

Приведенные данные по вязкости в совокупности с ИК-спектрами позволяют утверждать, что состав, содержащий 70 вес. % CF_3COOH в смеси с дихлорэтаном, проявляет особые свойства, определяющиеся структурными особенностями системы. Следует отметить, что димеры CF_3COOH являются более сильной кислотой по сравнению с мономером [9]. Этот факт благоприятствует усилению растворимости целлюлозы от 6,5 вес. % в CF_3COOH до 20 вес. % в смесях $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ при весовом соотношении 7 : 3.

ИК-спектры целлюлозы, регенерированной из ее раствора в $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, свидетельствуют об отсутствии модификации и окислительной деструкции образца (рис. 1, в).

Таким образом, обнаружено появление лиотропного жидкокристаллического состояния целлюлозы в смесях $\text{CF}_3\text{COOH} - 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, которое обусловлено своеобразием взаимодействия макромолекул целлюлозы с неводным растворителем и структурными особенностями последнего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филипп Б., Шляйгер К. III Междунар. симп. по хим. волокнам. — Калинин, 1981, с. 260 (Препринт/ВНИИСВ).
2. Адамова О. А., Мясоедова В. В., Крестов Г. А. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1982, т. 25, № 7, с. 908.
3. Цветков В. Н., Штенникова И. Н. В кн.: Тез. докл. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Суздаль: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 7.
4. Папков С. П. В кн.: Тез. докл. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Суздаль: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 8.
5. Patel D. L., Gilbert R. D. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 8, p. 1231.
6. Перельгин И. С. Термодинамика и строение растворов, 1976, № 3, с. 83.
7. Kirszendbaum M., Corset J., Josien M. L. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 9, p. 1327.
8. Адамова О. А., Мясоедова В. В., Крестов Г. А. В кн.: Тез. докл. II Всес. совещ. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново: Ивановский хим.-технол. ин-т, 1981, с. 62.
9. Milne J. B. The Chemistry of Nonaqueous Solvents VB/Ed. Lagowski J. J. N. Y.: Acad. Press, 1978.

Институт химии неводных
растворов АН СССР

Поступила в редакцию
19.III.1983

УДК 541.64:539.2

О СТРОЕНИИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*Минкин В. С., Зыкова В. В., Аверко-Антонович Л. А.,
Кирпичников П. А., Суханов П. П.*

Известно [1, 2], что плотность разветвленности полисульфидных олигомеров (ПСО) определяет кинетические закономерности их отверждения и густоту образующейся вулканизационной сетки, а распределение разветвлений по цепи полимера — регулярность этой сетки.

Поэтому разветвленность и среднечисленная функциональность ПСО оказывают большое влияние на формирование полимерной сетки в процессе отверждения олигомера и определяют основные физико-механические свойства вулканизатов [3, 4].

Для получения разветвленных полисульфидных олигомеров на стадии их синтеза вводят различное количество разветвляющего агента — 1,2,3-трихлорпропана (ТХП), обычно 0,5—2,0 мол. % [1], который полностью принимает участие во взаимодействии с полисульфидом натрия и статистически распределяется, образуя длинноцепочечные разветвления [2, 3].

ЯМР ^{13}C (рис. 3) наблюдали сигнал с $\delta_{\text{C}}=30$ м.д. от групп CH_2 и сигнал с $\delta_{\text{C}}=33$ м.д. от групп $-\text{CH}-$.



В ПМР-спектрах протоны SH-группы данного разветвления должны характеризоваться резонансным дублетом с хим. сдвигом $\delta_{\text{H}}=1-1,15$ м.д. В действительности в области $\delta_{\text{H}}=1,15$ м.д. наблюдается несимметричный

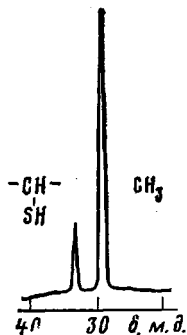


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C изопропилмеркаптана

уширенный триплетный сигнал, который соответствует SH-протонам дополнительных разветвленных фрагментов в соединениях (I) и (II) с разницей в хим. сдвигах $\Delta\delta=0,1$ м.д. (рис. 2).

Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемый дополнительный сигнал в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H разветвленных ПСО обусловлен образованием в макромолекулах фрагментов $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$.



ЛИТЕРАТУРА

1. Шляхтер Р. А., Насонова Т. П., Апухтина Н. П., Соколов В. Н. Высокомолек. соед. Б., 1972, т. 14, № 1, с. 32.
2. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология СК. Л.: Химия, 1976, с. 506.
3. Насонова Т. П., Каргашева Г. Г., Шляхтер Р. А., Эренбург Е. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 2, с. 77.
4. Аверко-Антонович Л. А., Мухомудина Т. З. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, вып. 22, с. 20.
5. Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А., Зыкова В. В., Сузанов П. П., Нефедьев Е. С., Шляхтер Р. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 712.
6. Апухтина Н. П., Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б. Каучук и резина, 1957, № 6, с. 7.
7. Анализ продуктов производства синтетического каучука/Под ред. Гармонова И. В. М.-Л.: Химия, 1964. 316 с.
8. Нефедьев Е. С., Аверко-Антонович Л. А., Минкин В. С., Кирпичников П. А., Шляхтер Р. А., Рощина Н. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 855.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
21.III.1983

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ СКОРОСТЕЙ РОСТА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ И СПИВАНИЯ α, ω -ДИГИДРОКСИПОЛИСИЛОКСАНОВ

Северный В. В., Минасян Р. М., Козлова О. А.

Одним из методов построения пространственных сеток, получаемых в результате «холодной» вулканизации α, ω -дигидроксиполидиметилсилоксанов (I), является использование наряду с традиционно применяемыми