

Выводы

1. Исследованы условия образования и состав смешанного полисахарида, полученного взаимодействием 2(3)-О-тозилата целлюлозы с ацетатом лития в среде диметилсульфоксида.

2. Показано, что реакция протекает по механизму внутримолекулярного нуклеофильного замещения с образованием 2,3-ангидроциклов в количестве 60—85 % от теоретического. При последующем раскрытии α-окисных циклов путем ацетилирования образуется смешанный полисахарид, содержащий 36 % глюкозы и 59 % альтрозы.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
21 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Смирнова, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 972, 1965.
- B. Casu, M. Reggiani, Tetrahedron, 22, 3061, 1966.
- Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 1396, 1966.
- А. В. Оболенская и др., Практические работы по химии древесины и целлюлозы, изд-во «Лесная пром-сть», 1965.
- N. V. Rosenfeld, N. K. Richtmyer, C. H. Hudson, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2201, 1948.
- T. A. Scott, E. H. Melvin, Analyt. Chem., 25, 1650, 1953.
- N. K. Richtmyer, Advances in Carbohydrate Chem., 1, 37, 1945.
- B. Helferich, H. Koelsler, Ber., 57, 567, 1924.
- Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Cellulos. Chem. Technol., 1, 11, 1967.

УДК 541.(64 + 12.031)

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ АРИЛЕНОВ

*A. A. Берлин, Г. В. Белова, В. А. Григоровская,
Б. А. Охорзин*

В связи с необходимостью повысить термостабильность полимерных материалов большой интерес представляет новый класс полимеров с системой сопряжения — полиарилены, полученные методом окислительной дегидрополиконденсации в присутствии AlCl_3 и CuCl_2 [1—3]. Для получения термостойких материалов на основе этих полимеров последние необходимо перевести в неплавкое нерастворимое состояние.

В данной работе сделана попытка термомеханическим методом оценить способность полиариленов различной химической структуры к процессам отверждения при размягчении. Объектами для исследования были выбраны растворимые в бензоле полиарилены на основе нафталина (ПНФ), антрацена (ПА), смесей нафталина с бензолом (ПНБ) и антрацена с бензолом (ПАБ).

Термомеханические кривые сжатия (ТМК) полимеров приведены на рисунке.

Резкое увеличение деформации образцов при нагревании связано с их размягчением.

Остатки после снятия ТМК были перепрессованы и вновь исследованы в тех же условиях опыта. Как видно из рисунка, ТМК в случае ПНФ и ПАБ не воспроизводятся после повторного прессования образцов. При этом наблюдается повышение температуры размягчения (T_p) полимеров, особенно резко выраженное в случае ПАБ, остаток которого после повторного снятия

ТМК обнаруживает полное отсутствие размягчения (рисунок, а). T_g у ПНФ после трех перепрессовок образца увеличивается на 40—50° (рисунок, б).

Для выяснения изменений в химической структуре полимеров остатки после снятия ТМК были исследованы с помощью ИК- и ЭПР-спектроскопии.

Было обнаружено, что в остатках полимеров после повторного прессования увеличивается концентрация неспаренных электронов. Элементарный состав остатков существенно не изменяется. Следует отметить, что при нагревании наряду с повышением температуры размягчения уменьшается растворимость полимеров в бензоле и углубляется окраска.

В ИК-спектрах остатков ПНФ после термообработки наблюдало увеличение интенсивности полос поглощения, характерных для конденсированных ароматических соединений (1450 и 1620 cm^{-1}). В ИК-спектрах остатков ПАБ интенсивность характеристических полос поглощения по всей области спектра уменьшалась.

Эти факты говорят о том, что при размягчении олигомерных ариленов идут процессы химического структурирования, связанные, по-видимому, в основном с протеканием реакции внутримолекулярной циклизации.

Более резко выраженная склонность к отверждению при размягчении полимера ПАБ, по сравнению с ПНФ, объясняется, возможно, тем, что в данном случае при термообработке имеет место не только увеличение полициклических областей, но и образование межмолекулярных сшивок по местам разветвлений. В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что ПА менее разветвленный, по сравнению с ПАБ, не отверждается при размягчении, хотя температуры размягчения этих продуктов близки.

Следует отметить, что в ИК-спектрах остатков ПНФ в области призмы LiF наблюдалось увеличение интенсивностей полос поглощения при 2850 и 2930 cm^{-1} , связанных с колебаниями связей метиленовой группы. Это объясняется, по-видимому, гидрированием нафталинового кольца водородом, выделяющимся в результате реакции внутримолекулярной циклизации.

Ранее [4] было показано, что в полимерах с системой сопряжения реакция переноса водорода активируется парамагнитными частицами. Процесс гидрирования в исследованных условиях благоприятствует то обстоятельство, что снятие ТМК проводится в замкнутом пространстве, где возможность удаления водорода затруднена. При нагревании ПНФ до 360° в открытой системе в условиях термоокислительной деструкции увеличения концентрации $-\text{CH}_2$ -групп не наблюдалось. В ИК-спектрах ПАБ увеличения интенсивности поглощения в данной спектральной области не обнаружено.

Интересно отметить, что длительное хранение полимеров приводит к увеличению температуры их размягчения. Например, в случае сополимера нафталина с бензолом после 1—1,5 лет хранения T_g его повысилась на 20° . ТМК этого образца уже не воспроизводится при последующих перепрессовках. Эти факты говорят о легкости протекания конденсационных процессов в таких системах, что может быть связано с вероятностью катализитического влияния парамагнитных частиц.

Экспериментальная часть

ТМК сжатия сняты на воздухе на приборе для термомеханических испытаний [5] в условиях постоянной удельной нагрузки на образец, равной $0,08 \text{ кГ/см}^2$. В качестве образцов использовали таблетки полимеров диаметром 8 мм и толщиной 2—2,5 мм, приготовленные холодным прессованием на ручном прессе под давлением 4500 кГ/см^2 . Скорость подъема температуры опыта составляла 100 град/час .

ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-10 для образцов полимеров, таблетированных с КВг.

Выводы

Термомеханическое исследование полимеров на основе антрацена, нафталина и их смесей с бензолом, полученных окислительной дегидрополиконденсацией в присутствии AlCl_3 и CuCl_2 , показало, что размягчение образцов сопровождается процессами химического структурирования, приводящими в итоге к образованию нерастворимых неплавких продуктов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kovacis, A. Kygakis, Tetrahedron Letters, 1962, 467; P. Kovacis, W. Koch, J. Organ. Chem., 28, 1864, 1963.
2. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черникова, Высокомолек. соед., Б9, 423, 1967.
3. N. Bi low, L. J. Miller, J. Macromolec. Sci., A1, 183, 1967.
4. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Докл. АН СССР, 154, 627, 1964; В. А. Вонсяцкий, Г. И. Каляев, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 304.
5. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

УДК 541.64:678.745

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБАМИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С АППРЕТАМИ АГМ-9 и ЭС

*А. И. Кривоносов, М. С. Акутина, М. Л. Кербер,
С. Н. Никонова, Л. И. Голубенкова, Г. Н. Шебеко*

В целях использования высоких прочностных свойств стеклянного волокна его следует соединять со связующим таким образом, чтобы происходила наиболее полная передача нагрузок на стекловолокно. Большинство связующих, за исключением эпоксидных, не обладают химическим средством к стеклу. Поэтому в качестве соединительного мостика используют аппретирующие материалы, которые способствуют повышению адгезии связующего к стекловолокну.

Механизм действия аппретирующих веществ до сих пор еще не ясен. Ряд исследователей считают, что аппреты способствуют улучшению свойств стеклопластиков в результате физических процессов, происходящих на границе стекловолокно — связующее (создание гидрофобной пленки, препятствующей проникновению влаги, изменение смачиваемости [1], адсорб-