

Приведенные данные показывают, что электронно-микроскопический метод, несмотря на применение его в модельных условиях, дает возможность представить физическую сущность процессов, лежащих в основе получения ВПС.

### Выводы

1. Электронно-микроскопическим методом изучены структурные особенности выделения (осаждения) полимеров в ряде систем, используемых для получения волокнисто-пленочных связующих.
2. Показано, что возможно обнаружить известную корреляцию между структурно-морфологической картиной осажденного полимера и способностью системы полимер — растворитель — осадитель к образованию волокнисто-пленочных связующих.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
23 III 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Марк, Ш. Атлас, Химия и технология полимеров, 1967, № 6, 36; О. И. Начинкин, И. Г. Рубан, Г. М. Горский, Л. В. Макатун, Химич. волокна, 1969, № 5, 10.
2. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Химич. волокна, 1968, № 3, 34.
3. М. М. Иовлева, С. П. Папков, Возникновение структурных особенностей искусственных волокон на первичных стадиях их формирования, ВНИИВ, Мытищи, 1969.
4. С. П. Папков, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б12, 153, 1970.
5. З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Успехи химии, 24, 249, 1955.

УДК 541.64 : 543.422.4 : 547.458

### ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК АЦЕТАЦЕЛЛЮЗЫ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ

*Р. Г. Жбанков, Р. В. Зуева, В. П. Комар,  
В. А. Кулаков, А. В. Козлова, П. В. Козлов*

Данная работа посвящена исследованию структурных превращений, определяемых изменениями ИК-спектров, при одноосной ориентации пленок из ацетатов целлюлозы. Полученные результаты по ИК-спектрам сопоставлены с данными по двулучепреломлению.

Исследовали пленки из ацетатов целлюлозы, содержащих 62,5 (ТАЦ) и 60% (АЦ-60) связанной уксусной кислоты, полученных в гетерогенных условиях этерификации и частичного омыления. Пленки подвергали одноосной вытяжке на 10—90%. Условия приготовления пленок, их ориентационной вытяжки и записи спектров приведены в [1].

По мере увеличения вытяжки ацетатцеллюзных аморфных пленок увеличивается интенсивность полосы  $920 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1), в то время как в ИК-спектрах закристаллизованных пленок имеются новые полосы 525 и  $440 \text{ см}^{-1}$ , а полоса  $480 \text{ см}^{-1}$  расщепляется на две  $495$  и  $475 \text{ см}^{-1}$  [1]. Приведенные в данной работе измерения дихроизма полосы  $920 \text{ см}^{-1}$  и соседней с ней полосы  $905 \text{ см}^{-1}$  показывают, что дихроизм этих полос близок к единице и не зависит в пределах ошибки измерений от величины ориентационной вытяжки. Это дает основание предполагать, что изменения интенсивности полос  $920$  и  $905 \text{ см}^{-1}$  обусловлены структурными превраще-

ниями макромолекул ацетата целлюлозы. Для ацетатцеллюлозных пленок по мере возрастания их относительного удлинения наблюдается увеличение коэффициента поглощения в максимуме полосы  $920 \text{ см}^{-1}$  и уменьшение — в максимуме полосы  $905 \text{ см}^{-1}$ . Отношение оптических плотностей в максимумах этих полос может быть критерием оценки структурных изменений, происходящих при ориентационной вытяжке пленок ацетатов целлюлозы.

В работах [2—6] показано, что область  $700\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$  в спектрах углеводов и их полимеров чувствительна к конформационным изменениям

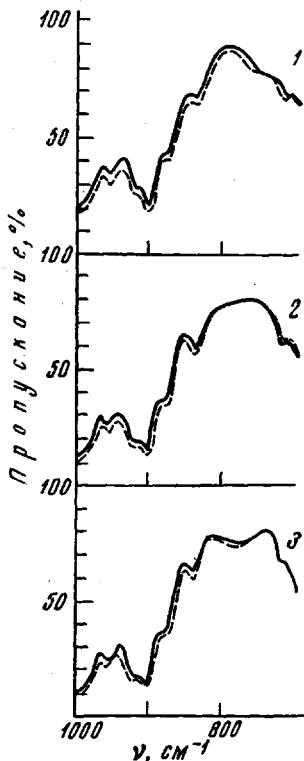


Рис. 1. Спектры одноосноориентированных пленок из ТАЦ в поляризованном ИК-излучении. Сплошные кривые — электрический вектор перпендикулярен, штриховые — параллелен направлению вытяжки пленки; спектры неориентированной (1) и подвергнутых ориентационной вытяжке на 40 и 80% пленок (2, 3)

Рис. 2. Зависимость отношения коэффициентов поглощения в максимумах полос  $920$  и  $905 \text{ см}^{-1}$  ( $K_{920} / K_{905}$ ) в спектре пленок ТАЦ (а) и АЦ-60 (б) от относительного удлинения (для трех серий пленок)

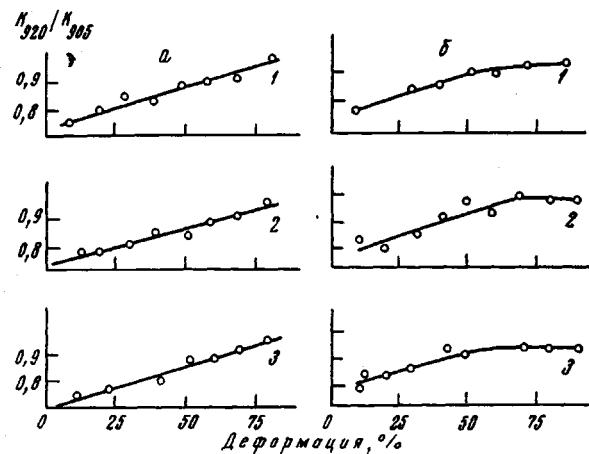


Рис. 1

Рис. 2

пиранозных колец. При исследовании спектров простейших модельных соединений — ацетатов моносахаридов — установлено, что спектры соединений, содержащих ацетатные группы в аксиальном положении (конформация C1), характеризуются повышенным числом полос поглощения в области  $800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$  и более низкой интенсивностью полосы при  $900 \text{ см}^{-1}$  [7]. Сильное уменьшение интенсивности полосы при  $900 \text{ см}^{-1}$  наблюдалось в спектрах уксуснокислых эфиров стереоизомеров целлюлозы, содержащих альтротиранозные звенья, а также в спектрах ацетата целлюлозы с ацетатными группировками у  $C_{(1)}$ ,  $C_{(2)}$  и  $C_{(3)}$  [8]. Исходя из изложенного, можно утверждать, что изменения спектра пленок из ацетата целлюлозы в области  $900 \text{ см}^{-1}$  после их ориентационной вытяжки обусловлены изменением пространственного расположения ацетатных групп, которые, по-видимому, занимают положение, близкое к экваториальному. Это возможно при искажении конформации C1 пиранозных колец при ориентационной вытяжке пленок.

Присутствие в молекуле ацетата целлюлозы гидроксильных групп может препятствовать подобного рода конформационным переходам, вследствие образования внутримолекулярных водородных связей. Естественно,

что этот фактор при небольшом содержании гидроксильных групп будет определяться равномерностью их распределения в цепи макромолекулы.

Как видно из рис. 2, наблюдается различие зависимостей между отношением коэффициентов поглощения в максимумах полос 920 и  $905 \text{ см}^{-1}$  и относительным удлинением пленок в случае ТАЦ и АЦ-60. Триацетатные пленки характеризуются приблизительно линейным возрастанием этого отношения. Для пленок из частично омыленного триацетата целлюлозы (АЦ-60) эта зависимость имеет вид кривых насыщения (начиная от относительного удлинения 50%). Аналогичную зависимость имеет и изменение анизотропии пленок по данным двупреломления (рис. 3). Это свидетельствует о том, что увеличение величины двупреломления исследуемых пленок АЦ при их одноосной вытяжке обусловлено в основном, изменением анизотропии макромолекул ацетата целлюлозы. Из данных двупреломления следует, что в случае ориентированных пленок ТАЦ термическая обработка при  $200-205^\circ$  приводит к резкому возрастанию анизотропии, тогда как для пленок АЦ-60 анизотропия даже несколько понижается. Последнее согласуется с данными работы [1], где было показано, что даже отжиг пленок АЦ-60 при  $205^\circ$  в течение 3 час. не приводит к появлению у них спектроскопических признаков кристаллизации. Понижение анизотропии пленок АЦ-60 при их термической обработке дает основание для вывода, что элементарные звенья АЦ-60, содержащие гидроксильные группы, включенные во внутримолекулярные водородные связи и стабилизирующие поэтому конформации пиранозных циклов, являются своего рода «дефектными» примесями, препятствующими кристаллизации. Изменение конформаций пиранозных звеньев АЦ-60, не содержащих гидроксильных групп, происходящее при вытяжке пленки, лишь увеличивает конформационную неоднородность макромолекул ацетата целлюлозы.

Полученные результаты свидетельствуют о взаимосвязи изменений конформаций макромолекул и надмолекулярных образований при ориентационной вытяжке пленок из ацетата целлюлозы и существенного влияния на эти изменения даже небольшого содержания гидроксильных групп.

### Выводы

1. При ориентационной вытяжке ( $10-90\%$ ) пленок из ацетата целлюлозы в их ИК-спектрах не происходит изменения дихроизма полос поглощения при  $920$  и  $905 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых наиболее чувствительна к этому процессу. Отношения коэффициентов поглощения в максимумах этих полос прямо пропорциональны величине относительного удлинения для пленок из триацетата целлюлозы и имеют вид кривых насыщения (начиная с 50%-ного удлинения) для пленок из ацетата целлюлозы с содержанием связанный уксусной кислоты 60%.

2. Полученные экспериментальные данные объясняются изменением при ориентационной вытяжке ацетатных пленок пространственного расположения ацетатных групп из-за искажения конформации С1 пиранозных циклов и значительным влиянием на эти структурные изменения гидроксильных групп, включенных во внутримолекулярные водородные связи.

3. Соответствие результатов, полученных методами ИК-спектроскопии и двупреломления свидетельствует о том, что увеличение величины

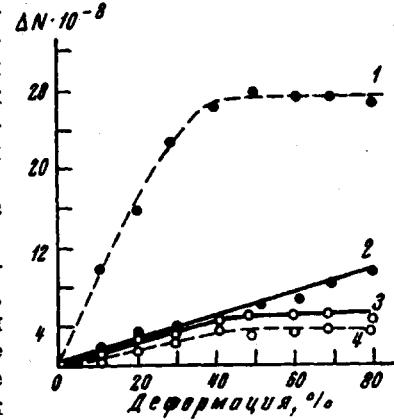


Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления пленок ТАЦ (1, 2) и АЦ-60 (3, 4) от относительного удлинения:

1, 4 — после отжига в вакууме при  $200-205^\circ$ ; 2, 3 — до отжига

двулучепреломления пленок из ацетата целлюлозы при их ориентационной вытяжке в рассматриваемых пределах обусловлено в основном изменением анизотропии макромолекул.

Институт физики  
АН БССР

Поступила в редакцию  
24 III 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. Жбанков, В. П. Комар, Р. В. Зуева, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., А10, 671, 1968.
2. S. A. Walker, E. J. Bourne, M. Stacey, D. H. Whiffen, J. Chem. Soc., 1954, 3468.
3. W. B. Neely, Advances Carbohydr. Chem., 12, 13, 1957.
4. H. Spedding, Advances Carbohydr. Chem., 19, 23, 1964.
5. Р. Г. Жбанков, Сб. Молекулярная спектроскопия, 1967, стр. 111.
6. В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, А. М. Прима, Ж. структ. химии, 8, 252, 1967.
7. В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, Т. Е. Колосова, Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б9, 231, 1967.
8. В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, Д. Г. Димитров, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А12, 77, 1970.

УДК 541.64.542.952

### ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ ОСНОВАНИЙ ЛЬЮИСА НА ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ

*В. Н. Красулина, Б. Л. Ерусламский*

Недавно сообщалось [1] о различии в составах сополимеров акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА), образующихся под действием бутиллития и его комплекса с 2,3-диметоксибутаном (ДМБ). В первом случае сополимер при исходном составе смеси мономеров, равном 1 : 1, оказывается обогащенным АН (отбор координационно-насыщенным противоионом растущей цепи мономера с большей основностью см. [2]); во втором случае наблюдается противоположное явление вследствие преимущественного отбора активными центрами с координационно-насыщенными противоионами того мономера, который отличается более электроположительной двойной связью, т. е. МА\*.

В настоящей работе приводятся более полные данные для той же системы, а также результаты аналогичных экспериментов по сополимеризации в системе с участием о-диметоксибензола (ОМБ). Как видно, конечный эффект находится в большой зависимости от природы используемых оснований Льюиса\*\*.

#### Экспериментальная часть

Мономеры очищали обычными методами, разгоняли и хранили над  $\text{CaH}_2$  при температуре  $\sim 0^\circ$ . Толуол и гексан после очистки хранили над натриевой проволокой, перед использованием обрабатывали небольшим количеством бутиллития и перегоняли в рабочие емкости. ДМБ сушили над  $\text{CaH}_2$  и перегоняли; использовали его в виде 2 н. раствора в гексане. ОМБ обрабатывали металлическим натрием, разгоняли и хранили над  $\text{CaH}_2$ . Бутиллитий синтезировали по Гилману в гексане.

Сополимеризацию проводили в двухкамерных ампулах. Мономеры и толуол вводили путем переконденсации на вакумной распределительной гребенке в одну из камер, затем ампулу отпаивали. В охлажденную вторую камеру в противотоке аргона вводили растворы основания Льюиса и бутиллития. После отпаивания вводного патрубка и доведения ампулы до температуры опыта межкамерную перегородку разбивали бойком. Реакцию обрывали быстрым выливанием содержимого ампулы в гексан, подкисленный уксусной кислотой. Сополимеры очищали переосаждением из хлороформа гексаном. Состав сополимеров определяли по содержанию метоксильных групп.

#### Результаты и их обсуждение

Сополимеризация АН — МА в толуоле при  $-70^\circ$  под действием бутиллития и его комплексов с ДМБ и ОМБ протекает с большой скоростью, в связи с чем для работы в области невысоких конверсий приходилось

\* Результаты квантово-химических расчетов молекул АН и МА по методу нулевого дифференциального перекрывания приведены полностью в [3].

\*\* Связь между типом инициатора и поведением мономеров в процессах ионной сополимеризации подробнее рассмотрена в [2, 4].