

рактерная для раствора бифениллития, сохранялась в течение всего времени реакции с целлюлозой. По окончании реакции промывали абсолютным тетрагидрофураном до нейтральной реакции, затем эфиром. Все опыты проводили в среде аргона.

В полученных алкоголятах определяли содержание лития [10].

Метилирование литий-алкоголятов целлюлозы осуществляли в запаянных ампулах действием CH_3I при 100° в течение 3,5—4 час. [11].

Все использованные в работе растворители перед работой очищали перегонкой над гидридом натрия в атмосфере аргона.

Выводы

1. Действием на целлюлозу метил- и бутиллития получены литий-алкоголяты целлюлозы с максимальной степенью замещения (С.З.) 0,61.

2. При повторной обработке продукта с С.З. 0,5 бутиллитием получен алкоголят целлюлозы с С. З. 1,01.

3. При действии на целлюлозу бифениллития получены литий-алкоголяты с максимальной С.З. 0,35.

4. Метилированием литий-алкоголятов целлюлозы получены препараты метилцеллюлозы различной степени замещения.

Московский текстильный институт
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
1 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Scherger, R. Hussey, J. Amer. Chem. Soc., 53, 2344, 4009, 1931.
2. П. П. Шорыгин, Н. Н. Макарова-Землянская, Ж. общ. химии, 7, 283, 1937.
3. P. Scherger, L. P. Cotsch, Bull. Virginia Polytech. Inst., 32, 11, 1939.
4. C. O. Miller, A. E. Sichrs, Пат. США. 2181906, 1940.
5. Э. М. Акобян, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 110.
6. С. Т. Шапошникова, Б. Н. Айходжаев, Ю. Л. Погосов, Высокомолек. соед., 7, 1314, 1965.
7. Э. М. Акобян, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Химия и химич. технология, 9, 456, 1967.
8. Ю. В. Артемова, А. Д. Вирник, Н. Н. Землянский, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б9, 797, 1967.
9. J. F. Eisch, J. Organ. Chem., 28, 707, 1963.
10. М. А. Гинзберг, Исследование строения щелочной целлюлозы, изд. ВНИИВ, 1950.
11. Ю. С. Козлова, Диссертация, 1955.

УДК 541.64 : 538.2

ВЛИЯНИЕ ОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА МАГНИТНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Г. Р. Еникеева, В. С. Ионкин, М. Р. Зарипов,
Ф. А. Голикова

ЯМР все чаще применяется для исследования кристаллического состояния полимеров. Обнаруженное этим методом существование двух времен спин-спиновой релаксации в полимерах приписывалось сигналам от аморфной и кристаллической фаз, и из данных эксперимента вычислялась степень кристалличности α [1]. Однако данные, полученные этим методом, часто значительно отличаются от α , найденной методами рентгеноструктурного анализа, дилатометрии и др. [2]. С целью выяснения причин указанного несоответствия нами были исследованы кристаллизующиеся полиуретаны (ПУ) различного молекулярного веса.

Экспериментальная часть

ПУ синтезировали на основе гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и политетрагидрофурана (ПТГФ) при различных исходных соотношениях компонент. Реакцию проводили в среде осущенного азота при $80 \pm 0,2^\circ$. Основные характеристики синтезированных ПУ приведены в таблице.

Исследованные ПУ

Исходное соотношение ГМДИ : ПТГФ	Молекулярный вес ПУ	Концевые группы	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Исходное соотношение ГМДИ : ПТГФ	Молекулярный вес ПУ	Концевые группы	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
2 : 1	1346	NCO	40	0,775 : 1	5072	OH	55
1,5 : 1	2530		53	0,67 : 1	3361		50
1,29 : 1	4250		60	0,5 : 1	2188		35
1 : 1	20 000		65				

Для всех ПУ, закристаллизованных в течение 1 месяца при комнатной температуре, были измерены времена магнитной спин-спиновой релаксации протонов на спектрометре ВКР-322S. Измерения проводили при комнатной температуре при частоте 23 Мгц методом Карра — Парселла (90° и серия 180° -импульсов) [3].

В ходе эксперимента была обнаружена неэкспоненциальность огибающей сигналов эха, которую с достаточной точностью можно описать суммой двух экспонент

$$A(t) = P_a e^{-t/T_{2a}} + P_b e^{-t/T_{2b}},$$

где P_i ($i = a, b$) — относительное количество спинов, релаксирующих с соответствующими скоростями $1/T_{2i}$. Согласно [1], P_a можно рассматривать как относительную населенность аморфной фазы, P_b — как относительную населенность кристаллической фазы, поэтому $a = P_b \cdot 100\%$.

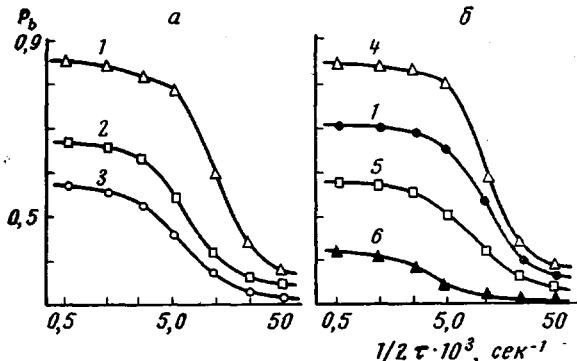


Рис. 1. Зависимость P_b от $v_{\text{имп}}$ в программе Карра — Парселла для ПУ с концевыми NCO-группами (а) и OH-группами (б) при соотношении NCO : OH = 1 : 1 (1); 1,29 : 1 (2); 1,5 : 1 (3); 2 : 1 (4); 0,775 : 1 (5) и 0,67 : 1 (6)

Оказалось, однако, что величины P_i и T_{2i} при этом зависят от частоты следования 180° -импульсов $v_{\text{имп}}$. Характер зависимостей, представленных на рис. 1, позволяет интерпретировать полученные данные с точки зрения теории влияния химического обмена на протонную релаксацию многокомпонентных систем [4, 5]. Согласно этой теории, величины T_{2i} и P_i искажаются наличием обменных процессов (переносом протонов из одной «фазы» в другую), когда частота обменных процессов $v_{\text{обм}}$ превышает $v_{\text{имп}}$. Из рис. 1 видно, что при малых частотах посылки импульсов получаются завышенные значения населенности кристаллической фазы (80—90%), близкие к величинам, полученным нами методом широких линий и двухимпульсным методом (70—80%). При $v_{\text{имп}} = 25—50 \text{ кгц}$ достигаются истинные

не искаженные обменом значения (порядка 30—40%), которые находятся в хорошем согласии с данными, определенными методом количественной термографии (20—50%) [6]. Сравнительно резкий переход от искаженных к истинным значениям происходит в области, где $v_{имп}$ сравнима по величине с $v_{обм}$. Вычисленное на основании этого $v_{обм} \approx 10^4$ г/с.

На рис. 2 приведены графики зависимости P_b , определенной при $v_{имп} = 0,5$ (искаженные значения) и 50 кг/с (истинные значения), от молекулярного веса ПУ. С увеличением молекулярного веса ПУ разница между искаженными и истинными значениями возрастает. Таким образом, при определении с высокополимеров методом ЯМР необходимо учитывать возможность влияния обменных процессов, которые в некоторых случаях могут быть достаточно интенсивными.

При установлении природы обменных процессов кристаллических ПУ эти процессы были вначале приписаны явлениям ассоциации и диссоциации макромолекул в аморфных областях [7]. Однако в аморфизованных образцах тех же полимеров зависимость T_{2i} и P_i от $v_{имп}$ не наблюдается. Кроме того, у закристаллизованных образцов отсутствует третий сигнал ЯМР, который можно было бы связать со стабильной во времени кристаллической фазой. Следовательно, обнаруженное явление обусловлено кристаллизацией полимеров и может быть объяснено как результат переходов макромолекул или их частей из кристаллических областей в аморфные и обратно. По-видимому, исследованные ПУ следует рассматривать как однодофазные кристаллические полимеры с большими дефектами кристаллической структуры (аморфные области внутри кристалла) и с очень интенсивным молекулярным движением, вплоть до частичного распада и возникновения кристаллических микрообластей. Такая интенсивность молекулярного движения может быть объяснена тем, что температура измерения ($\sim 20^\circ$) была достаточно близка к температуре плавления исследованных полимеров ($35-60^\circ$).

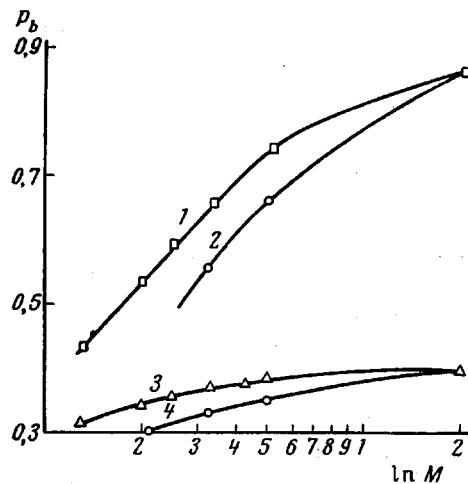


Рис. 2. Зависимость P_b , измеренной при $v_{имп} = 0,5$ кг/с ($1/v_{имп} = 2000$ мксек) (1, 2) и 50 кг/с ($2t = 20$ мксек) (3, 4) для ПУ с концевыми NCO-группами (1, 3) и OH-группами (2, 4), от молекулярного веса ПУ

Выводы

Установлено, что в полимерах в определенной области температур существуют достаточно интенсивные обменные процессы, искажающие значения степени кристалличности, определенные методом ЯМР. Показано, что это явление не может быть объяснено ассоциацией и диссоциацией молекул в аморфных областях и является результатом частичного распада и образования кристаллитов. Предложен метод, позволяющий из данных ЯМР получать истинные значения степени кристалличности.

Казанский физико-технический институт
АН СССР

Казанский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
3 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Haebleren, R. Haesser, W. Rechold, Z. Naturforsch., 18a, 345, 1965.
2. V. D. Gupta, R. B. Reeves, Chem. Rev., 62, 665, 1962.
3. H. J. Carr, E. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
4. D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 75, 41, 1961.
5. A. A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 42, 1587, 1965.
6. М. Ш. Ягфаров, Э. Ф. Губанов, Высокомолек. соед., А12, 1155, 1970.
7. В. Ф. Федотов, В. С. Ионкин, Ж. теорет. и эксп. химии, 3, 134, 1967.

УДК 541.64 : 542.952 : 547.315

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. А. Васильев, В. А. Кормер, Н. А. Калиничева

Закономерности процессов полимеризации бутадиена под влиянием π -аллильных комплексов переходных металлов изучены достаточно хорошо [1, 2]. Микроструктура полимеров определяется природой металла в аллильном соединении, природой и числом связанных с ним лигандов. Аллильные комплексы никеля в сочетании с кислотами Льюиса и π -кислотами приводят к 1,4-*cis*-полибутадиенам.

Данные о реакциях полимеризации гомологов бутадиена под влиянием указанных катализаторов практически отсутствуют. Имеются лишь отрывочные сведения относительно превращений изопрена в присутствии *трист-(π -аллил)хрома* [3] и систем на основе *бис-(π -кротилникельхлорида)* [4]. В настоящей работе приводятся некоторые закономерности процесса полимеризации изопрена под влиянием π -аллильных комплексов, полученные в нашей лаборатории.

Для исследования были выбраны аллильные соединения циркония, хрома, молибдена, кобальта и никеля. Ввиду трудности получения индивидуальных аллильных комплексов титана, вместо них были использованы более устойчивые метильные производные.

Экспериментальная часть

«Чистые» π -аллильные комплексы переходных металлов синтезировали по методикам [5].

Бис-(π -аллил)цирконийдиодид и *бис-(π -аллил)хромдихлорид* получали взаимодействием чистых аллильных комплексов металлов с расчетными количествами иода и хлористого водорода, а *бис-(π -аллил)никельтрифторацетат* — взаимодействием *бис-(π -аллил)никеля* с трифтторуксусной кислотой при равном мольном соотношении реагентов. Реакции проводили путем слияния эфирных растворов компонентов при -30 — -40° .

Бис-(π -пентенил)никельхлорид синтезировали из тетракарбонила никеля и хлористого пентенила [6], а *бис-(π -пентенил)никельиодид* — по реакции *бис-(π -пентенил)никельхлорида* с иодистым калием в водной среде [7]. Метильные соединения титана получали по методикам [8, 9].

Полимеризацию изопрена проводили при 50° в среде толуола, концентрация мономера при этом составляла 5,0, концентрация органических соединений переходных металлов — 0,025 моль/л.

Микроструктуру полимеров исследовали с помощью ИК-спектров [10], образцы готовили в виде пленок; характеристическую вязкость полимеров определяли в бензоле.

Полученные экспериментальные данные сведены в таблицу.

Чистые аллильные комплексы (за исключением соединений никеля) и тетраметилтитан инициируют полимеризацию изопрена. В присутствии соединений металлов IV группы (титан, цирконий) получаются полимеры, содержащие 60—70% 1,4-структур, а *трист-(π -аллил)хром*, *тетра-(π -кротил)молибден* и *трист-(π -аллил)кобальт* вызывают образование полизопренов с 27, 47 и 13% 1,4-структур соответственно.