

Таким образом, в ходе этерификации целлюлозы смесями азотной и серной кислот образуются композиционно неоднородные образцы, представляющие собой смесь низкозамещенной целлюлозы и азотнокислого эфира. С увеличением времени реакции доля прореагировавшего продукта увеличивается, достигая в итоге 100%. На начальной стадии этерификации на мономерный состав АКЭЦ влияют процессы диффузии кислотной смеси внутрь волокна. В дальнейшем формируется мономерный состав, соответствующий модели равноступенности для замещающего агента всех реакционных центров целлюлозы. На реакционные способности гидроксильных групп, а, следовательно, и на мономерный состав АКЭЦ существенно влияет содержание в кислотной смеси воды и в меньшей степени, происхождение целлюлозы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Азанчеев Н. М., Сергеев Е. Н., Сопин В. Ф., Коваленко В. И., Белова Е. М., Марченко Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1001.
2. Сергеев Е. Н., Азанчеев Н. М., Сопин В. Ф., Белова Е. М., Марченко Г. Н. // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Т. 2. Алма-Ата, 1986. С. 153.
3. Akira I., Atsushi I., Junzo N. // J. Soc. Fiber. Sci. and Technol. Japan. 1984. V. 40. № 12. P. 66.
4. Липина Э. Т., Тэязар Р. Э., Жбанков Р. Г., Пупко О. А., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 5. С. 1159.
5. Базарнова Н. Г., Галочкин А. И. // Химия древесины. 1985. № 2. С. 34.

Поступила в редакцию  
18.V 1987

УДК 541.64:539.3

### ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Коршак В. В., Козырева Н. М., Слонимский Г. Л.,  
Аскадский А. А., Казанцева В. В., Прудсков Б. М.

В последнее время возникла необходимость в создании полимерных материалов, которые наряду с удовлетворительными пленкообразующими способностями содержали бы в своей структуре переходные металлы шестой группы: хром, молибден. Такие материалы могут быть получены путем химической модификации полимеров, содержащих двойные связи в цепи. В подобных соединениях полимеры с двойными связями в цепи выступают в качестве лигандов в  $\pi$ -комплексе с центральным атомом переходного металла.

Высокомолекулярными соединениями, содержащими двойные связи в цепи, могут служить термоэластопласты [1, 2]. Это в основном блок-сополимеры линейного или разветвленного строения, в структуре которых комбинируются эластичные и жесткие блоки.

В настоящей работе в качестве исходной матрицы использовали блок-сополимер ПС с ПБ ДСТ-30, в котором ПБ блок с  $M=3 \cdot 10^4$  окружен двумя ПС-блоками с  $M=10^4$ . Были синтезированы полимеры, содержащие переходные металлы шестой группы: хром, молибден. Синтез проводили в среде бензола при нагревании, добавляя в качестве катализатора ацетонитрил. ДСТ-30 промышленного изготовления предварительно очищали переосаждением. В качестве металлодержащих исходных веществ использовали гексакарбонил хрома и гексакарбонил молибдена, которые очищали возгонкой в вакууме. Реакция образования металлодержащего полимера протекает через образование промежуточного  $\pi$ -донорного комплекса из

гексакарбонила металла и ацетонитрила. Этот высокореакционноспособный комплекс далее участвует в реакции перелигандирования с ДСТ-30. Были получены образцы хромосодержащих блок-сополимеров и молибденосодержащих блок-сополимеров с различным содержанием металлов.

На рис. 1, а представлены зависимости условного напряжения  $\sigma$  от деформации  $\epsilon$  исходного ДСТ-30 и хромосодержащих полимеров с различным процентным содержанием Cr, а на рис. 1, б аналогичные данные для молибденосодержащих полимеров с различным процентным содержанием Mo. В таблице приведены физико-механические характеристики исследуемых металлосодержащих полимеров.

ДСТ-30 имеет двухфазную структуру [2], в которой жесткие ПС-блоки ассоциированы в домены. Эти домены диспергированы в непрерывной ПБ-

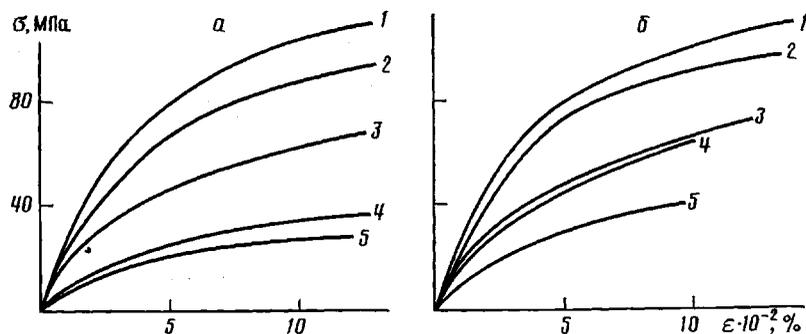


Рис. 1. Диаграмма условное напряжение – деформация для хром- (а) и молибденосодержащих блок-сополимеров (б). [Cr]=0 (1); 1,5 (2); 3,2 (3); 5,3 (4) и 8,7 вес. % (5); [Mo]=0 (1); 3,5 (2); 7,4 (3); 9,6 (4), и 16,2 вес. % (5)

матрице и в стеклообразном состоянии выполняют роль наполнителя, который химически связан с ПБ-эластичными блоками. При образовании металлосодержащего полимера элементарные звенья блок-сополимера, содержащие карбонил хрома или карбонил молибдена, находятся как в эластичной фазе, образуя л-комплексы с двойными связями ПБ-блока, так и в ПС-блоках, ассоциированных в домены, образуя л-ареновые комплексы.

При растяжении неупорядоченной матрицы ДСТ-30 наблюдается упорядочение структуры, поскольку сферические домены концентрируются в отдельных областях [2]. Образуется регулярная трехмерная решетка. Это микрофазовое расслоение приводит к возрастанию прочности блок-сополимера ДСТ-30 при растяжении.

Физико-механические характеристики металлосодержащих блок-сополимеров ДСТ-30

Содержание металла, вес. %		$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p \cdot 10^{-2}$ , %
Cr	Mo		
—	—	110	14,0
1,5	—	93	13,5
3,2	—	69	13,0
5,3	—	36	13,0
8,7	—	29	12,0
—	3,5	97	13,0
—	7,4	73	12,5
—	9,6	66	10,0
—	16,2	42	9,8

При растяжении образцов хром- и молибденсодержащих полимеров по мере увеличения содержания Cr и Mo наблюдается снижение значений предела прочности  $\sigma_p$  при незначительном изменении максимальной относительной деформации  $\epsilon_p$ . Это может быть связано с затруднением или даже прекращением микрофазового расслоения, поскольку в полученных образцах металлосодержащего разноразмерного полимера возможно образование координационных связей между  $\pi$ -ареновыми и  $\pi$ -олефиновыми комплексами, образованными карбонилем хрома или карбонилем молиб-

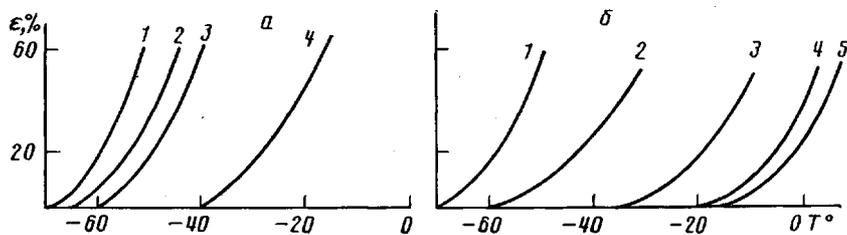


Рис. 2

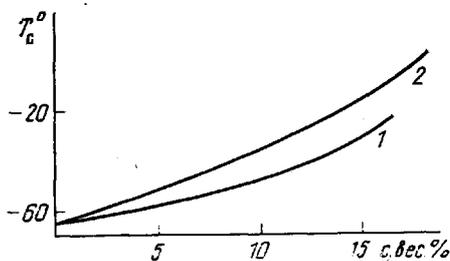


Рис. 3

Рис. 2. Термомеханические кривые хром- (а) и молибденсодержащих блок-сополимеров (б). [Cr]=0 (1); 4,3 (2); 9,4 (3) и 16,5 вес.% (4); [Mo]=0 (1); 6,2 (2); 12 (3); 19,4 (4) и 21,2 вес.% (5)

Рис. 3. Зависимость  $T_g$  металлосодержащих блок-сополимеров ДСТ-30 от содержания с Cr (1) и Mo (2) в полимере

дена, что приводит к ограничению подвижности макромолекул и разупорядочению надмолекулярной структуры. Это в свою очередь должно влиять на  $T_g$ .

В связи с указанным были измерены термомеханические кривые пленочных образцов, полученных методом медленного испарения растворителя из раствора полимера, с последующим вакуумированием образцов. Как видно из рис. 2 при увеличении содержания переходного металла в полимере действительно наблюдается рост  $T_g$  полимеров. На рис. 3 представлена зависимость  $T_g$  от содержания металла в блок-сополимере.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей Я., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
2. Термопласты/Под ред. Моисеева В. В. М., 1985. 184 с.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
19.V 1987