

9. Родина Э. И., Силина Н. А., Горин Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 834.
10. Захаркин Л. И., Охлобыстин О. Ю. Ж. орган. химии, 1961, т. 31, № 11, с. 3662.
11. Kroll W. R., Naegele W. J. Organometal. Chem., 1969, v. 19, № 2, p. 439.
12. Ратовский Г. В., Дмитриева Т. В., Ниндакова Л. О., Шмидт Ф. К. Коорд. химия, 1980, т. 6, № 1, с. 61.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1968, с. 294.
14. Pasynkiewicz S., Dowbor K. J. Organometal. Chem., 1972, v. 43, № 1, p. 75.
15. Thiele K. H., Heinrich M., Brüser W., Schröder S. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1977, v. 432, № 1, p. 221.
16. Pietrzykowski A., Pasynkiewicz S., Wolinska A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 201, № 1, p. 89.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
1.XII.1981

УДК 541.64:539.2:547.458.82

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ОТЖИГА НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ТРИАЦЕТАЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Султанов Н. С.

Ранее нами было показано, что отжиг (пиролиз) в области 160—250° приводит к образованию четкого малоуглового рефлекса на рентгенограммах триацетата (ТАЦ), нитроацетата (НЦ) и диацетата (ДАЦ) целлюлозы [1, 2]. Появление и изменение малоугловых рефлексов при пиролизе гидратцеллюлозы обнаружено в работах [3, 4]. Уделяя особое внимание условию возникновения дискретного малоуглового рефлекса, в цитируемых работах [1—4] не было изучено изменение надмолекулярной организации в условиях продолжительного отжига (пиролиза).

Целью настоящей работы является температурно-временное исследование структуры ТАЦ.

Образцы для исследования готовили следующим образом. Промыщенную фототехническую пленку марки РМ-1 толщиной 0,3 мм одноосно ориентировали при температуре 110° на 75%, далее образцы подвергали пиролизу. Перед измерением образцы выдерживали в кипящей воде 0,5—1 ч с целью выявления четкого малоуглового рефлекса [1, 2].

Опыты были проведены при комнатной температуре на установках КРМ-1 и УРС-50И с использованием Си K_{α} -излучения, фильтрованного никелем.

На рис. 1 показано распределение интенсивности малоуглового рефлекса для образцов из ТАЦ, отожженных при различных температурах в течение 6 ч. Как видно, в области 180—250° изменение интенсивности рефлекса в максимуме I_m проходит через максимум. Большой период d в указанной области температур (d однозначно связан с угловым положением максимума рефлекса Φ_m) практически остается неизменным, за исключением $T=260^\circ$, при которой наблюдается его уменьшение.

На рис. 2 представлено изменение распределения интенсивности малоуглового рефлекса в зависимости от продолжительности пиролиза t при 240°. Видно, что при $t=0,5$ ч на рентгенограмме появляется четкий малоугловой рефлекс с периодом 220 Å, а с ростом времени пиролиза наблюдается уменьшение I_m и смещение положения максимума рефлекса в сторону больших углов. Аналогичные опыты были проведены и при других температурах. На рис. 3, а, б приведены характерные кривые температурно-временной зависимости d и I_m , откуда видно, что при $T \geq 240^\circ$ с ростом t наблюдается уменьшение I_m , а в области 200—230° зависимость $I_m=f(t)$ имеет экстремальный характер. Во всех областях исследованных температур с ростом t наблюдается падение d (рис. 3, б).

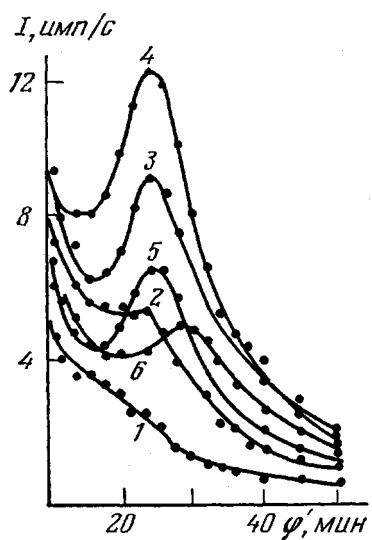


Рис. 1

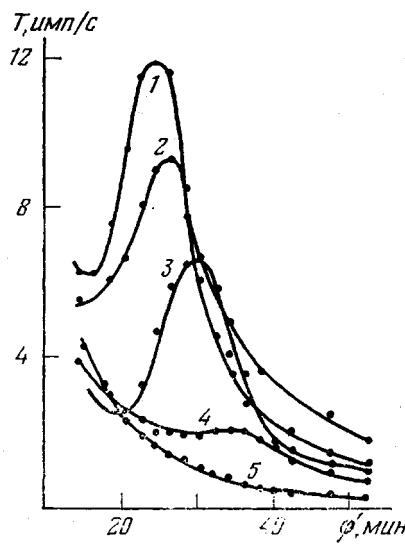


Рис. 2

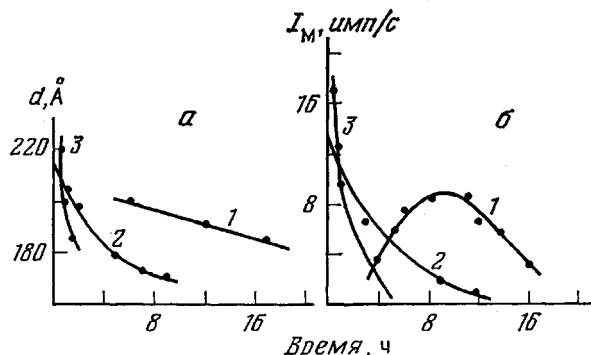


Рис. 3

Рис. 1. Влияние температуры отжига на распределение интенсивности малоуглового рефлекса при температурах 180 (1), 200 (2), 210 (3), 220 (4), 230 (5) и 240° (6)

Рис. 2. Зависимость распределения интенсивности малоуглового рефлекса при $T=240^{\circ}$ от продолжительности пиролиза в течение 0 (1), 1 (2), 3 (3), 9 (4) и 12 (5) ч

Рис. 3. Изменение d (а) и I_m (б) в зависимости от времени пиролиза при температурах 210 (1), 240 (2) и 260° (3)

На рис. 4 приведены зависимости интегральной интенсивности кристаллических рефлексов I_e (рис. 4, а) и поперечных размеров кристаллитов (рис. 4, б), вычисленных по рефлексу (110), от t при различных температурах. Как видно из рис. 4, а при 180° с ростом t I_e слабо растет. На зависимости $I_e=f(t)$ при $T=210^{\circ}$ (также при 220 и 230°) наблюдается максимум, а при 260° I_e в зависимости от t быстро падает. С ростом T положение максимума зависимости $I_e=f(t)$ смещается в сторону меньших t . Характер зависимости $I_e=f(t)$ определяется в основном протеканием одновременно двух встречных процессов: кристаллизации и дегидратации (деструкции). В области $160-180^{\circ}$ со временем пиролиза наблюдается слабая кристаллизация (медленный рост I_e), однако скорость деструкции полимерных цепочек в кристаллических участках еще незначительна, так как в интервале $t=0,5-40$ ч не наблюдается заметного падения I_e (рис. 4). При $T=210^{\circ}$ при значениях $t=0,5-8$ ч доминирующую роль в изменении I_e играет процесс кристаллизации, о чем свидетельствует восходящая ветвь зависимости $I_e=f(t)$, а при $t>8$ ч — процесс деструкции цепей, находя-

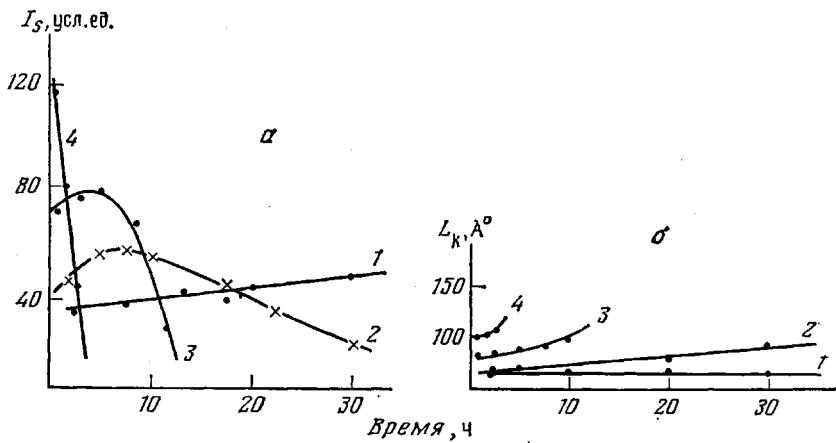


Рис. 4

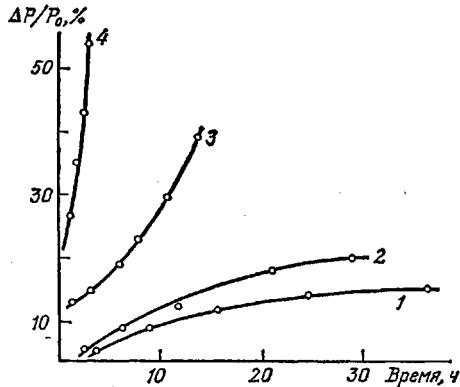


Рис. 5

щихся в кристаллических участках фибрилл. В области температур 260° и выше в изменении I_s основную роль играет процесс деструкции, который приводит к быстрому уменьшению I_s в зависимости от t . На рис. 4, б показана зависимость поперечных размеров кристаллитов, L_k от t при различных температурах. При $T=180^\circ$ L_k практически не зависит от t , в области $T=210-260^\circ$ наблюдается слабое возрастание L_k . При заданном t с ростом температуры L_k возрастает (рис. 4).

Теперь возвратимся к интерпретации данных, представленных на рис. 3. Согласно расчетным данным [5] величина I_m в первом приближении описывается выражением

$$I_m \approx L_k \sin^2 \pi \frac{h_k}{d} (\rho_k - \rho_a)^2,$$

где L_k , h_k — поперечные и продольные размеры кристаллитов, d — большой период, ρ_k , ρ_a — электронные плотности кристаллических и аморфных участков.

При всех температурах пиролиза значения L_k и h_k (h_k вычислен по методу [6] из малоугловых измерений) частично увеличиваются, а величина d уменьшается. Слабый рост L_k и уменьшение d с учетом частичного увеличения члена $\sin^2 \pi \frac{h_k}{d}$ не могут привести к сильному изменению I_m . Тогда следует предположить, что существенный вклад в изменение I_m вносит разность $\rho_k - \rho_a$. Возрастающая ветвь зависимости $I_m = f(t)$ при $T=210^\circ$,

Рис. 4. Зависимость I_s (а) и L_k (б) от времени пиролиза при температурах 180 (1), 210 (2), 240 (3) и 260° (4)

Рис. 5. Зависимость относительного изменения потери веса от времени пиролиза при температурах 180 (1), 210 (2), 240 (3) и 260° (4)

да следует предположить, что существенный вклад в изменение I_m вносит разность $\rho_k - \rho_a$. Возрастающая ветвь зависимости $I_m = f(t)$ при $T=210^\circ$,

согласно данным большеуглового рассеяния (рис. 4, кривая 2), связана с процессом кристаллизации. Здесь следует добавить, что кристаллизация сопровождается интенсивной деструкцией цепей, находящихся в аморфной части фибрилл. По-видимому, усовершенствование структуры кристаллитов и реакции деструкции цепей в аморфных участках с последующим удалением продуктов деструкции при выдерживании образца в кипящей воде создает главное условие для проявления и последующего усиления малоуглового рефлекса при времени пиролиза 0,5–8 ч (рис. 3, a). При $t > 8$ ч (нисходящая часть зависимости $I_m = f(t)$) деструкция уже охватывает и цепи, находящиеся в кристаллических участках фибрилл (рис. 3, a и 4, a). Сильное падение I_m с ростом t пиролиза при $T = 260^\circ$ связано с заметной скоростью деструкции цепей в кристаллитах (ср. рис. 3, a и 4, a). Разрыхление кристаллитов из-за большого количества накопившихся дефектов в их объеме приводит к уменьшению разности $\rho_k - \rho_a$ и тем самым к уменьшению величины I_m .

На рис. 5 представлено изменение относительного веса образца $\Delta P/P_0$ со временем пиролиза при различных T . $\Delta P = P_0 - P$, где P_0 — вес исходного образца, P — вес образца, подвергнутого пиролизу, выдержанного в кипящей воде 0,5 ч и высущенного при комнатной температуре до постоянного веса. Как видно, с ростом t отношение $\Delta P/P_0$ для всех исследованных температур растет, причем чем выше T , тем больше скорость возрастания отношения $\Delta P/P_0$. При 180° максимальное изменение $\Delta P/P_0$ составляет 12–15% и на распределении малоугловых рефлексов при этой температуре наблюдается едва заметное плато (рис. 1), которое со временем пиролиза меняется слабо. По-видимому, выход продуктов деструкции из аморфных участков пока еще не создает условия для появления четкого малоуглового рефлекса: разница между ρ_k и ρ_a еще мала. Необходимая разность этих величин создается при более высоких температурах (210 – 260°). Для выявления малоугловых рефлексов необходим не только выход продуктов деструкции из аморфных участков, но и достаточно развитая кристаллитная структура. В частности, при $T = 180^\circ$ $t = 20$ ч и $T = 240^\circ$ $t = 0,5$ ч значение отношения $\Delta P/P_0$ составляет 15%, однако малоугловой рефлекс четко проявляется во втором случае (ср. рис. 3, a и рис. 5).

Таким образом, из временной зависимости I_s (рис. 4, a), I_m (рис. 3) и отношения $\Delta P/P_0$ следует, что кристаллизация, а также декристаллизация сопровождается выходом летучих продуктов: если продукты деструкции в основном удаляются из аморфных участков, то величина I_m растет (входящая часть кривой 1 на рис. 3, a). В случае, когда в отношение $\Delta P/P_0$ вносят заметный вклад продукты, выходящие из кристаллических участков, то наблюдается падение I_m и уменьшение d (рис. 3, нисходящая часть кривой 1, кривые 2, 3).

На основе проведенного анализа можно предположить, что экстремальный характер зависимости $I_m = f(T)$ (рис. 1) при $t = 6$ ч в соответствии с данными рис. 4 и рис. 5 связан с глубиной и скоростью протекания реакции деструкции полимерных цепочек, составляющих фибриллы.

Температурно-временная зависимость I_m , I_s и d нами изучена и для пленок из ПВС, приготовленных из 20%-ного раствора и ориентированных на 350% при 110° . Зависимости I_m и I_s от t оказались аналогичными зависимостям для ТАЦ, представленным на рис. 1. Однако, в отличие от ТАЦ, значение d для ПВС практически не претерпевает изменений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Султанов Н., Кузнецова А. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2580.
2. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Султанов Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 8, с. 626.
3. Добровольская И. П., Слуцкер Л. И., Утевский Л. Е., Черейский З. Ю. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1555.
4. Добровольская И. П., Слуцкер Л. И., Утевский Л. Е., Черейский З. Ю. Матер. I Всес. конф. по химии и физике целлюлозы. Рига: Эзнатне, 1975, с. 55.

5. Ястребинский А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, Душанбе: ТГУ, 1965.
6. Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1964, т. 6, № 9, с. 2083.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
6.XII.1981

УДК 541.64:546.21:547.39

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА АКТИВНОСТЬ
ПОРФИРИКОБАЛЬТАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ
НА МОНОМЕР ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

*Плисс Е. М., Мачтун В. А., Смирнов Б. Р.,
Могилевич М. М., Ржевская Н. Н., Миронычев В. Е.*

Обнаруженное ранее явление катализа передачи цепи на мономер кобальтовыми комплексами порфиринов в процессах радикальной полимеризации метакриловых мономеров открывает новые пути в технологии получения полимеров и олигомеров заданной ММ [1]. В этой связи важной научной и практической задачей является нахождение оптимальных условий применения катализаторов. До настоящего времени катализитический эффект изучали при полимеризации в анаэробных условиях, в то время как промышленное использование регуляторов ММ нередко ведется в присутствии воздуха или в среде инертного газа с примесью кислорода. Поэтому значительный интерес представляет исследование влияния кислорода на каталитическую активность порфирикобалльтатов.

Исследовали изученную ранее [1, 2] систему: метилметакрилат (ММА) – кобальтовый комплекс тетраметилового эфира гематопорфирина IX (СоП) с ДАК в качестве инициатора. Для изучения влияния кислорода на каталитическую активность СоП были выполнены две серии экспериментов. В первой серии MMA с ДАК окисляли в присутствии СоП при 333 К, регистрируя глубину окисления на манометрической установке с автоматической регулировкой давления. В отдельных опытах регистрировали также изменение спектра поглощения СоП в видимой области и спектра ЯМР-Н. Электронные спектры поглощения записывали на регистрирующем спектрофотометре «Hitachi 323», ЯМР-Н-спектры – на спектрометре «Tesla BS 487-C» с рабочей частотой 80 МГц.

Субстрат с известной глубиной окисления помещали в ампулы, растворенный кислород удаляли продувкой аргоном, ампулы отпаявали и при 333 К проводили полимеризацию. Скорость полимеризации регистрировали на автоматическом микрокалориметре ДАК-1-4.

Во второй серии инициированное окисление MMA проводили без добавки СоП. После достижения заданной глубины окисления в субстрат дозировали катализатор и проводили полимеризацию по описанной выше процедуре. Реагенты (ММА, СоП, ДАК) очищали по методикам работ [1, 2].

Изменение каталитической активности СоП оценивали по скорости полимеризации на стадии гель-эффекта [2]. Известно, что СоП не влияет на начальную скорость полимеризации, но существенно снижает автоускорение полимеризации (гель-эффект). Снижение скорости на этой стадии не связано со специфическим действием СоП и обусловлено лишь уменьшением ММ полимера в его присутствии [1–3]. Специальными опытами было показано, что окисление MMA до невысоких глубин практически не оказывается на скорости последующей полимеризации без СоП. Поэтому сравнение скорости полимеризации на стадии гель-эффекта для окисленных и неокисленных образцов с одинаковым содержанием СоП позволяет качественно оценить изменение каталитической активности СоП.

На рис. 1 показано влияние предварительного окисления MMA в присутствии СоП на кинетику последующей полимеризации. Можно видеть, что по мере увеличения глубины предварительного окисления торможение полимеризации на стадии гель-эффекта уменьшается. При глубине окисления 0,3% кинетические кривые полимеризации с добавкой СоП и