

→ E_u) квазизапрещен, и интенсивность полосы, отвечающей этому переходу, зависит от относительного расположения верхних заполненных молекулярных орбиталей π -сопряженной системы $1a_{1u}$ и $3a_{2u}$. Причем, если эти орбиты обладают одинаковой энергией (невозмущенная порфириновая система), интенсивность рассматриваемой полосы практически близка к нулю в силу того, что в соответствующий дипольный момент перехода характеризуется величиной, близкой к нулю. С возрастанием расщепления этих уровней квазизапрет все больше снимается и, следовательно, интенсивность полосы увеличивается.

Ранее показано [8, 9], что мезозамещенные металлопорфирины характеризуются верхней заполненной молекулярной орбиталью $3a_{2u}$ (точечная группа симметрии D_{4h}), а пирролзамещенные — $1a_{1u}$. Узловые свойства этих орбиталей таковы, что при экстраординации сильнее будет подвержена возмущению орбиталь $3a_{2u}$, включающая в себя p_z орбиталь металла, чем чисто лигандная $1a_{1u}$ (она может быть возмущена только за счет перестройки электронной системы макроцикла). В связи с этим будет меняться энергетическое расстояние между орбиталями. Если предположить, что рассматриваемая экстраординация приводит к повышению верхних заполненных молекулярных орбиталей π -сопряженной системы порфиринового макроцикла, то в случае мезозамещенных комплексов энергетическое расстояние увеличивается, а пирролзамещенных (и CuP) — уменьшается. Такое изменение относительного расположения верхних заполненных орбиталей приводит, в свою очередь, к ослаблению (мезозамещенные) или к усилению (пирролзамещенные и CuP) квазизапрета, что обуславливает усиление или ослабление длинноволновой полосы поглощения.

Список литературы

1. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, 1968.
2. Березин Б. Д., Ениколопян Н. С. Металлопорфирины. М., 1988.
3. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М., 1978.
4. Miller J. R. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 16. P. 3977.
5. Гинзбург С. Ф., Ольшанская Н. Б. // ЖПС. 1974. Т. 20. № 2. С. 250.
6. Baker E. W. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 5. P. 4587.
7. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М., 1961.
8. Longuet-Higgins H. C., Rector C. W., Platt I. R. // Journ. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 1174.
9. Глазков Ю. В., Кузовков П. В., Шульга А. М. // ЖПС. 1973. Т. 19. № 3. С. 1104.

УДК 678-19: 661.728

Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ, Т. А. САВИЦКАЯ, Д. Д. ГРИНШПАН

КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ, ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ДМАА — LiCl

Переработка растворов смесей целлюлозы с синтетическими полимерами — один из перспективных способов получения модифицированных волокон, пленок, мембран и других изделий. Проблема в данном случае заключается в том, чтобы найти эффективную растворяющую систему, пригодную для получения растворов как целлюлозы, так и смешиваемых с ней полимеров. Одной из таких систем является диметилацетамид, содержащий хлорид лития (ДМАА — LiCl). В литературе описаны некоторые свойства растворов целлюлозы в ДМАА — LiCl и условия их переработки в изделия [1], однако сведения о смесях целлюлозы с полимерами в этом растворителе практически отсутствуют.

Цель нашей работы — поиск оптимальных условий получения совместных растворов целлюлозы (Ц) с полиакрилонитрилом (ПАН), поливинилхлоридом (ПВХ), полиметилметакрилатом (ПММА) в широком диапазоне составов в ДМАА — LiCl, изучение их стабильности и реологических свойств.

Исходными материалами служили сульфитная целлюлоза, ПММА, ПАН и ПВХ с молекулярными массами $1,0 \cdot 10^5$; $2,7 \cdot 10^5$; $1,5 \cdot 10^5$; $3,6 \cdot 10^4$ соответственно, которые определяли по методикам [2, 3]. Состав смеси ДМАА — LiCl соответствовал 93 : 7 (м. ч.).

Растворы целлюлозы готовили с предварительной активацией ее кипячением 15 мин в ДМАА [1]. К активированной целлюлозе добавляли, а затем перемешивали раствор LiCl в ДМАА. Получение концентрированных растворов смесей целлюлозы с синтетическими полимерами осуществляли тремя способами: совместным растворением соответствующих количеств целлюлозы и полимера, смешиванием отдельно приготовленных растворов и добавлением полимера в раствор целлюлозы. При этом выяснилось, что если для систем Ц — ПВХ и Ц — ПАН единственно приемлем второй способ, то для Ц — ПММА возможно также совместное растворение полимеров в общем растворителе. Таким образом были приготовлены 4,5 %-ные растворы смесей целлюлоза — синтетический полимер состава (99—50) : (1—50) масс. %.

Таблица 1

Кинетическая устойчивость 4,5 %-ных растворов смесей целлюлоза — синтетический полимер в ДМАА — LiCl

Соотношение целлюлоза: полимер, масс. %	Время до расслаивания совместных растворов, сут		
	Ц—ПАН	Ц—ПВХ	Ц—ПММА
99:1	не расслаиваются		
98:2	не расслаиваются		
95:5	не расслаиваются	30—35	30—35
90:10	140—160	28—30	25—27
70:30	40—45	23—26	22—25
50:50	25—28	10—15	20—23

Кинетическую устойчивость растворов оценивали методом Добри и Бойер-Кавенони [4]. Реологические исследования растворов проводили на реовискозиметре Реотест-2 в диапазоне напряжений сдвига $1,6—30 \cdot 10^3$ Па и вискозиметре Геплера типа ВН-2 (ГДР). Исследования кинетической устойчивости растворов смесей Ц с ПММА, ПАН, ПВХ в ДМАА — LiCl позволили дать предварительную оценку пригодности растворов к переработке в изделия (табл. 1). Сопоставление этих результатов с полученными нами ранее данными по кинетической устойчивости смесей Ц — синтетический полимер в системе диметилформамид — оксид азота (IV) [5] свидетельствует о том, что исследуемые пары полимеров и в растворе ДМАА — LiCl образуют кинетически устойчивые системы. Для растворов смесей целлюлоза — синтетический полимер с соотношением полимерных компонентов (99—98) : (1—2) масс. % соответственно видимых признаков расслаивания мы не обнаружили.

С увеличением содержания второго компонента в смеси (более 5 масс. %) все растворы с течением времени расслаивались (см. табл. 1). Характерные визуальные признаки позволяют предположить нуклеационный механизм расслаивания в случае системы Ц — ПММА и спинодальный — Ц — ПАН и Ц — ПВХ. В табл. 1 указано время не полного расслаивания совместного раствора, а начальный момент выделения ПММА в отдельную фазу, так как в этой системе в пределах времени

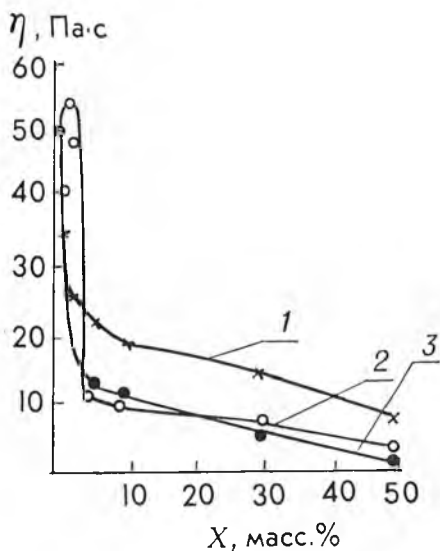


Рис. 1. Зависимость вязкости 4,5 %-ных растворов состава Ц—ПАН (1), Ц—ПММА (2) и Ц—ПВХ (3) от содержания синтетического полимера

нента от 5 до 50 % происходит монотонное уменьшение ее, что нельзя объяснить только разбавлением системы. Аномально резкое падение вязкости исследованных растворов в области малых добавок синтетических полимеров можно связать с переходом их в двухфазное состояние через стадию образования устойчивой микроэмульсии. Отсутствие четкого минимума вязкости на кривых «вязкость — состав», очевидно, вызвано тем, что вследствие значительного различия вязкости растворов целлюлозы и синтетических полимеров ее рост после резкого падения маскируется эффектом разбавления. Так, 4,5 %-ный раствор целлюлозы в ДМАА — LiCl имеет вязкость 50 Па·с, а эквипонцентрированные растворы ПАН, ПВХ и ПММА в том же растворителе — $1,9 \cdot 10^{-3}$; $3,6 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ Па·с соответственно. Из всех исследованных систем только для системы Ц — ПММА зафиксировано незначительное увеличение вязкости перед ее резким падением. Этот факт, как известно, указывает на предкритическое состояние системы [6]. Отсутствие аналогичного эффекта для систем Ц — ПВХ и Ц — ПАН, вполне вероятно, обусловлено иным, чем в случае системы Ц — ПММА, механизмом фазового разделения.

эксперимента распад на фазы завершался не макрорасслоением, а образованием эмульсии. В общем случае установлено, что кинетическая устойчивость исследуемых растворов падает с возрастанием количества синтетического полимера в смеси, и наиболее устойчива при всех соотношениях целлюлоза: полимер система Ц — ПАН.

Результаты исследования зависимости вязкости системы целлюлоза — синтетический полимер от ее качественного и количественного составов (рис. 1) показали, что добавление синтетического полимера в раствор целлюлозы почти во всех случаях (за исключением системы Ц — ПММА в области очень малых добавок синтетического полимера) приводит к снижению вязкости. Причем вязкость резко падает в области малых добавок (до 1—2 %), а в случае добавок второго компонента от 5 до 50 % происходит монотонное уменьшение ее, что нельзя объяснить только разбавлением системы.

Таблица 2

Теплота активации вязкого течения растворов целлюлоза — синтетический полимер

Соотношение целлюлоза : полимер, масс. %	$\Delta H_{\text{вт}}$, кДж/моль		
	Ц—ПАН	Ц—ПВХ	Ц—ПММА
100:0	45,2	45,2	45,2
99:1	45,7	45,1	45,2
98:2	45,0	43,3	47,0
95:5	43,9	42,8	46,2
90:10	43,3	42,5	45,4
70:30	42,0	39,6	47,5
50:50	30,5	35,7	43,6

В соответствии с данными литературы в предкритической области через максимум должна проходить и теплота активации вязкого течения [6]. Из табл. 2 следует, что теплота активации вязкого течения (точность определения $\pm 0,8$ кДж/моль) с увеличением содержания в растворе синтетического полимера в случае систем Ц — ПАН и Ц — ПВХ монотонно уменьшается и имеет максимум только для системы Ц — ПММА при содержании последнего в смеси 1—2 %.

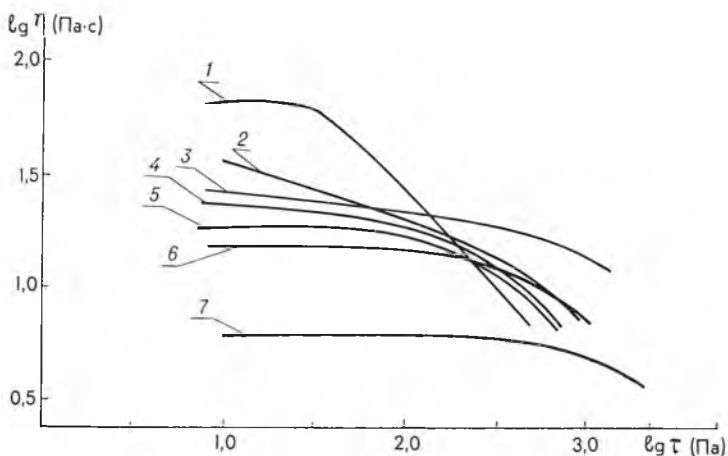


Рис. 2. Кривые течения растворов смесей Ц — ПАН при содержании ПАН в растворе соответственно:
1 — 0 %; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 5; 5 — 10; 6 — 30 и 7 — 50 %

Реологические свойства растворов смесей Ц — ПАН, Ц — ПВХ и Ц — ПММА при разном соотношении компонентов характеризовали зависимостью вязкости (η) от напряжения сдвига (τ).

Реограмма целлюлозного раствора имеет наиболее протяженный участок эффективной вязкости (рис. 2). Введение малых добавок ПАН приводит к тому, что структура раствора начинает разрушаться уже при наложении небольших напряжений сдвига. Так, кривые 2, 3 и 4 (содержание ПАН 1, 2 и 5 %) соответственно практически не имеют ньютоновского участка. Это вполне соответствует представлению [7] об образующихся в области малых добавок устойчивых эмульсиях как о системах с повышенной текучестью. Ньютоновский участок появляется при содержании в системе 10 % ПАН (см. рис. 2, кривая 5). Аналогичные реологические кривые получены для систем Ц — ПММА и Ц — ПВХ. Причем для всех систем по мере увеличения содержания в растворе синтетического полимера характер течения приближается к ньютоновскому, так как в области изученных концентраций и напряжений сдвига растворы ПАН, ПММА и ПВХ ведут себя как ньютоновские жидкости.

Попытка в общих чертах охарактеризовать фазовую структуру изученных растворов с помощью эмпирического уравнения Кулезнева — Кандырина [6] оказалась возможной только для системы Ц — ПММА (рис. 3, а). При содержании ПММА до 30 % система представляет собой эмульсию с непрерывной фазой — раствором целлюлозы и дисперсной фазой — раствором ПММА. Для систем Ц — ПАН и Ц — ПВХ экспериментальная изотерма $\lg \eta$ — состав не совпадает ни с одной из расчетных кривых, а при малых добавках синтетического полимера даже выходит за пределы ограниченной ими области.

Таким образом, полученные растворы смесей целлюлозы с ПАН, ПВХ и ПММА в широком диапазоне составов в системе ДМАА — LiCl обладают достаточно высокой кинетической устойчивостью, а в присутствии малых добавок (1—2 %) синтетических полимеров образуются метастабильные системы, которые с течением времени практически не

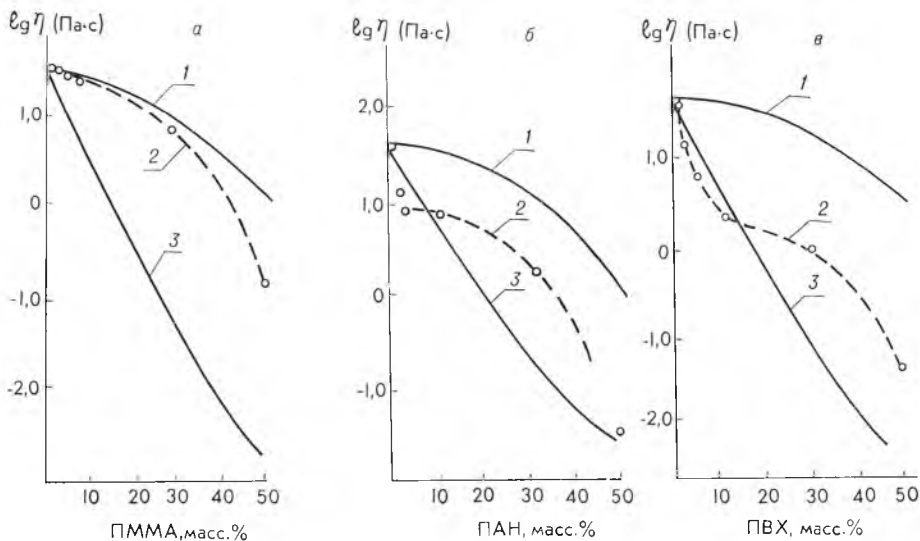


Рис. 3. Зависимость вязкости от состава растворов:
 а — Ц — ПММА; б — Ц — ПАН; в — Ц — ПВХ; 1, 3 — рассчитанные кривые,
 2 — экспериментальные

расплаиваются. Зависимость вязкости растворов от состава в области малых добавок имеет аномальный характер, однако четкий минимум не реализуется вследствие сильного различия вязкости растворов целлюлозы и синтетических полимеров. Возможность регулирования абсолютной величины вязкости и ее структурной составляющей путем введения в целлюлозный раствор малых добавок второго полимера представляет интерес с точки зрения формирования из таких растворов мембран с заданным размером пор.

Список литературы

1. Пат. 4302252 (США). Solvent system for cellulose A. F. Turbak. 1981.
2. Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самсонова Т. И. // ЖПХ. 1966. Т. 39. № 11. С. 176.
3. Практикум по физике и химии полимеров. М., 1977. С. 174.
4. Добугу А., Вауег-Кавенпоки Ф. // Journ. Polym. Sci. 1947. V. 2. № 1. P. 90.
5. Бильдюкевич Т. Д., Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. Н. // ЖПХ. 1984. Т. 57. № 5. С. 1190.

УДК 541.133

Р. А. ВЕЧЕР, Л. М. ВОЛОДКОВИЧ,
 Е. А. БАТУРА, С. А. РАСПОПОВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКСИФТОРИДОВ LnOF И $\text{Ln}_4\text{O}_3\text{F}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$)

Ионные соединения, полученные путем замещения ионов фтора во фториде лантана каким-либо другим аннионом, например ионом кислорода, могут рассматриваться как соионные проводники, меняющие тип основного иона — носителя тока в зависимости от химического потенциала этого иона в граничных электродах. Изучение подобных электролитов представляет большой практический интерес и способствует развитию теоретических представлений.

В системах Ln_2O_3 — LnF_3 образуются два типа соединений: LnOF и $\text{Ln}_4\text{O}_3\text{F}_6$ [1—4]. Первые обладают ромбоэдрической структурой, вторые — тетрагональной. Ромбоэдрические фазы характеризуются строго стехиометрическим составом, соответствующим формуле LnOF . Фазы на основе $\text{Ln}_4\text{O}_3\text{F}_6$ более склонны к нестехиометричности и способны образовывать, за некоторым исключением, достаточно широкие области гомогенности.