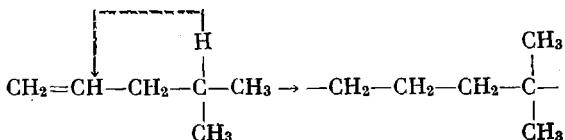


$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$. Это значит, что в процессе сополимеризации МП претерпевает изомеризацию путем перехода водородного атома от третичного углеродного атома двойной связи с последующей полимеризацией



Полученные сополимеры на основе МП и этилена были вулканизованы перекисью дикумила; свойства вулканизатов приведены в таблице, из которой видно, что физико-механические показатели вулканизатов зависят, главным образом, от состава сополимера и степени кристалличности.

ВНИИОлефин

Поступила в редакцию
21 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Письмен, М. А. Далин, В. Р. Аишес, Г. В. Васильковская, Докл. АН СССР, 179, 608, 1971.
2. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, Ю. Г. Камбаров, И. А. Арутюнов, А. М. Бахшизаде, Азерб. химич. ж. 1965, № 3, 73.
3. Х. О. Уилем, Ю. Я. Гольфарб, Е. А. Вренцепль. Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1391.

УДК 541.64 : 547.458.82 : 539.2

КОЭФФИЦЕНТЫ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Б. В. Васильев

В ранних работах Герцога [1], Нараи-Сабо и Сузича [2], Гесса и Трогоса [3, 4], а также в более поздних Долмечи [5, 6], Спрэга с сотр. [7], Крили и Конрада [8] и Ватанабе [9] было показано, что триацетат целлюлозы существует в двух полиморфных кристаллических модификациях.

Как видно из табл. 1, расчет размеров элементарной ячейки, проведенный Спрэгом и др. [7] для триацетата II, отличается от данных Долмечи [6]. Кроме того, если Долмечем предлагается ромбическая ячейка для триацетата II, то в [7] дается моноклинная. Существенное различие наблюдается также и в плотностях этих образцов.

Зная размер элементарной ячейки, число повторяющихся звеньев, приходящихся на ячейку, а также объем повторяющегося звена, можно вычислить коэффициент упаковки K молекул в кристалле [10], который косвенно свидетельствует о той или иной структуре.

Расчет K обеих модификаций триацетата, проведенный нами по размерам элементарной ячейки, способом, предложенным Спрэгом и Долмечем (табл. 1), показывает, что плотности упаковки триацетата I и II, исходя из данных Спрэга, имеют близкие значения. Плотность упаковки триацетата II, рассчитанная по данным Долмечи, существенно ниже. Для полиморфных модификаций должна наблюдаться, по всей видимости, близость K [10]. На это указывает также проведенный нами расчет K различных форм целлюлозы по данным разных авторов, который оказался, как видно из табл. 2, практически одинаковым для различных модификаций.

Таблица 1

Размеры элементарной ячейки триацетата I и II

| Форма триацетата | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å (ось волокна) | <i>c</i> , Å | β° | Плотность, г/см ³ | <i>K</i> | Литература |
|------------------|--------------|----------------------------|--------------|---------------|------------------------------|----------|------------|
| II | 24,5 | 10,43 | 11,56 | 90,0 | 1,30 | 0,66 | [6] |
| II | 25,8 | 10,50 | 11,45 | 66,4 | 1,35 | 0,69 | [7] |
| I | 22,6 | 10,50 | 11,80 | 79,0 | 1,39 | 0,70 | [7] |

Таблица 2

Размеры элементарных ячеек и коэффициенты плотности упаковки различных модификаций целлюлозы

| Модификация целлюлозы | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å (ось волокна) | <i>c</i> , Å | β | <i>K</i> | Литература |
|-----------------------|--------------|----------------------------|--------------|---------|----------|------------|
| I | 8,17 | 10,31 | 7,84 | 84°05' | 0,78 | [11] |
| | 8,35 | 10,3 | 7,9 | 84° | 0,76 | [12] |
| | 8,20 | 10,3 | 7,9 | 83° | 0,78 | [13] |
| | 16,78 | 10,3 | 15,88 | 82° | 0,76 | [14] |
| | 10,85 | 10,3 | 12,08 | 93°14' | 0,76 | [15] |
| | 8,17 | 10,34 | 7,85 | 83°36' | 0,78 | [16] |
| | 8,20 | 10,3 | 7,9 | 83°48' | 0,78 | [17] |
| | 8,10 | 10,3 | 9,1 | 62° | 0,77 | [18] |
| II | 8,02 | 10,3 | 9,13 | 62°38' | 0,76 | [19] |
| | 8,60 | 10,3 | 8,6 | 60° | 0,78 | [20] |
| III | 7,74 | 10,28 | 9,96 | 58°30' | 0,76 | [21] |
| IV | 8,12 | 10,3 | 7,99 | 90° | 0,77 | [20] |
| | 8,14 | 10,3 | 7,90 | 90° | 0,78 | [22] |
| X | 8,10 | 10,3 | 8,16 | 78°18' | 0,77 | [23] |

Таблица 3

Коэффициенты плотности упаковки некоторых эфиров целлюлозы

| Эфир целлюлозы | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å | <i>c</i> , Å | β | <i>K</i> | Литература |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|---------|----------|------------|
| Тринитропеллюлоза | 12,25 | 25,4 | 9,0 | 90° | 0,66 | [25] |
| Триациантилцеллюлоза | 9,74 | 15,2 | 9,74 | 120° | 0,73 | [26] |
| Триацетат I | 22,6 | 10,5 | 11,80 | 79° | 0,70 | [7] |
| Триацетат II | 25,8 | 10,5 | 11,45 | 66,4° | 0,69 | [7] |
| Монобензилцеллюлоза | 18,2 | 10,3 | 16,1 | 30°10' | 0,60 | [27] |

Поэтому размеры элементарной ячейки триацетата II, предложенные Долмечем в [6] и дающие пониженный *K*, вызывают сомнение.

В то же время *K* целлюлозы и триацетата существенно различны. Это вполне понятно, так как *K* определяется прежде всего формой молекулы: чем менее правильна форма молекулы, тем меньше *K* в кристалле [10]. Поэтому вызывает удивление вывод авторов работы [24] о том, что *K* в кристаллическом состоянии для всех полимеров одинаков и равен ~0,74. Против вывода работы [24] свидетельствуют также результаты расчета *K* молекул в кристалле эфиров целлюлозы, размеры элементарных ячеек которых нам удалось найти в литературе (табл. 3).

Как видно из табл. 3, K этих эфиров совершенно разные, и чем сложнее строение заместителя, тем более рыхло упакованы молекулы в кристалле.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
27 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. R. O. Herzog, J. Phys. Chem., **30**, 457, 1926.
2. S. Naray-Szabó, G. Susich, Z. phys. Chem., **B44**, 268, 1928.
3. K. Hess, C. Trogus, Z. phys. Chem., **B5**, 161, 1929.
4. K. Hess, C. Trogus, Z. phys. Chem., **B9**, 160, 1930.
5. W. J. Dulmage, Nature, **172**, 1053, 1953.
6. W. J. Dulmage, J. Polymer Sci., **26**, 277, 1957.
7. B. S. Sprague, J. Z. Riley, H. D. Noether, Text. Res. J., **28**, 275, 1958.
8. J. J. Creely, C. M. Konrad, Text. Res. J., **35**, 184, 1965.
9. S. Watanabe, J. Hayashi, M. Takai, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo—Kyoto, 1966, p. 11—78.
10. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 131.
11. H. Kissig, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem., **54**, 320, 1950.
12. K. H. Meyer, Z. Misch, Helv. chim. acta, **20**, 232, 1937.
13. K. H. Meyer, H. Mark, Z. phys. Chem., **B2**, 115, 1929.
14. K. C. Ellis, J. O. Warwicker, Nature, **181**, 1614, 1958.
15. K. C. Ellis, J. O. Warwicker, J. Polymer Sci., **56**, 339, 1962.
16. D. W. Jones, J. Polymer Sci., **42**, 173, 1960.
17. O. Ellefsen, Norelco Reporter, **7**, 104, 1960.
18. K. R. Address, Z. phys. Chem., **B4**, 190, 1929.
19. W. Katz, R. Schwardz, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem., **56**, 228, 1952.
20. Успехи химии целлюлозы и крахмала, под ред. Д. Хонимена, Изд-во иностр. лит., 1962.
21. C. Legrand, J. Polymer Sci., **7**, 333, 1951; J. Chem. Phys., **48**, 33, 1951.
22. K. Hess, H. Kissig, Z. phys. Chem., **B49**, 235, 1941.
23. O. Ellefsen, W. Norman, J. Polymer Sci., **58**, 769, 1962.
24. М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, Высокомолек. соед., **Б13**, 352, 1971.
25. F. Harpey, J. Text. Inst., **41**, 381, 1950.
26. F. Harpey, A. W. Porter, 10-th International Congress Proceeding of Pure and Applied Chemistry, v. 5, 1947, 131.
27. B. R. Manjunath, C. Nanjundaya, Text. Res. J., **35**, 1020, 1965.

УДК 541.64 : 547(39 + 538.141)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗДЕЛЬНОЙ И СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПЕРЕКИСЬ — ЦЕТИЛПИРИДИНИХЛОРИД

**Ю. В. Лебедева, С. Н. Трубицына, М. А. Аскarov,
М. Ф. Маргаритова**

Исследованием эмульсионной полимеризации виниловых мономеров (стирола, метилметакрилата) с инициирующей системой перекись — цетилпиридинийхлорид (ЦПХ) в щелочной среде при 20° мы установили образование в этих условиях полимеров регулярного строения. Как уже отмечалось [1], инициирование процесса системами, указанными выше, осуществляется за счет взаимодействия перекиси и ЦПХ в OH⁻-форме по схеме перекись — третичный амин. Окислительно-восстановительные системы перекись — амин не оказывают влияния на акты роста цепи. Но химическая связь между эмульгатором и инициирующим центром третичного амина (система перекись — ЦПХ в щелочной среде), по-видимому, повышает интенсивность электрического поля на поверхности латексных частиц и ведет к регулярному расположению заряженных и незаряженных атомов азота на их поверхности, в тесном контакте с