

цию иода по сравнению с целлюлозой приведены ниже

Образец	Целлюлоза	Смешанный полисахарид, содержащий 10 мол. % альтропиранозы	То же, 35 мол. %
Количество иода, мг/г	95	175	90

При проведении опытов по формилированию большое внимание уделялось осуществлению этой реакции в таких условиях, чтобы не имело места дополнительное изменение структуры.

Как видно из приведенных на рис. 3 данных, по скорости формилирования целлюлоза занимает промежуточное положение между образцами смешанного полисахарида. Для выяснения причин этих различий необходимо проведение дополнительных исследований при использовании других методов.

Выводы

1. Проведено исследование структуры смешанных полисахаридов, содержащих в макромолекуле звенья, стереоизомерные глюкопиранозе различными химическими и физико-химическими методами: формилирование, сорбция иода, сорбция воды из паровой фазы, теплоты взаимодействия с водой.

2. Установлено, что при низком содержании альтрозных звеньев в макромолекуле полисахарида (10 мол. %) имеет место разрыхление структуры, при высоком (35 мол. %) — понижение сорбционной способности полисахарида.

3. Показано, что изменение пространственного расположения вторичных ОН-групп в элементарном звене приводит к заметным изменениям физической структуры полисахарида.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
13 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговина, М. К. Белякова, С. И. Полухина, *Makromolek. Chem.*, 122, 38, 1969.
- И. Л. Войтенко, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговина, Высомолек. соед., Б13, 66, 1971.
- Т. С. Сыдиков, Диссертация, 1967.
- Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 18, 44, 1956.
- Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 15, 271, 1953.
- Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1967, № 3, 46.
- К. Schwerkassek, *Faserforsch. und Textiltechn.*, 3, 87, 251, 1952.

УДК 541.64 : 678 = 1 : 547.458.81

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИКАПРОАМИДА

М. П. Пенькова, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин

Среди различных привитых сополимеров существенный интерес представляют привитые сополимеры целлюлозы (Ц) и поликаапронамида (ПКА). Исследование в этом направлении может позволить подойти к проблеме получения «гибридных» волокон, сочетающих свойства двух наиболее распространенных типов химических волокон. Предложенные методы полу-

чения привитых сополимеров Ц—ПКА из-за сложности получения исходных производных целлюлозы, применения органических растворителей и образования большего количества гомополимера не могут рассчитывать на широкое практическое использование [1,2].

Используя известный факт полимеризации капролактама (КЛ) в присутствии алкоголятов спиртов [3], мы считали целесообразным исследовать возможность получения привитых сополимеров Ц—ПКА, используя в качестве исходных полимеров алкоголяты целлюлозы (ЦНа) или метилцеллюлозы (МЦНа). Полученные результаты излагаются в данной статье.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

ЦНа получали обменной реакцией с бутилатом натрия по описанной методике [4]. Степень замещения регулировали изменением концентрации бутилата натрия. МЦНа получали обработкой МЦ (содержащей $-OCH_3$ -групп 29,7%) амидом натрия в среде жидкого амиака [5].

ϵ -КЛ перегоняли в токе азота под вакуумом и дважды перекристаллизовывали из абсолютного ацетона, затем сушили в вакууме над P_2O_5 (т. пл. КЛ — 68,5°).

Привитую сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах в токе азота при постоянной температуре. Перед реакцией ампулу тщательно промывали азотом, очищенным от кислорода, загружали лактам, вакуумировали, расплавляли лактам в токе азота при 100° и затем добавляли ЦНа. По окончании реакции продукт тщательно промывали ацетоном, водой, сушили и анализировали.

В результате реакции получали продукт привитой сополимеризации, состоящий из привитого сополимера (Ц—ПКА), гомо-ПКА и Ц, не вошедшей в реакцию. Гомо-ПКА удаляли последовательной экстракцией фенолом и муравьиной кислотой. Не связанную с ПКА Ц удаляли экстракцией раствором железозиннатриевого комплекса (ЖВНК), растворяющим Ц, но не растворяющим привитый сополимер. О полноте разделения продукта привитой сополимеризации судили по изменению содержания азота.

Полученные привитые сополимеры Ц—ПКА не растворялись в обычных растворителях для Ц (ЖВНК, медноаммиачном растворе) и ПКА (трикрезоле, феноле).

В табл. 1 приведены данные о влиянии продолжительности прививки и степени замещения ЦНа на количество привитого ПКА.

Из приведенных данных видно, что увеличение степени замещения γ ЦНа приводит к увеличению количества привитого ПКА, аналогичное влияние вызывает увеличение продолжительности реакции. Количество привитого ПКА не превышало 10%. Небольшое количество привитого ПКА при использовании в качестве исходного полимера ЦНа, по-видимому, объясняется наличием свободных OH-групп в молекуле ЦНа с $\gamma = 100$. (Известно, что присутствие в реакционной среде крайне незначительных количеств спиртов оказывает ингибирующее действие на протекание ще-

Таблица 1
Результаты привитой полимеризации ПКА с использованием ЦНа *

Условия реакции		Содержание N, %		Количество ПКА (% от Ц)		Состав привитого сополимера, %		Эффективность прививки, %
степень замещения ЦНа	продолжительность, часы	до экстракции	после экстракции	до экстракции	после экстракции	Ц	ПКА	
54	6	0,36	0,47	2,9	1,4	98,6	1,4	48,5
110	6	1,30	0,92	11,7	7,8	92,6	7,4	66,5
110	6	1,80	1,05	16,9	9,3	91,5	8,5	55,5
150	6	2,09	1,14	20,2	10,2	90,8	9,2	50,5
100	1	0,54	0	4,5	0	100,0	0	0
100	2	0,74	0,46	6,35	3,9	96,3	3,7	61,3
100	4	0,66	0,49	5,6	4,3	96,1	3,9	77,0
100	6	1,12	0,75	9,9	6,5	93,9	6,1	66,0

* Соотношение полимер — мономер в опытах 1:20; содержание Na в ЦНа — 3 мол.% от КЛ; температура реакции — 100°.

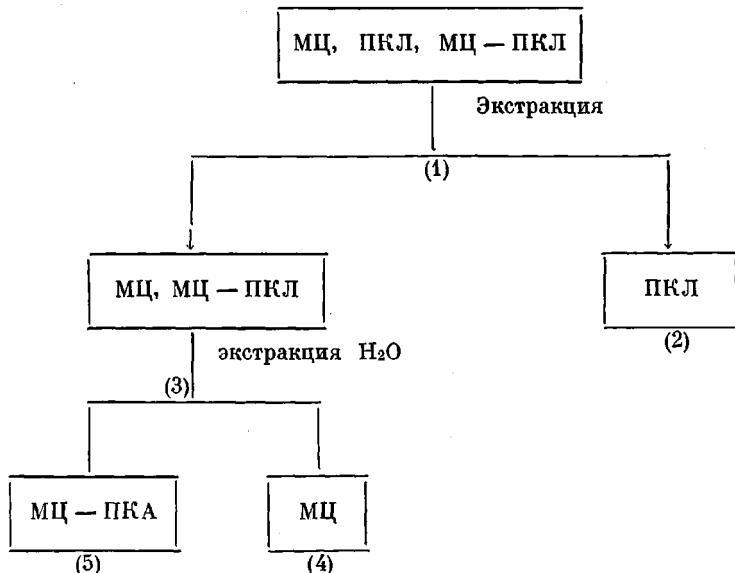
Таблица 2

Результаты привитой сополимеризации ПКА с использованием МЦНа*

Соотношение полимер: мономер	Продолжительность прививки, часы.	Содержание N, %		Количество заполимеризованного ПКА (% от веса МЦ)	Количество привитого ПКА после экстракции	Состав привитого сополимера, %		Эффективность прививки, %
		до экстракции	после экстракции			МЦ	ПКА	
1 : 1	4,0	2,75	2,40	28,90	22,2	80,7	19,3	77,0
1 : 1	8,5	4,3	2,80	52,70	29,2	77,4	22,6	55,5
1 : 2	2,0	1,4	0,70	12,70	6,05	94,3	5,7	47,6
1 : 5	2,0	1,6	0,87	14,70	7,65	93,0	7,0	52,0
1 : 11	2,0	5,8	1,20	88,50	10,62	91,3	9,7	12,0

* Условия: исходный полимер МЦНа с $\gamma = 100$, содержание ОСН₄ в МЦ — 29,7%, температура реакции 100°.

личной полимеризации КЛ [3]). Поэтому в дальнейшем для осуществления привитой сополимеризации ПКА был использован в качестве исходного полимера МЦНа, не содержащая свободных OH-групп (табл. 2). Ниже представлена схема разделения продуктов привитой сополимеризации МЦ—ПКА



Для подтверждения наличия ПКА в привитом сополимере были сняты ИК-спектры МЦ—ПКА (продукт 5), МЦ (продукт 4), исходной МЦ и ПКА. В спектре привитого сополимера (продукт 5) наряду с полосами МЦНа наблюдали полосы поглощения, характерные для ПКА, однако из-за небольшого содержания ПКА в привитом сополимере полосы ПКА имеют меньшую интенсивность. Полосы поглощения в области 950, 1250, 1150, 3420 и 1620 cm^{-1} характерны для ПКА. Полоса поглощения 1630 cm^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям NH₂-групп в ПКА, в спектре привитого сополимера перекрывается валентными колебаниями —C—C в МЦ. Однако в привитом сополимере четко проявляются полосы в области 950, 1250, 1550, 1150 и 3420 cm^{-1} , отсутствующие в спектре исходной МЦ и характерные для ПКА. Полосы 3420 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями —NH-групп, 1250 и 1550 cm^{-1} соответствуют деформационным колебаниям —CONH-групп, 1150 cm^{-1} — валентным колебаниям C=O-групп и 950 cm^{-1} — деформационным колебаниям —COOH-групп.

Привитые сополимеры МЦ и ПКА содержат до 22% ПКА от веса Ц.

Выводы

Показана возможность синтеза привитых сополимеров целлюлозы или метилцеллюлозы с поликарбонатом при щелочной полимеризации капролактама, катализируемой алкоголятами целлюлозы или метилцеллюлозы.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
13 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 1, 1625, 1959.
- З. А. Роговин, У Жун Жуй, Высокомолек. соед., 1, 1630, 1959.
- О. Вихтерле, И. Шебенда, И. Каличек, Химия и технол. полимеров, 7, 39, 1961.
- Н. Р. Schwenkег, Е. Рассе, Tappi, 46, 665, 1963.
- М. С. Прокофьева, Диссертация, 1960.

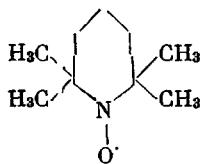
УДК 541.64 : 547.21

СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ С—Н-СВЯЗИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ

А. Г. Склярова, Ф. Бранзоли, А. М. Вассерман

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию окисления полимеров, подробно изучается кинетика процесса, его отдельные элементарные стадии и особенности окисления полиолефинов по сравнению с низкомолекулярными соединениями [1—3]. Однако часто возникает вопрос, различается ли реакционная способность С—Н-связей в полимерах и низкомолекулярных соединениях. Эту задачу можно решить, используя стабильные азотокислые радикалы.

В этой работе мы исследовали кинетику реакции отрыва атома водорода стабильным радикалом



от полиэтилена и низкомолекулярных углеводородов—цетана и *n*-гептана. Цетан и гептан тщательно очищали по методикам, описанным в [4]. Полиэтилен фирмы Монтекатини — Эдисон (Италия) низкого давления, полученный на катализаторе Циглера—Натта, плотность 0,95, молекулярный вес 80 000, кристалличность ~ 70%, содержание титана ~ $0,15 \cdot 10^{-4}$ вес. %, использовали без предварительной очистки. По данным ИК-спектроскопии CH₃-групп и связей C=C в полимере не обнаружено. Радикал вводился в полимер из паров. Для равномерного распределения радикала в образце вакуумированная ампула с полимером, в который введен радикал, прогревалась при 80—90° в течение 2 час. Реакцию в интервале