

3. Тараторин Б. И., Алексеева Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 11. С. 2569.
 4. Фрохт М. М. Фотоупругость. Т. 1. М.; Л., 1948. С. 486.
 5. Зуев Б. М., Степанов С. Г., Каргов А. А. // Исследования по теории пластин и оболочек. Вып. 4. Казань, 1966. С. 550.
 6. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 248.
 7. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев, 1974. С. 207.
 8. Пиментал Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., 1964. С. 462.
 9. Иогансен А. В. // Водородная связь. М., 1981. С. 132.
 10. Joesten M. D., Schaad L. J. Hydrogen Bonding. N. Y., 1974. P. 349, 322.
 11. Чернова А. В., Шагидуллин Р. Р., Трутнева Е. П. М., 1981. 12 с.-Деп. в ВИНИТИ 12.05.1981, № 2192.
 12. Тичи М. Успехи органической химии. Т. 5. М., 1968. С. 169.
 13. Кучер Р. В., Ткачук Т. В., Мошинский Л. Я., Евтушенко Г. Т. // Укр. хим. журн. 1977. Т. 43. № 5. С. 525.
 14. Зуев Б. М., Чистяков Е. В., Филиппова А. П., Архиреев О. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2223.

**Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова Казанского филиала АН СССР**

Поступила в редакцию
17.11.88

УДК 541(24+64) : 547.458.81

**С. Ф. Бартошевич, Е. Н. Быкова, В. А. Молотков,
С. И. Кленин**

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ НА СТРУКТУРУ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ И ПОЛИАКРИЛАМИДА

Методами скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии исследовали влияние ММ основной цепи (гидроксизтилцеллюлозы) на структуру получающихся сополимеров (гидроксизтилцеллюлоза – полиакриламид). При увеличении ММ гидроксизтилцеллюлозы на порядок количество боковых цепей в сополимере при выбранных условиях реакции прививочной полимеризации возрастает незначительно. Это объясняется деструкцией основы при сополимеризации.

При воздействии на целлюлозу различных катализитических систем, обычно используемых в реакциях прививки, одновременно происходит как инициирование роста боковой цепи, так и деструкция целлюлозной основы [1]. Кинетика этих процессов, их взаимное влияние, по-видимому, и определяют в конечном итоге структуру привитого полимера.

В плане изучения механизма прививочной полимеризации весьма перспективным представляется исследование зависимости структуры образующихся сополимеров от ММ целлюлозной основы. Можно предположить, что при неизменности всех параметров реакции прививки рост ММ основной цепи приведет к пропорциональному увеличению количества боковых цепей в сополимере.

В настоящей работе исследовали молекулярные характеристики четырех привитых сополимеров гидроксиэтилцеллюзова (ГЭЦ) — полиакриламид (ПАА).

Привитые полимеры синтезировали по методике, аналогичной использованной в работе [2], с применением солей Co(III) как инициатора. Условия реакции: температура 0°, концентрации акриламида (30 г/дл), ГЭЦ (0,05 г/дл), катализатора Co^{3+} (0,3 ммол/л) оставались неизменными, изменялась лишь ММ ГЭЦ (от $8 \cdot 10^4$ до $6,5 \cdot 10^5$).

Таблица I

Молекулярные параметры привитых полимеров и составляющих их компонентов

Образец	Растворитель	$[\eta]$, дЛ/г	$D_0 \cdot 10^8$, см ² /с	$S_0 \cdot 10^{18}$, с ⁻¹	$\frac{K_S}{[\eta]}$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$M_{S\eta} \cdot 10^{-6}$	$M_{D\eta} \cdot 10^{-6}$	\bar{n}
ГЭЦ-1	H ₂ O	1,4	22,6	2,15	1,0	0,08	0,07	0,085	
ПАА-1 (ГЭЦ — ПАА)	10% NaCl	9,8	2,9	7,7	0,74	2,8	3,3	2,1	
	10% NaCl	11,3	2,2	10,5	1,0	5,1	5,6	4,2	1,8
ГЭЦ-2	H ₂ O	6,9	8,9	2,75	0,5	0,25	0,24	0,3	
ПАА-2 (ГЭЦ — ПАА)-2	10% NaCl	10,2	3,0	6,7	0,6	2,4	2,7	1,8	
	10% NaCl	14,4	2,0	10,0	0,9	5,3	5,9	4,4	2,2
ГЭЦ-3	H ₂ O	8,5	7,4	4,2	0,9	0,45	0,48	0,4	
ПАА-3 (ГЭЦ — ПАА)-3	10% NaCl	12,4	2,4	8,0	0,65	3,5	3,9	2,9	
	10% NaCl	14,5	1,45	15,4	2,2	11,3	11,3	11,3	3,2
ГЭЦ-4	H ₂ O	12,2	6,4	4,65	0,9	0,65	0,69	0,57	
ПАА-4 (ГЭЦ — ПАА)-4	10% NaCl	8,0	3,2	5,8	0,5	1,9	1,9	1,9	
	10% NaCl	13,5	1,75	11,8	2,1	7,2	7,3	6,9	3,8

Для определения ММ и других молекулярных параметров привитых полимеров и составляющих их компонентов использовали седиментационно-диффузионный и вискозиметрический методы анализа. Седиментацию исследовали на ультрацентрифуге МОМ 3170 (Венгрия), поступательную диффузию — на поляризационном диффузометре Цветкова, обработку экспериментальных данных проводили по стандартным методикам [3]. Характеристическую вязкость $[\eta]$ образцов измеряли на вискозиметре Оствальда при 20° со временем истечения H₂O ($110,0 \pm 0,2$) с.

Боковые цепи выделяли путем кислотного гидролиза целлюлозной части сополимера [2]. ММ рассчитывали не только по формуле Сведберга, но и используя гидродинамический инвариант $A_0 = 3,8 \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/2} для ГЭЦ и $3,2 \cdot 10^{-10}$ эрг·К⁻¹·моль^{-1/2} для ПАА [4], т. е.

$$M_{SD} = RTS_0(1 - \bar{v}\rho_0)^{-1} D_0^{-1}$$

$$M_{S\eta} = \eta_0 \sqrt[3]{[\eta]} R S_0 (1 - \bar{v}\rho_0)^{-1} A_0^{-1}$$

$$M_{D\eta}^{\frac{1}{2}} = A_0 T (\eta_0 \sqrt[3]{[\eta]} D_0)^{-1},$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, S_0 — константа седиментации, D_0 — коэффициент диффузии, R — универсальная газовая постоянная, \bar{v} — удельный парциальный объем ($\bar{v}_{PA} = 0,72$ см³/г, $\bar{v}_{GZ} = 0,70$ см³/г), η_0 , ρ_0 — соответственно вязкость и плотность растворителя, T — абсолютная температура.

Сравнение M_{SD} , $M_{S\eta}$, $M_{D\eta}$, полученных при использовании различных комбинаций экспериментальных данных (S_0 , D_0 , $[\eta]$, (табл. 1)) подтверждает выводы работ [1, 5] о достаточно узком ММР привитых полимеров и их боковых цепей. Среднее количество боковых цепей \bar{n} из-за малого вклада ММ основы M_0 фактически определяется отношением M_c/M_b , где M_c и M_b — ММ привитого полимера и боковой цепи соответственно.

Основываясь на том, что деструкция основной цепи, протекающая в процессе привитой полимеризации, сильно влияет на структуру получающихся сополимеров, вначале необходимо выяснить, каким образом разрушается ГЭЦ при взаимодействии с солями Co(III). Для этого провели реакцию прививки «без мономера», сохранив концентрации остальных компонентов реакционной смеси такими же, как при сополимеризации. Условия проведения реакции, а также молекулярные параметры исходных образцов ГЭЦ и фрагментов, полученных после обработки солями Co(III), представлены в табл. 2. Из анализа экспериментальных данных следует, что на степень деструкции ГЭЦ сильное влияние оказывают длительность реакции, температура и его ММ.

Прежде всего обратим внимание на то, что разрушение ГЭЦ в основном происходит в первые 15 мин, о чем можно судить по резкому умень-

Таблица 2

Молекулярные параметры ГЭЦ исходной и после обработки солями Co(III)

Образец	Время реакции, мин	T°	[η], дл/г	D ₀ ·10 ⁶ , см ² /с	S ₀ ·10 ¹⁸ , с ⁻¹	K _S [η]	M _{SD} ·10 ⁻³	M _{SD} ·10 ⁻³	M _{Dη} ·10 ⁻³
ГЭЦ-1			1,4	22,6	2,15	1,0	80	70	85
ГЭЦ-1а	120	12	0,63	31,0	1,9	7,3	50	40	80
ГЭЦ-1б	120	0	1,1	29,0	2,9	7,5	80	90	50
ГЭЦ-2	—	—	6,9	8,9	2,75	0,5	250	240	300
ГЭЦ-3	—	—	8,5	7,4	4,2	0,9	450	490	400
ГЭЦ-3а	120	12	1,5	—	1,5	0	—	40	—
ГЭЦ-4	—	—	12,2	6,4	4,65	0,9	650	690	570
ГЭЦ-4а	120	20	3,0	16,0	1,3	0,2	65	50	120
ГЭЦ-4б	120	0	5,0	12,4	3,6	1,6	235	290	155
ГЭЦ-4в	15	20	3,3	—	—	—	—	—	—
ГЭЦ-4г	15	0	5,2	—	—	—	—	—	—

шению за это время [η], которая потом практически уже не меняется. Кроме того, интересно отметить, что в том случае, когда обработка ГЭЦ солями Co(III) ведется при повышенной температуре (12 и 20°), ГЭЦ деструктирует на фрагменты, ММ которых не зависит от ММ исходного образца и оказывается равным $(50 \pm 10) \cdot 10^3$. Последнее обстоятельство подтверждает гипотезу о наличии слабых связей в целлюлозной макромолекуле [6, 7]. Наиболее важным с точки зрения интерпретации данных о структуре привитых полимеров является вывод о том, что если обработка ГЭЦ солями Co(III) проводится при 0° (условия синтеза), то большей деструкции подвергается высокомолекулярный образец по сравнению с низкомолекулярным, причем значения ММ фрагментов существенно выше $5 \cdot 10^5$ и различаются между собой.

Как известно, производные целлюлозы являются полимерами с повышенной жесткостью молекулярных цепей. Именно этим объясняются относительно высокие значения показателей в уравнениях Марка – Куна, полученных для системы ГЭЦ – H₂O при 20°

$$[\eta] = 1,23 \cdot 10^{-4} M^{0,86}$$

$$D_0 = 2,04 \cdot 10^{-4} M^{-0,62}$$

$$S_0 = 3,1 \cdot 10^{-15} M^{0,38}$$

Как видно из рис. 1, полученные нами результаты хорошо согласуются с литературными данными [8]. Большой разброс экспериментальных точек для деструктированных образцов, обусловлен, по-видимому, изменением конформации макромолекул ГЭЦ при взаимодействии с солями Co(III). Как известно, для производных целлюлозы во всей области значений $L/A \geq 2,3$ (где L – контурная длина, A – длина сегмента Куна макромолекулы) экспериментальные данные по поступательному трению хорошо соответствуют линейной зависимости $D_0 M$ от $M^{1/2}$, представляемой формулой

$$\frac{\eta_0 D_0 M}{kT} = P_\infty^{-1} \left(\frac{M_L}{A} \right)^{1/2} M^{1/2} + \frac{M_L}{3\pi} \left(\ln \frac{A}{d} - 1,0561 \right),$$

где $f = kT/D_0$ – коэффициент поступательного трения; M – ММ полимера (использовали значение M_{SD}); M_L – ММ единицы длины макромолекулы; d – диаметр макромолекулы; $P_\infty = 5,41$.

Эта формула была использована для оценки жесткости ОЭЦ по диффузионным данным (рис. 2). Полученное значение длины сегмента Куна $A_D = (150 \pm 30) \text{ \AA}$ хорошо согласуется с литературными данными [4], $d_D = (20 \pm 5) \text{ \AA}$. Для оценки параметров A_η и d_η по вискозиметрическим дан-

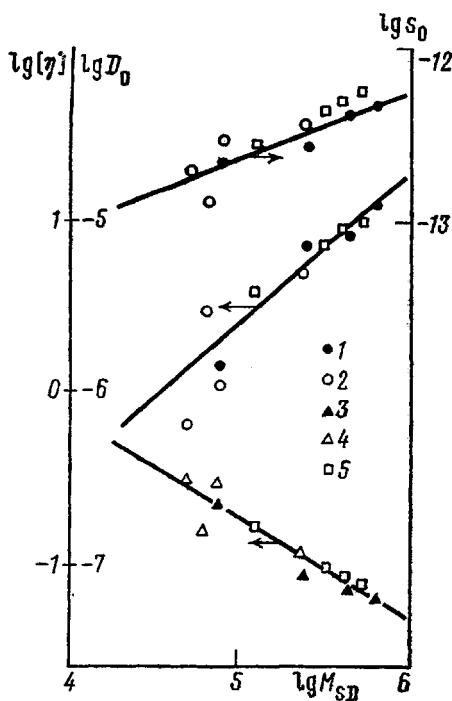


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ (1, 2), $\lg D_0$ (3, 4) и $\lg S_0$ от $\lg M_{SB}$ для водных растворов ГЭЦ при 20° . 1, 3 – исходные образцы; 2, 4 – образцы ГЭЦ, обработанные солями Co(III); 5 – данные работы [8]

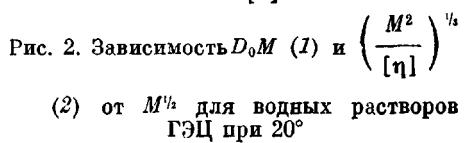


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость D_0M (1) и $(\frac{M^2}{[\eta]})^{1/2}$ (2) от $M^{1/2}$ для водных растворов ГЭЦ при 20°

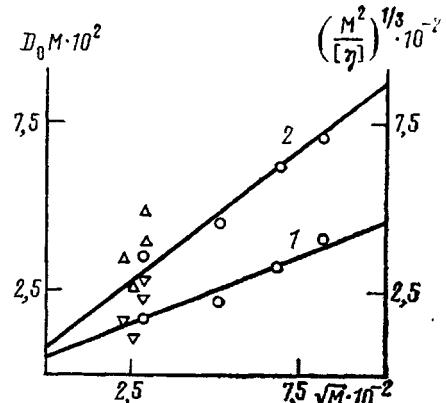


Рис. 2

ным воспользовались построением зависимости $(\frac{M^2}{[\eta]})^{1/2}$ от $M^{1/2}$, которая, согласно работе [4], должна представляться прямой в широкой области ММ:

$$\frac{4,65 \cdot A_0}{k} \left(\frac{M^2}{[\eta]} \right)^{1/2} = P_\infty - \left(\frac{M_L}{A} \right)^{1/2} M^{1/2} + \frac{M_L}{3\pi} \left(\ln \frac{A}{d} - 1,0561 \right)$$

По наклону прямой и отрезку, отсекаемому ею на оси ординат (рис. 2), были определены значения A_η и d_η , совпадающие в пределах погрешности измерений с A_D и d_D .

$$A_\eta = (160 \pm 25) \text{ \AA}, \quad d_\eta = (14 \pm 4) \text{ \AA}$$

В табл. 1 приведены экспериментальные значения $[\eta]$, D_0 , S_0 , ММ, $K_s/[\eta]$ для привитых полимеров и составляющих их компонентов (напомним, что параметр K_s характеризует концентрационную зависимость константы седиментации $1/S = 1/S_0(1+K_s c + \dots)$). Молекулярная структура привитых полимеров обычно характеризуется количеством и длиной боковых цепей. Из табл. 1 видно, что ММ боковых цепей различаются незначительно: $M_b = (2,7 \pm 0,6) \cdot 10^6$. Среднее количество боковых цепей также меняется в зависимости от ММ основы, однако все же имеет слабую тенденцию к увеличению с возрастанием M_o .

Приведенные выше данные позволяют сделать заключение, что при выбранных условиях реакции прививки структура привитых полимеров мало зависит от ММ основной цепи (ГЭЦ), которая изменяется почти в 10 раз (табл. 1 и 2). Очевидно, что объяснение этому факту следует искать в деструкции основной цепи при взаимодействии ее с солями Co(III). Как уже отмечалось выше, степень деструкции ГЭЦ тем выше, чем выше ее ММ. Если предположить, что $M_\phi/M_o \sim M_o^{-1}$, то M_ϕ (M_ϕ – ММ ГЭЦ после обработки солями Co(III)) во всех случаях, за исключением первого, приблизительно одинакова. Возможно, этим и объясняется тот факт, что

для сополимеров (ГЭЦ – ПАА)-2, (ГЭЦ – ПАА)-3, (ГЭЦ – ПАА)-4 среднее количество боковых цепей приблизительно одинаково ($\bar{n}=3\pm1$) и несколько выше, чем в случае сополимера (ГЭЦ – ПАА)-1, синтезированного на ГЭЦ с наименьшей ММ ($\bar{n}=1,8$). Таким образом, даже в тех случаях, когда начальное различие в ММ основных цепей не нивелируется деструкцией полностью, заметного увеличения в количестве боковых цепей получить не удалось. Это обстоятельство, как нам кажется, может служить косвенным доказательством того, что активные центры предпочтительнее возникают в местах разрыва основных цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кленин С. И., Бартошевич С. Ф., Ревельская Л. Г., Курлянкина В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 534.
2. Молотков В. А., Курлянкина В. И., Кленин С. И. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2478.
3. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М. 1964.
4. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 101.
5. Kurliankina V. I., Molotkov V. A., Klenin S. I., Liubina S. Ya. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 12. P. 3369.
6. Cellulose chemistry and its application/Ed. by Nevell T. P., Zeroman S. U. N. Y. 1985.
7. Manley R. S. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 7. P. 1347.
8. Brown W. // Arkiv kemi. 1961. B. 18. № 3. S. 227.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
04.12.88

УДК 541(64+128) : 547.313.1

А. О. Михеев, Е. П. Смирнов

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ТИТАНХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Описано получение титанхлоридных комплексов различного строения при монослойном заполнении поверхности различных углеродных материалов (алмаз, графит, техуглерод). Приведены данные по катализической активности комплексов в полимеризации этилена. Установлено, что функциональность молекулы тетрахлорида титана в реакциях с оксифункциональными группами поверхности зависит от температуры взаимодействия и возрастает с ее увеличением. В этом же ряду повышается катализическая активность в полимеризации этилена. Показано, что функциональные группы основного характера на углеродной поверхности придают связанным с ними титанхлоридным комплексам наибольшую стабильность.

Одним из перспективных направлений при получении композиционных материалов является метод полимеризационного наполнения [1], который предполагает создание на поверхности твердых веществ активных центров, включающих соединения металлов – катализаторов, которые совместно с алкилирующими системами инициируют процесс полимеризации мономера. Однако вопросы целенаправленного синтеза на поверхности твердых веществ каталитических систем определенного строения в настоящее время изучены недостаточно, отсутствует ясность и в сравнительной катализической активности различных по строению группировок.

В данной работе предпринята попытка выяснения условий присоединения титанхлоридных комплексов к поверхности в плане их молекуляр-