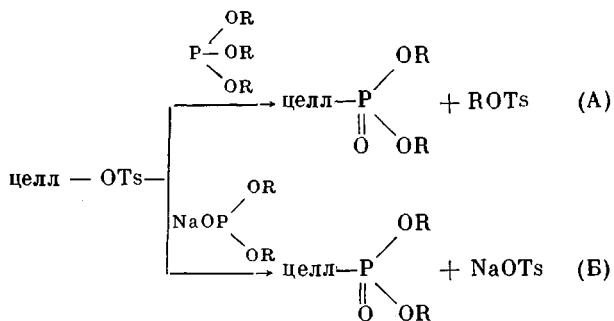
1. A. Charlesby, M. Ross, Nature, **171**, 1153, 1953.
2. L. Wall, M. Magat, Mod. Plast., **30**, 111, 1953.
3. P. Alexander, A. Charlesby, M. Ross, Chem. Abstrs, **43**, 8079, 1954.
4. P. Alexander, A. Charlesby, Nature, **173**, 578, 1954.
5. Л. В. Кондратьева, Б. В. Котов, Е. Л. Гефтер, В. И. Серенков, Высокомолек. соед., **B9**, 751, 1967.
6. S. Chinai, R. Valles, J. Polymer Sci., **39**, 363, 1959.
7. F. Eriksson, Acta chem. Scand., **10**, 378, 1956.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, гл. VI, 1964.

УДК 678.01:54:661.728.85:678.01:53

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОЗИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ТРИАЛКИЛФОСФИТАМИ И НАТРИЙДИАЛКИЛФОСФИТАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*У. М. Муратова, А. Юлдашев, А. Адылов,  
Ю. Т. Таипулатов, Х. У. Усманов*

Известно [1], что взаимодействие тозиловых эфиров низкомолекулярных спиртов с триалкилфосфитами и натрийдиалкилфосфитами сопровождается перегруппировкой соединений трехвалентного фосфора в производные пятивалентного фосфора. В связи с этим нами [2] были получены фосфорсодержащие производные целлюлозы по реакциям Арбузова (А) и Михаэлиса — Беккера (Б) взаимодействием тозиловых эфиров целлюлозы с вышеуказанными соединениями трехвалентного фосфора по следующей схеме:



Цель настоящей работы — изучение взаимодействия тозилатов целлюлозы с триэтилфосфитом, натрийдиметилфосфитом и строения полученных продуктов методом ИК-спектроскопии.

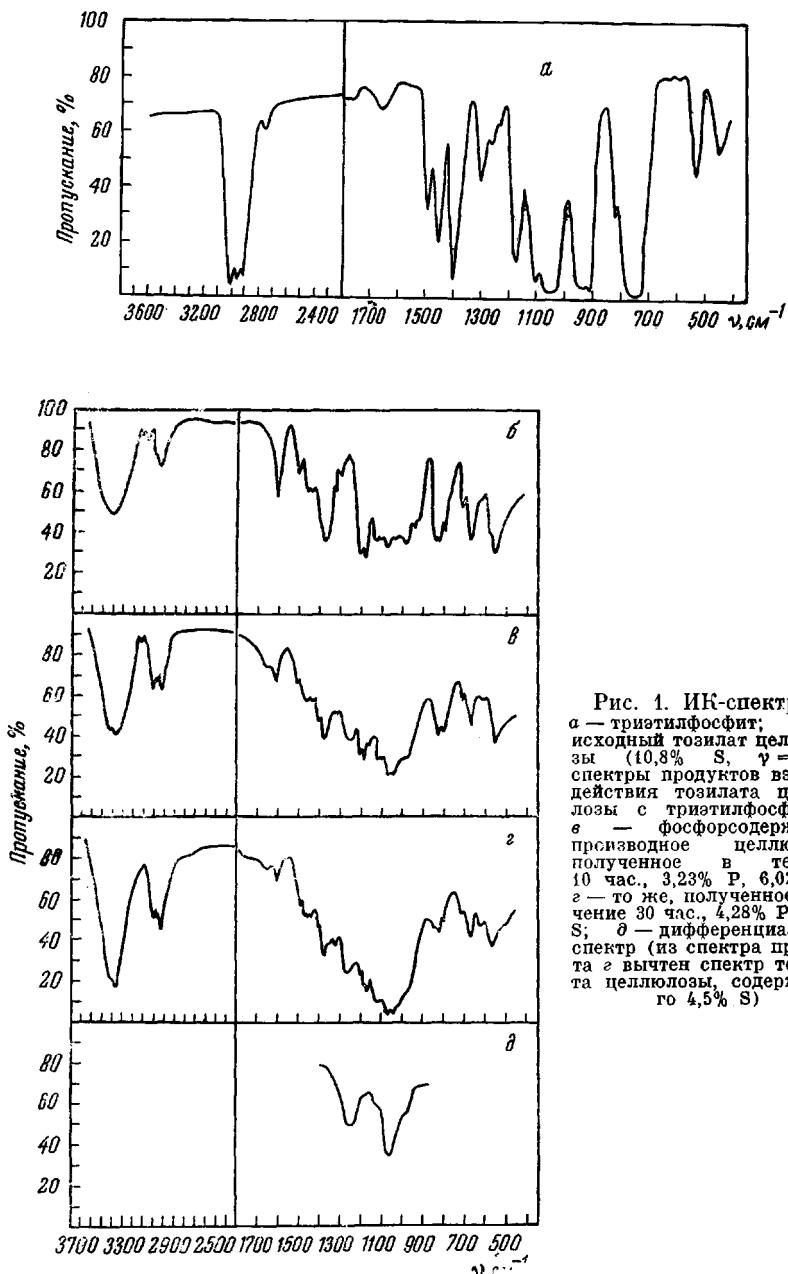


Рис. 1. ИК-спектры:  
 $\alpha$  — триэтилфосфит;  $\beta$  — исходный тозилат целлюлозы (10,8% S,  $\nu = 114$ ); спектры продуктов взаимодействия тозилата целлюлозы с триэтилфосфитом:  $\gamma$  — фосфорсодержащее производное целлюлозы, полученное в течение 10 час., 3,23% P, 6,02% S;  $\delta$  — то же, полученное в течение 30 час., 4,28% P, 4,5% S;  $\delta$  — дифференциальный спектр (из спектра продукта  $\gamma$  вычтены спектр тозилата целлюлозы, содержащий 4,5% S)

Спектры исследуемых соединений снимали на спектрофотометре UR-10 в области 2300—3700  $\text{cm}^{-1}$  (призма LiF), 700—1800  $\text{cm}^{-1}$  (призма NaCl) и 400—700  $\text{cm}^{-1}$  (призма KBr). Для получения спектров производных целлюлозы использовали методику прессования с KBr [3], для получения дифференциальных спектров — методику [4]. Спектр триэтилфосфита получен с использованием кювет из KBr толщиной 15  $\mu\text{m}$ .

Спектр триэтилфосфита (рис. 1,  $\alpha$ ) совпадает со спектрами, приведенными в литературе [5, 6].

В спектре тозилата целлюлозы (рис. 1, б) имеются полосы поглощения при 1600, 1500  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к бензольному кольцу и деформационным колебаниям в области 800—700  $\text{см}^{-1}$  [7]. Поглощение в области 1380—1360 и 1180  $\text{см}^{-1}$  относится к колебаниям  $\text{SO}_2$ -группы, а при 555  $\text{см}^{-1}$  — деформационным колебаниям  $\text{SO}_2$ -группы [7].

В спектрах продуктов взаимодействия тозилатов целлюлозы с триэтилфосфитом и натрийдиметилфосфитом должны появиться полосы поглощения, характерные для связей Р—С и Р=О. Согласно [8] поглощение в области 650—760  $\text{см}^{-1}$  относят к колебанию Р—С-группы, другие [7, 9] — не считают его достаточно характерным. Поэтому обсуждение наших данных проводилось по полосе поглощения Р=О-группы.

В спектре продукта, полученного по схеме А (рис. 1, в), по сравнению со спектром исходного тозилата целлюлозы появляется новая полоса поглощения при 1250  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям Р=О-группы [6, 10]. Появление полосы поглощения 1250  $\text{см}^{-1}$  и отсутствие этой полосы в спектре триэтилфосфита показывает, что в процессе взаимодействия происходит перегруппировка Арбузова с образованием целлюлозных производных пятивалентного фосфора.

С увеличением времени реакции повышается содержание фосфора в целлюлозных препаратах и соответственно увеличивается интенсивность полосы поглощения при 1250  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, в, г), а интенсивность полос поглощения при 1600, 1500  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к бензольному кольцу, а также при 1380—1360 и 1180  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих  $\text{SO}_2$ -группе, умень-

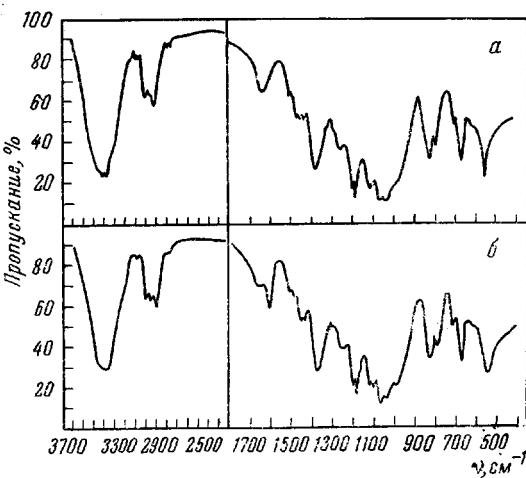


Рис. 2. ИК-спектры фосфорсодержащих производных целлюлозы до (а) и после гидролиза (б)

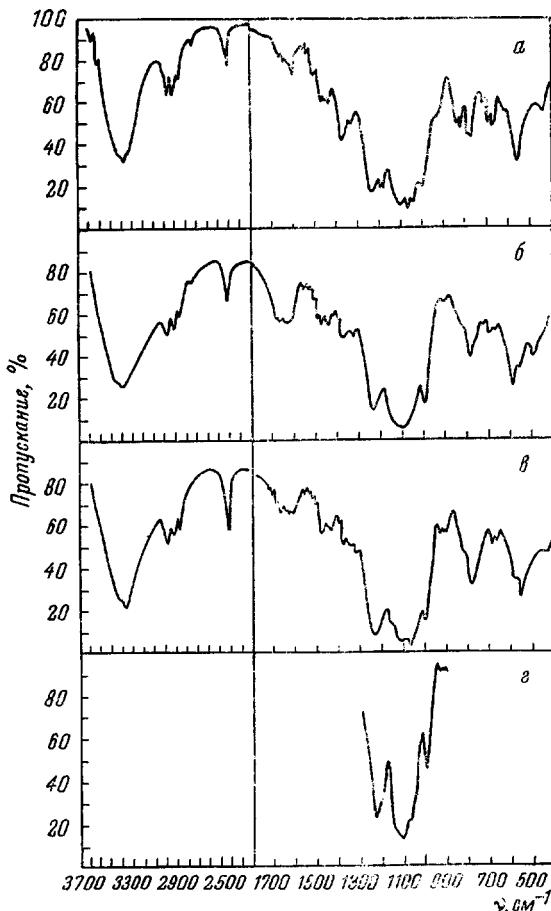
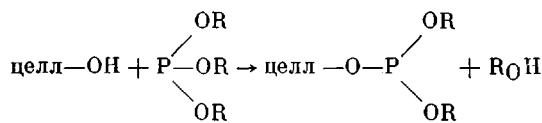


Рис. 3. ИК-спектры продуктов взаимодействия тозилата целлюлозы с натрийдиметилфосфитом:  
а — фосфорсодержащее производное целлюлозы, 6,5% Р, 3,56% S; б — то же, 11,3% Р, 0,9% S; в — то же, 12,4% Р, 0,21% S; г — дифференциальный спектр (из спектра продукта б вычетен спектр тозилата целлюлозы, содержащего 0,9% S)

шается. Кроме того, с увеличением времени реакции одновременно с повышением содержания фосфора наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения гидроксильных групп в области  $3360-3450 \text{ см}^{-1}$ , по сравнению с исходной тозилцеллюзой. Это объясняется частичным омылением тозильных групп за счет некоторой кислотности триэтилфосфита.

Известно [7, 11], что полосы поглощения связей  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  лежат в области  $990-1170 \text{ см}^{-1}$ . Нахождение этих связей в фосфорсодержащих препаратах целлюлозы затруднительно вследствие наложения сильной полосы поглощения в области  $950-1150 \text{ см}^{-1}$ , характерной для самой целлюлозы. Для выявления полос поглощения  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ -связей был снят дифференциальный спектр (рис. 2,  $\delta$ ). В спектре наблюдается полоса поглощения при  $1060 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ -связи, также отчетливо видна полоса при  $1250 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $\text{P}=\text{O}$ -группе.

При взаимодействии тозилата целлюлозы с триэтилфосфитом одновременно с перегруппировкой Арбузова возможна реакция этерификации свободных гидроксильных групп целлюлозы по следующей схеме с образованием эфиров кислот трёхвалентного фосфора:



Для выяснения возможности протекания этой реакции фосфорсодержащий препарат целлюлозы с содержанием фосфора 3,67% был подвергнут гидролизу кипячением в воде в течение 1 часа. Содержание фосфора должно уменьшиться при наличии эфиров трёхвалентного фосфора за счет их омыления [12], тогда как производные пятивалентного фосфора не омыляются в этих условиях [13]. Действительно, после гидролиза препарат содержал 2,36% P, однако в ИК-спектрах этих образцов (рис. 2,  $a, b$ ) интенсивность полосы поглощения группы  $\text{P}=\text{O}$  остается неизменной, что подтверждает образование в процессе реакции целлюлозных производных пятивалентного фосфора по реакции Арбузова.

ИК-спектры продуктов, полученных взаимодействием тозилатов целлюлозы с натрийдиметилфосфитом (схема Б), представлены на рис. 3. При  $1240 \text{ см}^{-1}$  ясно видна полоса поглощения, соответствующая  $\text{P}=\text{O}$ -связи. С увеличением содержания фосфора в образцах с 6,5 до 12,4%, соответственно увеличивается интенсивность полосы поглощения группы  $\text{P}=\text{O}$  (рис. 3,  $a - e$ ); одновременно уменьшаются интенсивности полос поглощения при  $1600, 1500 \text{ см}^{-1}$ , а также  $1380-1360$  и  $1180 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие поглощению тозильной группы, вплоть до полного исчезновения при содержании фосфора 12,4%. Это показывает, что реакция проходит с замещением тозильной группы на фосфорсодержащую, т. е. согласно реакции Михаэлиса — Беккера.

Для выявления связей  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  дополнительно был снят дифференциальный спектр (рис. 3,  $z$ ), где ясно видны полосы поглощения при  $1110, 1000 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к поглощению  $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$ -группы [7], а также при  $1240 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие группе  $\text{P}=\text{O}$ .

Однако в ИК-спектрах обнаружена полоса поглощения при  $2410 \text{ см}^{-1}$ , характерная для  $\text{P}-\text{H}$ -связи [7, 10, 14]. Это можно объяснить тем, что натрийдиметилфосфит, полученный по методике [1], содержит некоторое остаточное количество диметилфосфита, который этерифицирует целлюлозу по свободным гидроксильным группам.

## Выводы

1. Исследована реакция взаимодействия тозилатов целлюлозы с триэтилфосфитом и натрийдиметилфосфитом методом ИК-спектроскопии.

2. Показано, что при взаимодействии происходит перегруппировка соединений трехвалентного фосфора с образованием целлюлозных производных пятивалентного фосфора.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологии  
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
19 VII 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. C. Myers, S. Preiss, E. V. Jensen, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4172, 1954.
2. У. М. Муратова, А. Юдашев, Высокомолек. соед., **B10**, 594, 1968.
3. R. T. O'Connell, E. F. Durgé, E. R. Mc Call, Analyt. Chem., **29**, 988, 1957.
4. Р. Г. Жбанков, Н. И. Гарбуз, Г. О. Радченко, А. С. Волкова, Н. Г. Калинина, Ж. прикл. спектроскопии, **1**, 75, 1964.
5. C. I. Meugrick, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1950, 226.
6. L. J. Bellamy, L. Beechey, J. Chem. Soc., 1952, 475.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. L. W. Daasch, D. C. Smith, Analyt. Chem., **23**, 853, 1951.
9. В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, К. П. Хомяков, О. А. Завада, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **A10**, 1164, 1968.
10. Н. И. Гарбуз, Р. Г. Жбанков, Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **8**, 613, 1966.
11. Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Л. С. Маяниц, Успехи химии, **7**, 847, 1961.
12. Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **7**, 791, 1965.
13. М. В. Андросова, Диссертация, 1967.
14. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.

---

УДК 66.095.26:678.744-13

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА К ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИМЕРАМ

*С. Г. Никитина, М. Э. Розенберг, С. Г. Любецкий*

В последнее время большое внимание уделяется процессам инициирования привитой полимеризации к гидроксилсодержащим полимерам с участием ионов металлов переменной валентности.

В работах [1—3] показано, что сульфат трехвалентного марганца в присутствии серной кислоты может быть использован для инициирования привитой полимеризации некоторых винильных мономеров к гидроксилсодержащим полимерам, таким как целлюлоза и поливиниловый спирт. Отмечается, что указанная система наиболее пригодна для полимеризации акриловых мономеров. Неактивность винилацетата в данных условиях авторы объясняют его малой реакционной способностью [1]. Однако в этих работах в качестве компонента инициирующей системы используется серная кислота, присутствие которой в реакционной смеси несомненно вызывает гидролиз винилацетата. Образующийся ацетальдегид выступает в роли активного переносчика цепи и препятствует прививке винилацетата к полимеру.

В настоящей работе были получены данные, показывающие, что винилацетат (ВА) способен активно участвовать в реакции привитой полимеризации в присутствии окислительно-восстановительной системы: триацетат марганца (ТАМ) — поливиниловый спирт (ПВС).

Для создания необходимого pH использовали уксусную кислоту, являющуюся хорошим растворителем для ТАМ и не вызывающую гидролиз винилацетата.