

Не исключено, что при полимеризации других циклических эфиров (например, оксациклогутана [14], эпихлоргидрина [15]) многие особенности изменения наблюдаемой молекулярной массы также связаны с наложением в системе низкомолекулярных циклических продуктов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Коровина, А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелес, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 287.
2. С. Г. Энгелес, Г. В. Коровина, А. И. Кузнецов, Высокомолек. соед., A13, 1438, 1971.
3. К. С. Казанский, С. Г. Энгелес, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1089.
4. A. S. Pell, G. Pilcher, Trans. Faraday Soc., 61, 71, 1965.
5. J. D. Cox, Tetrahedron, 19, 1175, 1963.
6. S. Benson, Chem. Revs, 69, 279, 1969.
7. R. N. Joshi, J. Macromolec. Sci., A6, 595, 1972.
8. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
9. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., A12, 995, 1970.
10. D. J. Worsfold, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 79, 900, 1957.
11. L. A. Latremouille, G. T. Merrill, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 82, 120, 1960.
12. E. J. Goethals, D. van Ooteghem, W. van Graenest, International Abstr. of Paper, Symposium on Cationic Polymerisation, France, 1973.
13. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966, стр. 362.
14. J. B. Rose, J. Chem. Soc., 1956, 542, 546.
15. Я. И. Эстрик, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., A13, 1654, 1971.

УДК 541.64:547(458.81+29)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК

А. К. Хрипунов, Е. А. Плиско, Л. А. Лайус,
Ю. Г. Баклагина, В. В. Петрова, В. А. Герасимова

При действии на целлюлозу различных кислот происходит разрыв гликозидных связей в макромолекуле целлюлозы и в зависимости от условий проведения процесса можно получить целлюлозу с различной степенью полимеризации \bar{P} [1, 2].

Представляют интерес работы по растворению целлюлозы в концентрированной фосфорной [3, 4] и в безводной трифторуксусной (ТФУК) [5] кислотах. Концентрированная фосфорная кислота вызывает медленный гидролиз целлюлозы, что дало возможность разработать метод фракционирования целлюлозы [6].

Менее изучено действие ТФУК на целлюлозу. В работе [5] прослежено за растворением целлюлозы в ТФУК методом ИК-спектроскопии тонких пленок. Показано, что при растворении целлюлозы происходит ее этерификация [5], но образующийся эфир легко гидролизуется.

В данной работе приведены результаты исследования условий получения растворов целлюлозы в ТФУК, пригодных для формования пленок, и изучения гидролитического ее действия в зависимости от температуры и времени обработки.

Растворение целлюлозы проводили в колбе с мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой при температурах от комнатной до 70°. В качестве целлюлозного материала использовали линтер, очищенный по методике [7], и древесную сульфитную целлюлозу марки ЦА. Обычно готовили 4%-ные растворы целлюлозы в свежеперегнанной ТФУК (т. кип. 72,4°).

Пробы, отбираемые для определения \bar{P} , нейтрализовали (осаждали) водным раствором бикарбоната натрия при 0° и промывали водой. Трифторацетатные группы отщепляли кипячением в воде, как описано ранее [8]. Степень полимеризации определяли по кадоксеновому методу [9].

Растворы целлюлозы в ТФУК для отлива пленок фильтровали через стеклоткань в сосуде из нержавеющей стали под давлением. Пленки отливали из фильтры на стекле. После испарения избытка свободной ТФУК пленки освобождали от связанный ТФУК промыванием в горячей воде (80° , 1,5 часа) и сушили на стекле при комнатной температуре. Пластификацию пленок 8, 15 и 25%-ными растворами глицерина проводили в течение 1 часа при комнатной температуре, затем сушили при комнатной температуре.

Термомеханические кривые снимали при нагрузке 15 кГ/см^2 и скорости подъема температуры 6 град/мин .

При действии ТФУК на целлюлозу наблюдается сначала сильное ее набухание, постепенно переходящее в неограниченное набухание. Время перехода целлюлозы в раствор зависит как от исходной целлюлозы, так и от температуры растворения. При комнатной температуре (18 – 25°) лин-

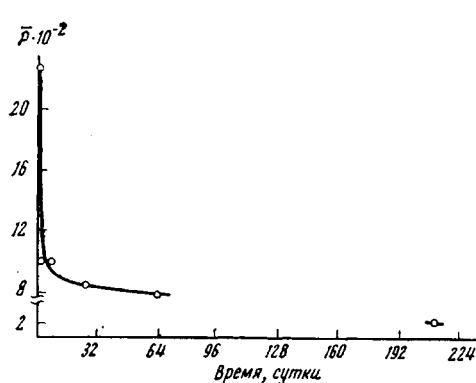


Рис. 1. Изменение \bar{P} линтера в ТФУК при 18 – 25°

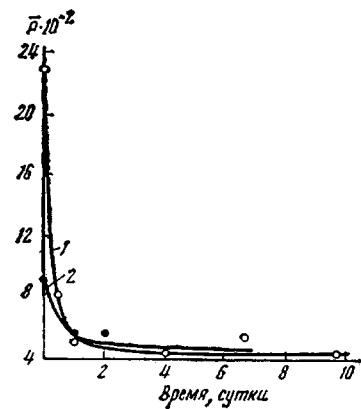


Рис. 2. Изменение \bar{P} линтера (1) и древесной целлюлозы ЦА (2) в ТФУК при 35°

тер образует текучие растворы через 10 суток, при этом \bar{P} понижается от 2300 до 960 (рис. 1). Значительное снижение \bar{P} имеет место в течение первых суток воздействия кислоты, а затем наблюдается незначительное изменение и в течение ~ 2 месяцев сохраняется на одном уровне (900–880).

При 35° наблюдается тот же характер падения \bar{P} . Как видно из рис. 2, через 1–2 суток \bar{P} достигает величины 550–460 как для линтера, так и для древесной сульфидной целлюлозы марки ЦА и остается на уровне 400 в течение 10 суток. В этом случае текучие растворы, пригодные для фор-

Характеристика свойств пленок, полученных из ТФУК и вискозы

Исходный материал	\bar{P} (исход- ная)	Темпера- тура раство- рения, $^\circ\text{C}$	Время раство- рения, часы	\bar{P} (после гидроли- за)	$\sigma, \text{ кГ/мм}^2$	$\varepsilon, \%$	Число двойных перегибов
Линтер	2300	35	156	530	16,2	61	—
		35	228	420	15,4	58	—
		50	45	300	13,0	25	—
		60	60	200	8,5	15	—
		65	38	200	8,8	14	—
Сульфитная целлю- лоза (ЦА)	914	35	51	180	8,1	10	—
		35	48	560	14,0	28	1100
Сульфатная листвен- ная целлюлоза	1155	35	48	500	16,1	49	2450
ЦЛЗ	—	—	—	421	13,0	24	518

мования пленок, образуются через 6 суток для линтера и через 2 суток для древесной целлюлозы.

Повышение температуры до 50–70° ускоряет растворение целлюлозы, но при этом имеет место значительный гидролиз и \bar{P} понижается как у древесной целлюлозы, так и у линтера (рис. 3).

Пленки, полученные из растворов целлюлозы в ТФУК, так же как и целлофан Лесогорского завода без аппрета (ЦЛЗ), обладают достаточно высоким удлинением при разрыве ϵ и прочностью на разрыв σ (табл. 1). Однако пленки из ТФУК являются более эластичными, чем целлофан, что

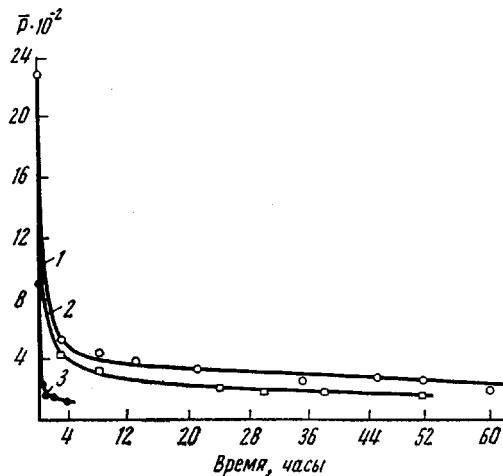


Рис. 3

Рис. 3. Изменение \bar{P} линтера при 50 (1), 65° (2) и древесной целлюлозы при 70° (3) в ТФУК

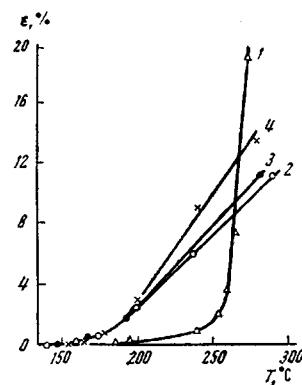


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханические свойства непластифицированной (1) и пластифицированных 8 (2); 15 (3) и 25%-ными растворами глициерина целлюлозных пленок (4)

следует из значений двойных перегибов. Из таблицы видно, что σ и ϵ падают с понижением \bar{P} , но они выше, чем для пленок из раствора кадоксена [10].

Пленки, полученные в наших условиях, являются изотропными. Так, пленка с $\bar{P}=320$ имела прочность на разрыв и удлинение при разрыве в продольном и поперечном направлении $\sigma=10,6 \text{ кГ/мм}^2$, $\epsilon=22,8\%$ и $\sigma=10,8 \text{ кГ/мм}^2$, $\epsilon=24,1\%$ соответственно.

Достаточно высокие механические свойства пленок из древесных целлюлоз и линтера, имеющих $\bar{P}=400$ –600, вероятно, можно объяснить наличием узкого МВР, о чем могут свидетельствовать низкие потери целлюлоз при гидролизе (0,8–4,0%) и узкое МВР эфиров целлюлозы, полученных в среде ТФУК [8, 11].

Введение пластификатора независимо от концентрации раствора глициерина понижает температуру размягчения пленок до 200° по сравнению с 250° для непластифицированных пленок (рис. 4).

Таким образом, из полученных данных видно, что путем растворения целлюлозы в ТФУК можно получить прочные пленки.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Ott, H. M., Spurlin, M. W. *Iraflin*, Cellulose and cellulose derivatives, N. Y., 1954, p. 99.
2. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972, стр. 160.
3. A. Ekenstam, Ber., 69, 549, 1936.

4. С. Н. Данилов, Н. Ф. Гинце, Ж. общ. химии, 26, 3014, 1956.
 5. A. L. Geddes, J. Polymer Sci., 22, 31, 1956.
 6. A. Ekenstam, Svensk. papperstidn., 45, 61, 1942.
 7. R. L. Whistler, Methods in Carbohydrate Chem., v. III, 1963, p. 4.
 8. А. Н. Хрипунов, О. П. Козьмина, И. Н. Штеникова, Г. Й. Охрименко, Ж. прикл. химии, 33, 2581, 1970.
 9. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, Высокомолек. соед., 6, 533, 1964.
 10. Л. С. Болотникова, С. И. Самсонова, С. Н. Данилов, С. Я. Френкель, Ж. прикл. химии, 41, 2281, 1968.
 11. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 49, 1249, 1967.
-

УДК 541.64:547(422+559)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ДИФЕНИЛКАЛЬЦИЯ

**Н. В. Птицына, К. С. Казанский, М. А. Земляниченко,
Н. И. Шевердина**

Производные щелочноземельных металлов занимают промежуточное положение среди катализаторов полимеризации окиси пропилена. Одну большую группу образуют здесь щелочные катализаторы и амины, приводящие к низкомолекулярным атактическим полимерам; вторую — многочисленные металлоорганические соединения (алюминия, железа, цинка), позволяющие получать высокомолекулярные полимеры со стереорегулярными, структурно неоднородными фракциями. Способность щелочноземельных катализаторов к стереоспецифическому синтезу при полимеризации эпоксидов и их активность практически не известны. Появившиеся в последнее время новые возможности синтеза [1] позволяют расширить исследования в этой области. Данная работа посвящена исследованию полимеризации в присутствии дифенилкальция.

Дифенилкальций (ДФК) получали реакцией дифенилртути в тетрагидрофуране с активированным кальцием в атмосфере аргона [1]. Концентрацию раствора определяли титрованием H_2SO_4 , или комплексонометрически — мурексидом. В ряде случаев использовали в качестве инициатора твердый комплекс $Ph_2Ca \cdot 2TG\Phi$, полученный отгонкой растворителя в вакууме. Окись пропилена и ТГФ обрабатывали твердой KOH, перегонали, вакуумировали и хранили в вакууме над CaH_2 .

Полимеризацию проводили в двухсекционных ампулах с разбиваемой перегородкой, которые после смешения инициатора с мономером помещали в термостат. Дозировку летучих веществ осуществляли конденсацией их паров. После полимеризации ампулы вскрывали, вакуумировали и определяли выход полимера взвешиванием. Полимер растворяли в кипящем ацетоне, катализатор в виде гидроокиси отделяли центрифугированием, после чего полимер выделяли осаждением водой или отгонкой растворителя. Кристаллизации полимера при температурах $0^\circ C$, характерной для стереорегулярных образцов, не наблюдали. Молекулярную массу поликсипропиленов оценивали по вязкости в бензole при 25° , используя коэффициенты: $K=1, 12 \cdot 10^{-4} \text{ дL/g}$ и $\alpha=0,77$ [2]. Состав продуктов начальной стадии исследовали на хроматографе Цвет-4 на колонках, наполненных С-22 с 15% полиэтиленгликольдицинатом, с пламенно-ионизационным детектором. Температурный режим был подобран для раздельного определения высоко- и низкокипящих продуктов. Идентификацию и калибровку проводили на модельных соединениях.

ДФК обнаруживает высокую активность в полимеризации окиси пропилена (ОП) даже при низких температурах. Внешне картина полимеризации проявляется в быстром загустевании или структурировании реакционной массы на самой ранней стадии, поэтому дилатометрия, как метод исследования, непригодна. Темно-вишневая окраска, присущая инициатору в растворе, быстро исчезает, причем в ходе полимеризации сохраняется слабая зеленоватая окраска. В течение всей полимеризации смесь томогенна, но слегка опалесцирует на глубоких стадиях.