

долю ЦГД-1,3 m_1 в сополимерах определяли по формуле

$$m_1 = \frac{4N - 3}{2N + 1},$$

где $N = S_{\text{CH}_3+\beta}/S_\alpha$ представляет отношение площадей пиков с химическим сдвигом 1,55 и 1,98 м.д.

Найденные этим методом значения m_1 в сополимерах использовали для построения кривой состава сополимеров (рис. 5). Относительные активности ЦГД-1,3 r_1 и изопрена r_2 , определенные по методу Файнемана — Росса [11], оказались равными $r_1 = 1,64$ и $r_2 = 0,50$.

Выводы

1. Показано, что полимеризация циклогексадиена-1,3 на π -аллилникельиодиде приводит к образованию кристаллического полимера, содержащего в основном 1,4-звенья.

2. При полимеризации изопрена под влиянием π -аллилникельиодида получен кристаллический 1,4-транс (95 %) полизопрен.

3. Изучена сополимеризация указанных мономеров на π -аллилникельиодиде и определены относительные активности мономеров, оказавшиеся равными r_1 (ЦГД-1,3) = 1,64 и r_2 (изопрен) = 0,50.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
29 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Докл. АН СССР, 161, 583, 1965.
2. В. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1507.
3. M. C. Gallazzi, L. Rovetti, G. Natta, International Symposium Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
4. E. O. Fischer, C. Bürger, Z. Naturforsch., 166, 77, 1961.
5. M. Honda, J. Körbl, V. Bazant, K. Průby, Chem. listy, 51, 2259, 1957.
6. G. Lefebvre, F. Dawans, J. Polymer Sci., A2, 3277, 1964.
7. C. S. Marvel, C. E. Hartzell, J. Amer. Chem. Soc., 81, 448, 1959.
8. D. A. Frey, M. Hasegawa, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A1, 2059, 1963.
9. H. Y. Chen, Rubber Chem. and Technol., 38, 90, 1965.
10. H. Y. Chen, Analyt. Chem., 34, 1134, 1962.
11. M. Fineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 529, 1950.

УДК 678.7:66.097.7

ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА НЕКОТОРЫМИ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫМИ СИСТЕМАМИ

О. И. Яцко, Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин,
А. Г. Лиакумович, В. И. Комиссаров

Как известно из литературы, полимеры с сопряженными связями, обладая полупроводниковыми [1], фотоэлектрическими [2], катализитическими [3] свойствами, могут обладать также и ингибирующим действием в радикальных процессах [4]. Это свойство проявляется у них в связи с тем, что полимеры с сопряженными связями, обладая парамагнитными частицами (ПМЧ), способны находиться в бирадикальном состоянии [5].

Ранее [6] была показана возможность применения полимеров с системой сопряженных двойных связей в качестве ингибиторов полимеризации олефинов.

В качестве объектов исследований ингибирующей активности в данной работе использовали полимеры с сопряженными тройными и двойными связями. Все полимеры были получены и описаны в работах [7—9].

Ингибирование проводили введением порошкообразного полимера в стирол в количестве 10% при 120°. Предварительно стирол отмывали 10%-ной щелочью и водой, после чего подвергали вакуумной разгонке. Пробы из реакционной массы отбирали через определенные промежутки времени, которые зависели от скорости процесса полимеризации и корректировались по ходу опыта. О степени полимеризации судили по изменению приведенной вязкости стирола в бензole.

Результаты исследований и свойства полимеров представлены в таблице. Из таблицы видно, что исследованные полимеры с тройными связями (полиини), в случае термической полимеризации стирола обладают довольно низкой ингибирующей активностью (до 45 мин.), в то время как индукционные периоды полимеров с сопряженными двойными связями достигают 40—45 час. Природа этого явления пока не выяснена, но одним из факторов является то, что удельная поверхность исследованных полиниев была значительно меньше таиновой полимеров с сопряженными двойными связями.

Кроме того, на ингибирующую активность полимеров большое влияние оказывает степень растворимости полимера в мономере (стироле). Так, все полимеры, частично растворимые в стироле, имеют больший индукционный период по сравнению с нерастворимыми полимерами.

За процесс ингибиования, по-видимому, ответственны ПМЧ, так как интенсивность сигналов ЭПР полимеров после проведения реакции умень-

Электрофизические и ингибирующие свойства полимеров с сопряженными связями

Полимер	Структура полимера	Температура, °С Растворимость в стироле	Электропроводность, $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$		Количество ПМЧ в полимере, спи/н/г		Индукцион- ный период	Удельная по- верхность, $\text{м}^2/\text{г}$
			до ингиби- рования	после ингиби- рования	до ингиби- рования	после ингиби- рования		
Полифени- лен-полиаце- тилен	$-\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}\equiv\text{C} \end{array}\right]_n-$	200 + рас- то- ри- мо- во-	$5,0 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	$4,3 \cdot 10^{17}$	45 мин.	1,5
Полинафти- лен-поли- ацетилен	$-\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}\equiv\text{C} \end{array}\right]_n-$	286 — рас- то- ри- мо- во-	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{19}$	35 мин.	2,0
Полиантри- лен-поли- ацетилен	$-\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}\equiv\text{C} \end{array}\right]_n-$	286 + рас- то- ри- мо- во-	$9,6 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1,2 \cdot 10^{19}$	27 мин.	0,5
Полиацетил- ацетон	$-\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{CH} \end{array}\right]_n-$	300 + 450 — рас- то- ри- мо- во-	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	$5,7 \cdot 10^{18}$	$2,6 \cdot 10^{18}$	25 час.	23
					$4,9 \cdot 10^{19}$	$3,7 \cdot 10^{19}$	15 мин.	25
Полидиацет- амид	$-\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}=\text{CH} \end{array}\right]_n-$	350 + 450 — рас- то- ри- мо- во-	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$5,5 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{18}$	40 час.	30
					$4,0 \cdot 10^{19}$	$3,3 \cdot 10^{19}$	30 мин.	37
Полидиме- тил-циан- амид	$-\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}\right]_n-$	300 + рас- то- ри- мо- во-	$8,0 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	$6,6 \cdot 10^{17}$	45 час.	34
Фенил- цианат	$-\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \\ \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{array}\right]_n-$	400 + 450 + рас- то- ри- мо- во-	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$7,2 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{18}$	$7,0 \cdot 10^{17}$	15 час.	16
					$4,6 \cdot 10^{-10}$	$7,1 \cdot 10^{18}$	2,8 · 10 ¹⁸	22

шается примерно в 2—3 раза и, как правило, уменьшается электропроводность.

Авторы выражают свою глубокую благодарность Ю. Н. Руфову за консультации и снятие спектров ЭПР полимеров.

Выводы

Исследована ингибирующая активность некоторых полимеров с сопряженными связями при термической полимеризации стирола и показано, что для полимеров с сопряженными двойными связями ингибирующая активность выше, чем для полимеров с сопряженными тройными связями. После проведения процесса ингибирования количество парамагнитных частиц в полимере уменьшается.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
29 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, изд-во «Наука», 1968.
2. В. С. Мыльников, Успехи химии, 37, 78, 1968.
3. И. Р. Давыдова, С. Л. Киперман, А. А. Сменкин, А. А. Дулов, Изв. АН СССР, серия химич., 1591, 1964.
4. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский. Сб. Строение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 152.
5. С. И. Басс, А. И. Зильбербранд, А. А. Берлин. Ж. физ. химии, 37, 682, 1963.
6. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. А. Александрова, В. Р. Мкртычан, А. Г. Лиакумович. Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 12, 1122, 1969.
7. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. Р. Мкртычан. Докл. АН СССР, 183, 640, 1968.
8. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин. Докл. АН СССР, 167, 1346, 1966.
9. Я. М. Паушкин, Л. С. Полак, А. Ф. Лунин, И. И. Паталах. Докл. АН СССР, 164, 1065, 1965.

УДК 541.64:678.54

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДЕКСТРАНА И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ЭФИРОВ

*И. Ф. Скокова, К. П. Хомяков, А. Д. Вирник,
З. А. Роговин*

Всестороннее изучение реакции ацетилирования целлюлозы позволило установить основные закономерности и механизм этого процесса, а также разработать методы регулирования состава и свойств ацетатов целлюлозы. Сейчас нельзя, однако, дать достаточно определенный ответ на вопрос, насколько упомянутые закономерности являются общими для всех полисахаридов и какие из них специфичны для целлюлозы и определяются особенностями ее химического строения. Одним из этапов исследования процесса ацетилирования различных полисахаридов было сравнительное изучение процесса ацетилирования целлюлозы и декстрана — полисахарида, в макромолекуле которого элементарные звенья ангидроглюкопиранозы соединены в основном α -1,6-глюкозидными связями.

В отличие от целлюлозы в декстране содержится лишь незначительное количество первичных гидроксильных групп, расположенных на концах основной и боковых цепей.