

ся полярность, связанная с присутствием групп Si — N — Si, что обуславливает большую остаточную нестабильность диэлектрических характеристик.

На рис. 4 представлена частотная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  для пленок из чистого ГМДСА. В области  $10^5$ — $10^7$  Гц  $\operatorname{tg} \delta$  мало зависит от частоты, при больших частотах (выше  $1,5$ — $2 \cdot 10^7$  Гц) заметен значительный рост  $\operatorname{tg} \delta$ , связанный, по-видимому, с увеличением сопротивления в электродах [12]. Увеличение  $\operatorname{tg} \delta$  в процессе пребывания пленок в атмосфере воздуха связано с сорбцией влаги, в то время как прогрев в вакууме сопровождается его уменьшением (рис. 4, кривая 4), что связано с десорбцией воды и структурными изменениями в пленках.

Величина диэлектрической проницаемости для всех образцов находилась в пределах 3,5—4,8, напряжение пробоя  $10^9$ — $10^7$  в/см, величина удельной емкости, которой удалось достигнуть, составляла  $2 \cdot 10^4$  пФ/см<sup>2</sup>, что соответствует толщине пленки 1000—1400 Å.

### Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии исследованы изменения в структуре полимерных пленок, полученных из гексаметилдисилазана в плазме тлеющего разряда в зависимости от добавок в зону разряда простых газов Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>.

2. Изучены диэлектрические характеристики пленок и показано, что их нестабильность при нахождении на воздухе в значительной мере связана с полярностью силазановой группировки.

Научно-исследовательский  
физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
27 IX 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Meagins, Thin Solid Films, 3, 201, 1969.
2. L. V. Gregor, J. Res. Develop., March, 1968, 140.
3. В. М. Колотыркин, А. Б. Гильман, А. К. Цапук, Успехи химии, 36, 1380, 1967.
4. Л. С. Тузов, А. Б. Гильман, А. Н. Щуров, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., А9, 2414, 1967.
5. H. Kriegsmann, Z. Electrochem., 61, 1088, 1957.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Б. В. Ткачук, Диссертация, 1968.
8. D. Secrist, J. Mackenzie, J. Electrochem. Soc., 113, 914, 1966.
9. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, «Мир», 1964, стр. 235.
10. M. Stuttgart, Proc. Instn Electr. Engrs, 112, 1614, 1965.
11. Л. С. Тузов, В. М. Колотыркин, Н. Н. Тунинский, Высокомолек. соед., А12, 849, 1970.
12. D. A. McLean, J. Electrochem. Soc., 108, 48, 1961.

УДК 541.64 : 547.458

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*И. М. Халиль, Л. С. Гальбрейх, Н. И. Илиева,  
С. И. Меерсон, З. А. Роговин*

Известные в настоящее время растворимые ацетаты целлюлозы представляют собой практически полностью замещенные эфиры целлюлозы со степенью замещения (С. З.), равной 2,9—3,0, растворимые в ледяной уксусной кислоте, хлорированных углеводородах, диметилформамиде, или продукты частичного омыления триацетата целлюлозы. Частично омыленные ацетаты при С. З. = 2,4—2,6 растворимы в ацетоне, а продукты глубокого омыления (С. З. = 0,6—0,9) — в воде.

Согласно общепринятым представлениям [1], получение частично замещенных ацетатов целлюлозы, растворимых в тех или иных растворителях, методом прямого ацетилирования не представляется возможным, и полностью растворимые ацетаты целлюлозы с С.З. = 2,4—2,6 могут быть получены только, как указывалось выше, частичным омылением триацетатов целлюлозы.

Однако этот вывод в такой общей форме не отвечает действительности. Если частично замещенные ацетаты целлюлозы, полученные методом прямой этерификации (I) с С.З. = 2,2—2,6 в отличие от так называемых вторичных ацетатов целлюлозы такой же средней степени этерификации, полученных частичным омылением триацетата целлюлозы (II), нерасторимы в ацетоне, то, как установлено нами, имеется ряд растворителей, в первую очередь аprotонных, в которых ацетаты I полностью растворяются, образуя не только разбавленные, но и концентрированные растворы. К таким растворителям относятся диметилсульфоксид, диметилацетамид, а также диметилформамид, содержащий 5% LiCl. Получение в процессе этерификации не полностью, а частично замещенных ацетатов целлюлозы достигалось при проведении процесса ацетилирования в гомогенной среде уменьшением содержания этерифицирующего реагента (уксусный ангидрид) в ацетилирующей смеси. Так, например, при понижении содержания уксусного ангидрида в смеси с 300—350% (от веса целлюлозы) до 220—250% в качестве конечного продукта реакции получался ацетат целлюлозы I с С.З. = 2,4—2,6.

Условия ацетилирования при получении ацетатов целлюлозы I различной степени замещения были приняты те же, которые обычно используются при получении триацетатов целлюлозы путем ацетилирования в гомогенной среде [1] (предварительная активация целлюлозы уксусной кислотой, состав ацетилирующей смеси: 200—250% уксусного ангидрида, 700—650% уксусной кислоты, 10% от веса целлюлозы серной кислоты; модуль ванны 10, время ацетилирования 60 мин., температура 35°).

Степень полимеризации ацетатов целлюлозы I, при получении которых в отличие от вторичных ацетатов отсутствует процесс частичного омыления триацетата целлюлозы, составляет 300—350. Их получение не сопровождается дополнительной деструкцией эфира целлюлозы, что позволяет достичь несколько более высокого молекулярного веса, чем у вторичного ацетата целлюлозы такой же средней степени этерификации.

Концентрированные растворы ацетата целлюлозы I в указанных выше растворителях вполне стабильны и могут быть использованы для получения волокон и пленок.

Характерно отметить, что если полностью растворимые триацетаты целлюлозы могут быть получены при применении в процессе этерификации любых катализаторов, то полностью растворимые ацетаты целлюлозы I с С.З.=2,2—2,6 получаются только при осуществлении процесса ацетилирования в присутствии серной кислоты как катализатора. Ацетаты I, полученные в присутствии хлорной кислоты с тем же значением С.З., полностью не растворяются. Этот, на первый взгляд, неожиданный факт объясняется, по нашему мнению, тем, что, как известно, при ацетилировании в присутствии серной кислоты образуются не ацетаты целлюлозы, а смешанные эфиры целлюлозы, содержащие наряду с ацетильными группами также и некоторое количество сульфатных групп. В отличие от серной кислоты хлорная кислота не этерифицирует целлюлозу, и образование смешанных эфиров при этерификации в присутствии хлорной кислоты не имеет места.

Нарушение регулярной структуры полимера при образовании смешанного эфира целлюлозы приводит к уменьшению интенсивности межмолекулярного взаимодействия и является дополнительным фактором, обуславливающим растворимость в аprotонных растворителях частично замещенных ацетатов целлюлозы, полученных прямым ацетилированием.

Значительно более широкий ассортимент растворителей, в которых растворяются частично замещенные ацетаты II с С. З. = 2,4—2,6, полученные омылением триацетата целлюлозы, по сравнению с ацетатами I такой же средней степени замещения объясняется в основном различным распределением свободных гидроксильных групп, содержащихся в элементарных звеньях макромолекул. Для выяснения этого вопроса, представляющего принципиальный интерес, нами проводилось определение свободных первичных гидроксильных групп в ацетатах I и II со средней С. З. = 2,5. Для определения содержания этих групп ацетаты целлюлозы подвергали тритилированию по известной методике [3] и по расходу трифенилхлорметана, реагирующего преимущественно с первичными группами ОН, определяли количество свободных первичных групп ОН.

**Значение интегральных теплот растворения ацетатов I и II в различных аprotонных растворителях**

Ацетат целлюлозы	С. З.	Теплота растворения, кал/г		
		диметилсульфоксид	диметилациамид	диметилформамид + 5% LiCl
I *	2,20	13,9	12,7	7,2
	2,45	10,2	9,8	6,4
II **	2,40	14,4	13,5	7,4

\* Получен прямой этерификацией целлюлозы.

\*\* Получен частичным омылением триацетата целлюлозы.

Полученные результаты показали, что по этому показателю ацетаты I и II одинаковой средней степени замещения существенно различаются.

Как известно, первичные группы ОН обладают в процессах этерификации, осуществляемых в кислой среде, значительно большей реакционной способностью, чем вторичные. Поэтому в ацетатах I, получаемых непосредственно в процессе ацетилирования, замещаются в первую очередь первичные группы ОН, и в ацетатах Г с С. З. = 2,5 содержание свободных первичных групп ОН составляет 12—18% от общего количества свободных групп ОН.

При получении ацетатов II частичным омылением триацетатов целлюлозы в первую очередь омыляются ацетильные группы, находящиеся у первичных групп ОН макромолекулы [4]. Поэтому у ацетатов II той же средней степени замещения содержание первичных групп ОН составляет 45—50% от общего числа свободных групп ОН. Приводимые данные дополнительно подтверждают известный вывод о том, что ряд практически важных свойств эфиров целлюлозы, в частности их растворимость, определяются не только их химическим составом и молекулярным весом, но и местом локализации функциональных групп в элементарном звене макромолекулы.

Нерастворимость ацетатов I с С. З. = 2,4—2,6 в ацетоне, в котором, как известно, полностью растворяются ацетаты II той же степени замещения, и объясняется низким содержанием свободных первичных групп ОН в этих препаратах.

Только аprotонные растворители, обладающие наиболее высокой растворяющей способностью, в которых растворяются ацетаты целлюлозы с С. З. от 3,0 до 0,5—0,7 (полученные частичным омылением), обладают способностью растворять ацетаты I указанного выше состава.

Представляло интерес определить некоторые структурные и физико-химические различия в свойствах препаратов ацетатов I и II одинаковой средней степени этерификации. С этой целью определяли теплоты набухания и растворения этих препаратов в различных реагентах. Теплота набухания ацетата целлюлозы II, полученного частичным омылением триацетата целлюлозы с С. З. = 2,4, составляет 2,1 кал/г, в то время как для ацетата целлюлозы I с С. З. = 2,45 теплота набухания составляет всего 1,4 кал/г. Такое различие в значении теплот набухания объясняется, по-видимому, более высоким содержанием в ацетате II первичных групп ОН, теплота взаимодействия которых с водой больше, чем вторичных групп ОН.

В таблице приведены сравнительные данные значений интегральных теплот растворения в различных растворителях ацетатов I и II.

Как видно из данных, приведенных в таблице, значения интегральных теплот растворения ацетатов I, так же как и теплот набухания в воде, ниже, чем ацетатов II, что дает возможность сделать вывод о более высокой упорядоченности структуры этих ацетатов по сравнению с ацетатами II, выделяемыми путем осаждения из растворов ацетата целлюлозы в ацетилирующей смеси.

### Выводы

1. Впервые показано, что частично омыленные ацетаты целлюлозы со степенью замещения (С.З.), равной 2,2—2,6, полученные методом прямого ацетилирования в гомогенной среде, полностью растворимы в апротонных растворителях.

2. Проведено сравнительное исследование строения частично замещенных ацетатов целлюлозы, полученных методом прямого ацетилирования целлюлозы и частичного омыления триацетатов целлюлозы одной и той же степени замещения (С.З. = 2,4—2,6). Установлено различие в расположении свободных гидроксильных групп в элементарных звеньях макромолекулы этих препаратов. Приведено объяснение этих данных.

3. Показано различие в структуре исследуемых препаратов, характеризуемое различием в значениях теплот набухания и интегральных теплот растворения.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
30 IX 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 434; Н. И. Никитин, Химия целлюлозы и древесины, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 303.
2. Д. Крюгер, Ацетилцеллюлоза, ГНТИ, 1938, стр. 198.
3. W. M. Hearon, C. R. Fordyce, V. D. Heatt, J. Amer. Chem. Soc., 65, 829, 1943.
4. Howlett, E. Martin, J. Text. Inst., Proc. and Abstrs, 38, T212, 1947.

УДК 541.64 : 547.315.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АЛЮМОКСАНА В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА-1,3 В ПРИСУТСТВИИ $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$

*Л. А. Волков, Б. Г. Герасимов, Г. Б. Сахаровская,*

**[С. С. Медведев]**

Известно, что катализитическая система  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{AlR}_2\text{Cl}$ , вызывающая образование 1,4-циклоалкадиена, является неэффективной в отсутствие активирующих добавок. Для активации этой системы применяют различного рода добавки, из которых наиболее изученной является вода. Исследование роли воды в процессе полимеризации бутадиена в присутствии катализитической системы  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{AlR}_2\text{Cl}$  показало, что для образования активных центров полимеризации необходимо присутствие в системе двух различных алюминийорганических соединений [1, 2]. Одним соединением является исходный диалкилалюминийхлорид, другим, по нашим данным [2], — комплекс  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  с водой.

Исследование активирующей способности бис-(этилхлоралюминий)оксида (алюмооксана), который по литературным данным [3] образует активную катализитическую систему вместе с соединением кобальта, представляет особый интерес в связи с выяснением природы активных центров, возникающих в процессах полимеризации бутадиена под влиянием кобальтовых катализаторов.

Методика исследования кинетики полимеризации, а также способы очистки бутадиена и бензола были описаны ранее [2]. Все операции по синтезу, обработке и дозировке исходных продуктов, а также изучение кинетики полимеризации проводили в условиях глубокого вакуума. Бис-(этилхлоралюминий)оксид был синтезирован