

Очевидно, что энергетика процесса I оказывает существенное влияние на термодинамику образования активированного комплекса II.

В ИК-спектрах продуктов реакции обнаружены полосы валентных колебаний карбонила и гидроксила свободной карбоксильной группы (1700–1710 и 3300–3500 см⁻¹ соответственно), а также полосы 1680 (Амид-I) и 1620 см⁻¹ (Амид-II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Rätzsch M., Phien V. Faserforsch. und Textiltech. Z. Polymerenforsch., 1975, B. 26, № 4, S. 165.
2. Rätzsch M., Phien V. Faserforsch. und Textiltechn. Polymerenforsch., 1976, B. 27, № 7, S. 353.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
4. Практикум по физической химии / Под ред. Горбачева С. В. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. школа, 1974, с. 322.
5. Платов Н. А., Шибаев В. Л. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 304.
6. Бурштейн Л. Л., Шибаев В. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 24, № 1, с. 3.
7. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978, с. 367.
8. Калниныш Н. К., Беленький Б. Г., Новожилова И. В., Кудрявцев В. В., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1971, т. 200, № 4, с. 850.

Симферопольский государственный
университет им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию
29.XI.1982

УДК 541.64:547.458.2

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИКАЦИИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДИБУТИЛФТАЛАТОМ НА ЕЕ СТРУКТУРУ

Урьяш В.Ф., Мочалов А.Н.

В данной работе электронно-микроскопическим методом изучена структура смесей нитроцеллюлозы (НЦ) с дибутилфталатом (ДБФ), содержащих от 0 до 93 вес. % жидкого компонента.

Образец хлопковой НЦ, размолотой в роторно-конической мельнице, содержал 11,9 вес. % азота; $M_w = 7,3 \cdot 10^4$. Перед опытами НЦ сушили при 340 К и давлении 0,6 Па до постоянной массы. ДБФ квалификации ч. дополнительно очищали по методике, описанной в работах [1, 2], фракционировали на колонке при давлении 1,33 кПа и отбирали фракцию, кипевшую при 471,3 К. При 293 К эта фракция ДБФ имела плотность 1047 кг/м³, n_D 1,5019, что находится в хорошем соответствии с литературными [1, 2].

Пластифицированные смеси готовили по методике, описанной в работе [3]. Структуру смесей и чистой НЦ исследовали в оптическом и электронном микроскопах. С поверхности волокон НЦ снимали одно- и двухступенчатые реплики, как рекомендовано в работах [4, 5]. При этом для получения двухступенчатых реплик волокна НЦ слегка вдавливали в разогретую до 370 К пленку ПС. После охлаждения до комнатной температуры НЦ растворяли в ацетоне, а на поверхность полученного отпечатка насыпали угольно-платиновую реплику. Для отделения реплики ПС пленку растворяли в смеси бензола с четыреххлористым углеродом. Одноступенчатую реплику получали насыпанием угольно-платиновой пленки на поверхность волокон НЦ, закрепленных в пленке ПС. Угол оттенения платиной составлял 45°. Реплику помещали на медную опорную сетку, покрытую для лучшей адгезии тонкой угольной пленкой — подложкой. Реплики, полученные описанными способами, дали в электронном микроскопе одинаковую картину.

Для исследования структуры пластифицированной НЦ наносили угольно-платиновую реплику на поверхность хрупкого скотча предварительно замороженных в жидком азоте образцов. Для смесей, содержащих до 60 вес. % ДБФ, реплики на поверх-

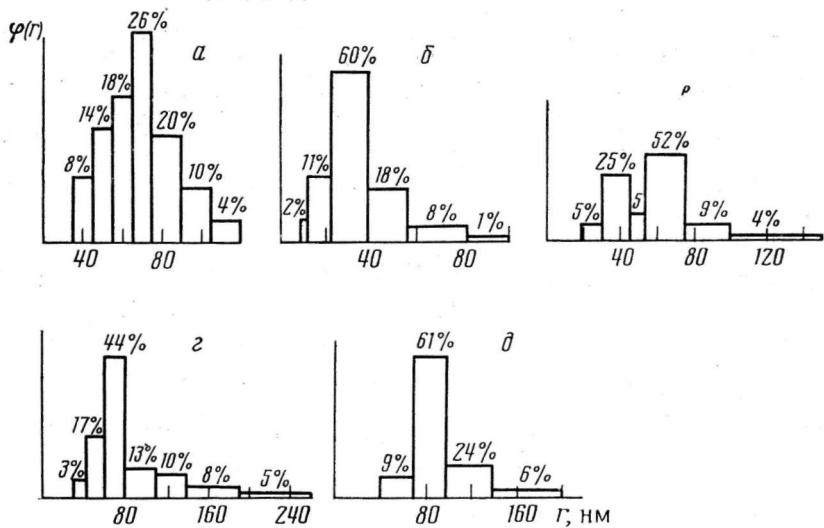


Рис. 1. Функции распределения числа структурных образований по их размерам для образцов системы НЦ – ДБФ, содержащих 0 (а), 33 (б), 44 (в), 56 (г) и 62 вес.% пластификатора (д)

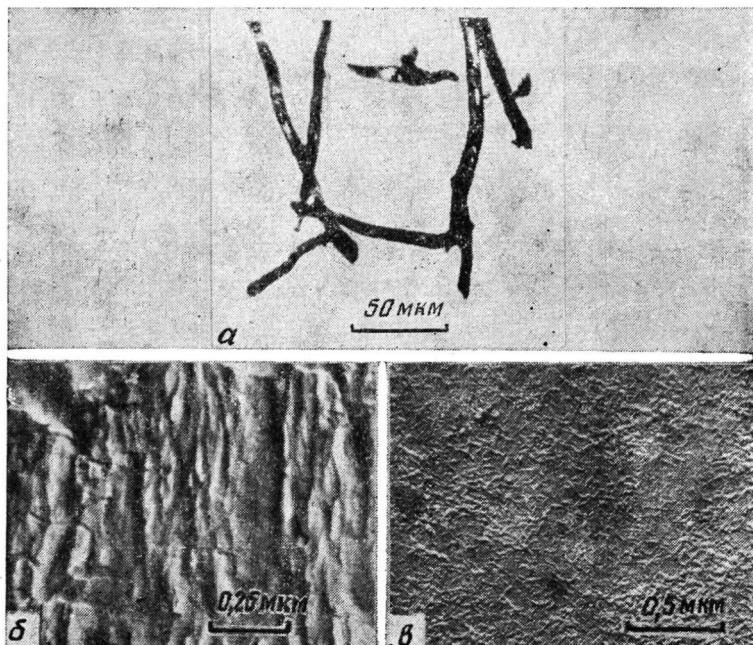


Рис. 2. Микрофотографии образца чистой НЦ в различном масштабе

ность скола напыляли при комнатной температуре. Реплики от образца, содержащего 93 вес.% пластификатора, получали при 120 К (ниже температуры стеклования смеси). При этом избыток ДБФ, содержавшийся в образце, как и его насыщенный раствор в НЦ, находились в стеклообразном состоянии [6, 7]. Угол оттенения платиновой составлял 30°. В целях предотвращения конденсации влаги на поверхность образца операции скалывания и напыления реплик проводили в вакууме, непосредственно в напылительной установке ВУП-4.

Для определения наиболее вероятных размеров структурных образований в системе НЦ – ДБФ провели статистическую обработку результатов [8]. Для каждого из изученных образцов определили размеры ~500 частиц, видимых на микрофотографиях.

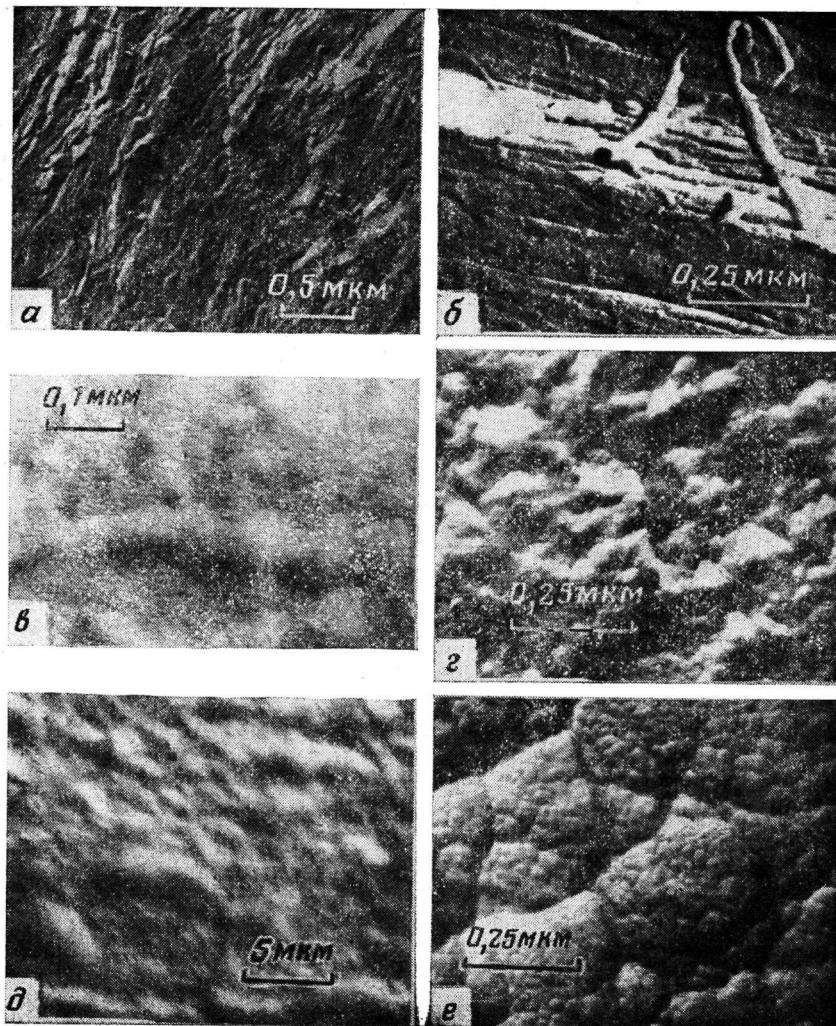


Рис. 3. Микрофотографии образцов системы НЦ – ДБФ, содержащих 33 (а), 44 (б, в), 56 (г), 62 (д) и 93 вес.% пластификатора (е)

фиях, снятых с разных участков реплик при нескольких увеличениях. В результате получили функции распределения числа частиц по размерам, представленные в виде гистограмм на рис. 1.

Как показали исследования, выполненные с помощью оптического микроскопа, волокна исходной НЦ имеют диаметр $(1-3) \cdot 10^{-5}$ м и длину $(3-8) \cdot 10^{-4}$ м (рис. 2, а). Структура волокон фибриллярная (рис. 2, б). Диаметр большинства микрофибрилл составляет ~ 70 нм (рис. 1, а). Кроме микрофибрилл наблюдали наличие небольшого количества палочкообразных частиц диаметром 8–12 нм, длиной до 150 нм (рис. 2, в), которые образовались, вероятно, в результате размола НЦ.

При введении в систему до 40 вес.% ДБФ фибриллярная структура НЦ в целом сохраняется, однако она претерпевает некоторые изменения (рис. 3). Как видно из гистограммы образца, содержавшего 33 вес.% ДБФ (рис. 1, б), диаметр большинства его микрофибрилл 20–40 нм, т. е. они в 1,5–3 раза тоньше, чем в непластифицированной НЦ. При увеличении концентрации пластификатора до 44 вес.% (рис. 1, в) доля микрофибрилл диаметром 20–40 нм уменьшается до 25%, и резко возрастает (до 52%) число частиц диаметром 70 нм, т. е. происходит набухание микрофибрилл.

При введении ДБФ в систему он сольватирует нитро- и гидроксильные группы НЦ, что приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия в полимере. Сольватированные макромолекулы приобретают большую подвижность (гибкость), и температура стеклования НЦ понижается [6]. При этом трещина, зарождающаяся в пластифицированном образце в результате скальвания, распространяется по границам более тонких микрофибрилл, из которых, по-видимому, построены фибриллы исходной НЦ. Вероятно, эти более тонкие микрофибриллы наблюдаются на микрофотографиях образца с 33 вес.% пластификатора. С другой стороны, введение в систему объемных молекул ДБФ должно приводить к увеличению размеров структурных образований полимера, что и происходит в случае смеси, содержащей 44 вес.% жидкого компонента.

На микрофотографии образца с 44 вес.% ДБФ, полученной при большом увеличении (рис. 3, в), видно, что микрофибриллы НЦ набухают неравномерно. В одни участки микрофибрилл проникает больше пластификатора, и они набухают сильнее, а в другие — меньше. Это соответствует существующим представлениям о неоднородной структуре НЦ [9, 10]. При содержании в системе 50 вес.% пластификатора структура пластифицированных образцов становится полностью глобулярной (рис. 3, г). Большинство частиц имеет размер 70–80 нм (рис. 1, г). Возрастание концентрации ДБФ до 62 вес.% (рис. 3, д) приводит к увеличению размеров глобул до 70–100 нм (рис. 1, д). При этом происходит размытие границ между глобулами, они сливаются друг с другом и рельеф слаживается. Проведенные в работе [11] рентгенографические исследования системы НЦ — ДБФ также показали, что при введении до 40 вес.% ДБФ происходит разрушение упорядоченной структуры исходной НЦ. Дальнейшее повышение содержания ДБФ приводит к образованию новой упорядоченной структуры студнеобразных смесей.

Ранее нами [6] калориметрическим методом установлено, что в НЦ с 11,9 вес.% азота растворяется 77 вес.% ДБФ. Поэтому смеси, содержащие большие количества пластификатора, чем может раствориться в НЦ, представляют собой двухфазные студнеобразные системы. Была изучена структура двухфазного студня, содержавшего 93 вес.% ДБФ. Из рис. 3, е видно, что в стеклообразном состоянии проявляется четкая глобулярная структура студня. Глобулы, по-видимому, состоят из макропептид НЦ, сольватированных молекулами ДБФ. Так как избыток пластификатора в условиях препарирования находился в стеклообразном состоянии, как и насыщенный раствор его в НЦ, он на микрофотографиях в явной форме не проявился.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайсбергер А., Проккауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 162, 382.
2. Тиниус К. Пластификаторы. М.-Л.: Химия, 1964, с. 734.
3. Рабинович И. Б., Зарудаева С. С., Мочалов А. Н., Лукьянова Н. В., Пегова Е. Б., Хлюстова Т. Б., Урьяш В. Ф. Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1974, вып. 1, с. 118.
4. Усманов Х. У., Никонович Г. В. Электронная микроскопия целлюлозы. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1962, с. 22.
5. Каткевич Ю. Ю. В кн.: Методы исследования целлюлозы. Рига: Зинатне, 1981, с. 19.
6. Мочалов А. Н., Хлюстова Т. Б., Урьяш В. Ф., Новоселова Н. В. В кн.: Тез. докл. VIII Всес. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново: Ивановск. хим.-технол. ин-т, 1979, ч. 1, с. 112.
7. Мартыненко Л. Я. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1971, с. 98.
8. Багунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. 6-е изд. испр. Л.: Химия, 1971, с. 622.
9. Dolmetsch H., Dolmetsch H. Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 1962, B. 185, N 2, S. 106.

10. Никонович Г. В. В кн.: Методы исследования целлюлозы. Рига: Зинатне, 1981, с. 7.
11. Головин В. А., Лотменцев Ю. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1310.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
10.XII.1982

УДК 541.64:536.4

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИДИМЕТАКРИЛАТОВ

Ломакин С. М., Асеева Р. М., Заиков Г. Е.

Ранее нами была изучена низкотемпературная деструкция сетчатых полидиметакрилатов ($T < 300^\circ$) [1, 2].

Было показано, что в этих условиях происходит деполимеризация сетчатого полимера. Процесс последовательно протекает через стадию образования участков разветвленного линейного полимера, деполимеризация которых ведет к образованию соответствующего мономера.

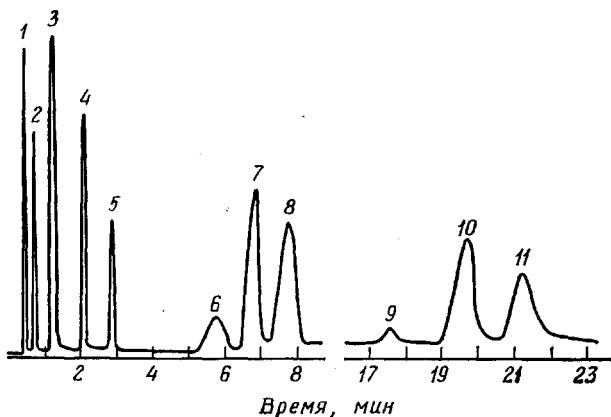


Рис. 1. Хроматограмма низкомолекулярных продуктов пиролиза ПМЭ при 600° в режиме программированного подъема температуры колонки с 25 до 200°: 1 – CO, 2 – CH₄, 3 – CO₂, 4 – C₂H₄, 5 – C₂H₆, 6 – H₂O, 7 – C₃H₄, 8 – C₃H₆, 9 – C₅H₈O₂, 10 – C₆H₁₀O₂, 11 – C₆H₈O₂

В рассмотренной схеме равновесной реакции деполимеризация=полимеризация константы равновесия, а также термодинамические параметры полимеризации исходных диметакриловых эфиров по двум реакционно-способным группам были приняты неравными. Анализ экспериментальных результатов подтвердил это предположение [2].

Цель работы – изучение закономерностей термодеструкции сетчатых полимеров, полученных на основе диметакриловых эфиров *n*-алкиленгликолей (ДАГ), в интервале 300–800°.

Исследовали сетчатые полимеры диметакрилового эфира этиленгликоля (ПМЭ) и 1,10-декандиола (ПМД), а также ПММА марки ЛСОН с $M_w = 140\,000$.

Образцы сетчатых полимеров получены радикальной полимеризацией ДАГ, характеристика которых и условия полимеризации приведены в работе [1].