

УДК 661.728.82.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУР ПЕРЕХОДОВ
В ТРИАЦЕТАТЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

*П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, З. З. Галейс,
А. М. Курбанов, В. А. Карагин*

Известно, что под температурами переходов в полимерах понимают температурные интервалы, в пределах которых осуществляется переход полимеров из одного физического или фазового состояния в другое. При этом изменяются свойства полимеров, и на кривых «свойство — температура» фиксируется излом. Рассматривая температурные изменения свойств полимеров легко видеть, что в определенных температурных интервалах свойства полимеров либо вовсе не меняются, либо имеет место монотонное их изменение до определенной температурной точки, выше которой характер температурной зависимости изменения свойств меняется. Это связано с понижением вязкости полимерного тела в результате разрушения определенных групп внутри- и межмолекулярных связей, обусловленного усилением теплового движения атомов, атомных групп и отдельных отрезков макромолекул. Некоторыми методами удается даже разделить возникновение подвижности атомных групп от подвижности отрезков макромолекул, например определением дипольно-радикальных и дипольно-эластических потерь при исследовании диэлектрических свойств полимеров [1].

Возникновение повышенной тепловой подвижности отдельных элементов химических групп макромолекул, осуществляющейся в определенной температурной точке, можно также рассматривать как температурный переход в полимерах. Если температуры переходов в полимерах осуществляются в температурной области одного и того же фазового состояния полимеров, то мы вправе называть такие переходы изофазовыми.

Появление подвижности отрезков макромолекул в полимерах, приводящее к возникновению типичных для них высокоэластических свойств, характеризует, как известно, переход полимеров из одного (стеклообразного) физического состояния в другое (высокоеластическое). Этот температурный переход — температура размягчения или стеклования (T_c) является важнейшей характеристикой для любого аморфного тела. Выше этой температуры в определенной температурной области возникающие новые свойства полимеров остаются неизменными или претерпевают монотонные изменения до тех пор, пока вязкость тела не снизится до значений, при которых осуществляется подвижность самих макромолекул, т. е. возникает новое физическое состояние полимеров — вязко-текущее со специфическим для него диффузионным механизмом течения. Температурная точка перехода тела в текучее состояние типична и для любых низкомолекулярных аморфных тел, хотя она совпадает или весьма близка к температуре их стеклования. При дальнейшем повышении температуры наступает температурная область термического разложения полимера, характерная для

любого сложного и тем более органического химического соединения, которая, естественно, не может быть отнесена к температурам переходов полимеров, поскольку полимер уже перестает существовать.

Если полимер способен кристаллизоваться, то возникает ряд новых температур переходов (фазовые переходы, связанные с процессами кристаллизации и плавления кристаллов). В температурной области кристаллического состояния полимеров также возможны и свои температурные переходы, связанные с рекристаллизационными процессами и переходами полимеров из одной кристаллической модификации в другую.

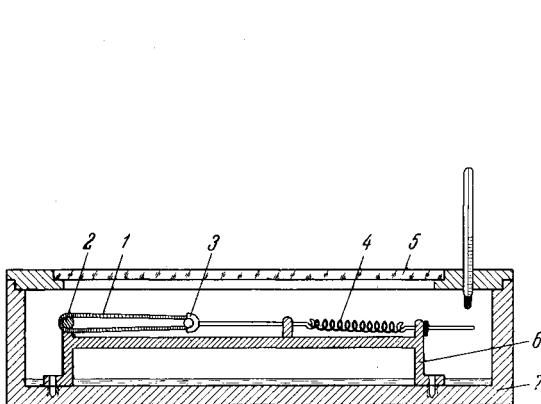


Рис. 1

Рис. 1. Схема устройства для вытяжки пленок в парах растворителей:
1 — пленка; 2, 3 — зажимы; 4 — пружина; 5 — окно; 6 — столик; 7 — металлический корпус, в котором налит растворитель

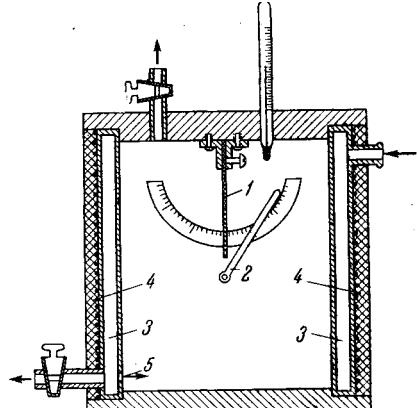


Рис. 2

Рис. 2. Схема прибора для определения деформации изгиба:
1 — испытуемый образец; 2 — рычаг для деформации; 3 — криокамера; 4 — нагреватель;
5 — отверстия для ввода инертного газа

Наконец, в полимерах возможны специфические температурные переходы, связанные со структурными изменениями в результате проявления подвижности элементов надмолекулярной структуры [2].

Настоящая работа имела целью накопление экспериментальных данных о температурах переходов жесткоцепных и близких к ним полимеров, так как в этих полимерах установлено большое разнообразие надмолекулярных структур [3].

Объекты и методы исследования

Изучение температур переходов было проведено на примере аморфных и кристаллических триацетиллюзозных (ТАЦ) пленок на ориентированных и неориентированных образцах из ТАЦ, изготовленных по гетерогенному методу и содержащих 62,3% связанный уксусной кислоты.

В качестве неориентированных пленок были использованы образцы, сформованные на производственных машинах (70 мк) и в лабораторных условиях путем испарения метиленхлоридно-метаноловых растворов (9 : 1 по объему) на стекле (800 мк).

Из пленок толщиной 70 мк путем вытяжки под действием пружины в парах метиленхлорида при комнатной температуре были изготовлены ориентированные образцы (см. рис. 1).

Были исследованы две группы пленок.

1. Исходные аморфные пленки с различными степенями вытяжки, не прогретые и прогретые предварительно при 180° в течение 10 мин.

2. Кристаллические пленки, прогретые при 220° в течение 10 мин., перед кристаллизацией подвергнутые различным степеням вытяжки.

Фазовые превращения контролировали рентгеноструктурным анализом на установке УРС-70. Температуры переходов пленок определяли методом линейной дилатометрии, термомеханики, термо- и радиотермоминесценции. Температурное расширение линейных размеров пленок длиной 50 мм определяли на приборе УПП [4]. На

в этом же приборе получали термомеханические кривые растяжения при статической нагрузке (кривые изодинамического нагрева) и при периодическом воздействии нагрузки (кривые обратимой и общей деформации) [5], на образцах длиной 25 мкм, при воздействии нагрузки 250 Г/мкм². Термомеханические кривые на изгиб всех типов ТАЦ пленок определяли на специально сконструированном нами приборе, схема которого представлена на рис. 2. На этом приборе консольно закрепленный образец (50×4 мкм) подвергали изгибу под углом 60° и выдерживали в таком состоянии в течение 10 сек. Через 10 сек. после снятия нагрузки измеряли величину квазистатической деформации [6].

Скорость изменения температуры как при нагревании, так и при охлаждении составляла 2°/мин.

Исследования по термо- и радиотермолюминесценции проводили на установке и по режимам, описанным в работах [7, 8].

Образцы толщиной 800 мкм были исследованы методами термомеханики изгиба и линейной дилатометрии. Все остальные исследования (в том числе и методом линейной дилатометрии) были проведены на образцах толщиной 70 мкм.

Экспериментальные данные

Температуры переходов ТАЦ пленок по кривым «свойство — температура» определяли по началу изгиба на таких кривых. Следовательно, температурная точка изгиба строго соответствовала началу изменения или возникновения новых свойств пленок.

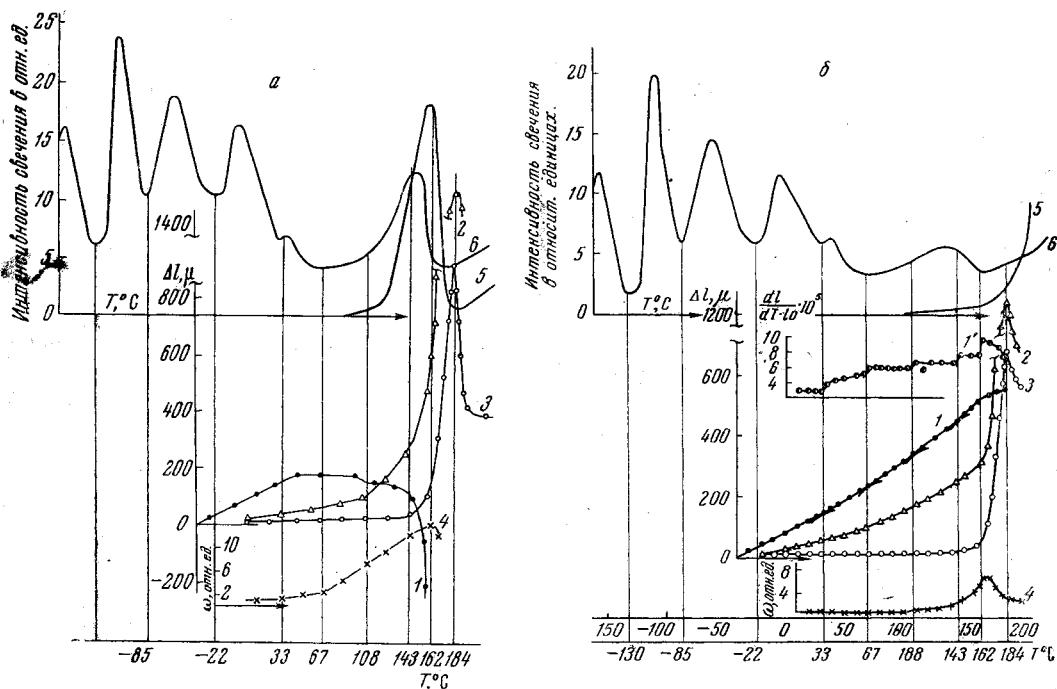


Рис. 3. Температурная зависимость изменения свойств триацетатных пленок:

a — исходные неотожженные пленки; *б* — отожженные пленки при 180° в течение 10 мин.; 1 — линейные размеры; 1' — первая производная отношения увеличения размеров к повышению температуры; 2 — деформация растяжения при статической нагрузке; 3 — обратимая составляющая деформации растяжения при периодической нагрузке; 4 — квазистатическая деформация изгиба; 5 — термolumинесценция; 6 — радиотермолюминесценция

Этот методический подход позволил избежать ошибок, которые возможны при использовании других температурных точек, соответствующих развитию того или иного свойства при повышении температуры. Как это будет показано ниже, именно такой подход обеспечил взаимную корреляцию значений температур переходов различными методами.

Исследование были подвергнуты аморфные и кристаллические ТАЦ пленки без предварительной вытяжки и с различной степенью ориентации.

Аморфные триацетатцеллюлозные пленки. Изменение свойств аморфных неориентированных ТАЦ пленок при изменении температуры иллюстрируется рис. 3, а, а изменение свойств тех же пленок, подвергнутых предварительной термической обработке (180° , 10 мин.), не допускающей кристаллизации полимера, что контролировали по рентгенограммам рис. 3, б.

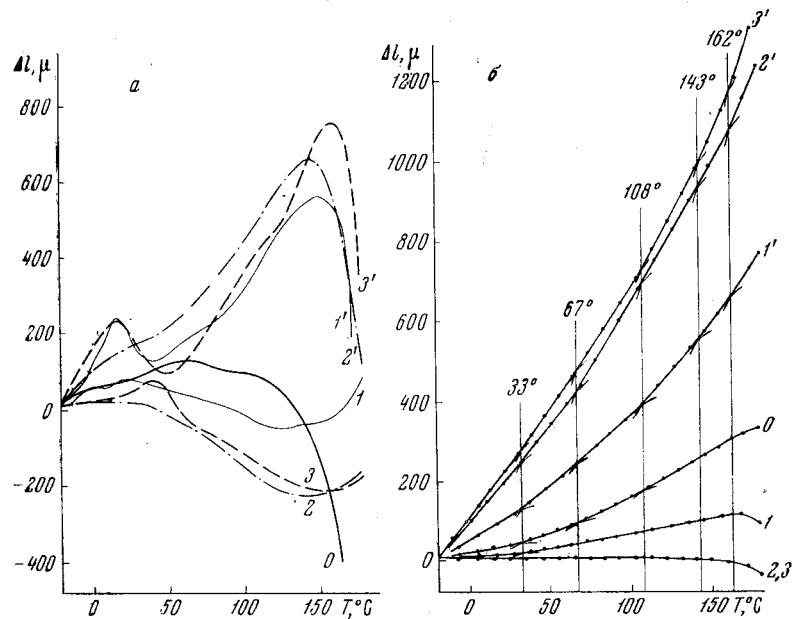


Рис. 4. Температурная зависимость линейных размеров ориентированных триацетатных пленок:

а — неотожженные пленки; б — отожженные пленки; 0 — исходная, неориентированная; 1 — 20%; 2 — 50%; 3 — 65% вытяжки; цифры без штриха — вдоль направления ориентации, со штрихом — поперек направления ориентации

Сравнение кривых изменения линейных размеров ТАЦ пленок, не подвергнутых (неотожженных) и подвергнутых (отожженных) термической обработке, с сохранением аморфного состояния полимера, показало их резкое различие. По-видимому, большое разнообразие напряженных неравновесных структур, возникших в процессе пленкообразования в неотожженных образцах, приводит к возникновению такого же разнообразия в изменении линейных размеров пленок при повышении температуры. Таким образом, характер температурного изменения линейных размеров неотожженных пленок является показательной характеристикой напряженного неравновесного состояния структурных элементов, релаксационные процессы в которых не были завершены в результате стеклования полимера в процессе пленкообразования. Термическая обработка пленок облегчает протекание в них релаксационных процессов, в результате чего внутренние напряжения существенно уменьшаются, а структурные элементы переходят в более устойчивое, упорядоченное состояние. Тогда температуры переходов в таких пленках, определяемые изменением линейных размеров, отражают структурные особенности самого полимера. Как это следует из рис. 3, б в пределах от -20 до $+180^\circ$ можно обнаружить по крайней мере пять температур переходов (T_{ii}) (кривые 1 и 1').

Рассмотрение термомеханических кривых отожженных и неотожженных ТАЦ пленок также выявило свои характерные особенности, заключающиеся в том, что в неотожженных пленках (рис. 3, а, кривые 2, 3, 4) уве-

личение деформируемости обнаруживается при более низких T_p , чем у отожженных (рис. 3, б, кривые 2, 3, 4). Это связано, по-видимому, с относительно меньшей плотностью упаковки структурных элементов в неотожженных пленках, и, следовательно, относительно меньшим числом контактов, обусловленных связями между структурными элементами. Отжиг пленки повышает упорядоченность структурных элементов и увеличивает число контактов, разрыв которых для осуществления деформации при одноковой нагрузке обеспечивается повышением температуры.

Наконец, в интервале повышенных температур пами обнаружены также существенные различия в характере термо- и радиотермолюминесцентных кривых. Они полностью совпадают в интервале от -155 до $+100^\circ$, в то время, как в интервале от 100 до 180° резко отличаются. Не останавливаясь на природе свечения полимера в результате предварительной обработки ионизирующими излучениями при высоких температурах, следует рассмотреть характер термолюминесцентных кривых при повышенных температурах. Если следовать Ашби [9], эмиссия света при повышенных температурах обусловлена окислительными процессами в полимерах при воздействии кислорода воздуха. В неотожженных пленках при сравнительно рыхлой упаковке структурных элементов в температурных областях, близких к размягчению полимера, диффузия кислорода воздуха значительно выше и, следовательно, окислительные процессы протекают с большей интенсивностью, что и регистрируется значительным пиком свечения на кривой термолюминесценции, отсутствующим на подобной же кривой отожженных пленок (кривая 5 на рис. 3, а и 3, б).

Изменение линейных размеров ориентированных аморфных отожженных и неотожженных пленок представлено на рис. 4, а и 4, б соответственно. Как видно из кривых рис. 4, характер изменений линейных размеров при повышенных температурах для различных степеней вытяжки, включая и неориентированную пленку, резко отличен. Рассмотрим вначале характер кривых температурного изменения линейных размеров неориентированных (0 — кривые на рис. 4, а и 4, б) пленок. Эти кривые рис. 4 одинаковы с кривыми 1 рис. 3, а и 3, б. Отличие сводится лишь к тому, что абсолютные значения изменений линейных размеров отожженной пленки (кривая 0, рис. 4, б) существенно ниже, чем подобные изменения, характеризуемые кривой 1 на рис. 3, б. Это можно объяснить различными толщинами исследованных пленок — 800 мк (рис. 3) и 70 мк (рис. 4). В более тонких пленках, как это было показано в работе [10], большое влияние на их поведение оказывают поверхностные слои, один из которых в особенности содержит плоскостно-ориентированные напряженные, неравновесные структурные образования. В пленках с существенно большими толщинами роль таких поверхностных слоев мала. Процесс отжига, как это отмечалось ранее, приводит к более упорядоченному расположению элементов структуры ТАЦ пленок. Поэтому число и значение T_p в таких отожженных пленках независимо от их толщины совпадают. Отличие в характере кривых температурных изменений линейных размеров отожженных и неотожженных пленок наблюдается и для различных степеней их ориентированного состояния (см. рис. 4, а и 4, б).

Сложный характер кривых температурных изменений линейных размеров неотожженных ориентированных пленок в параллельном и перпендикулярном направлениях к оси ориентации находит свое объяснение, подобное изложенному выше поведению неориентированных неотожженных пленок, сохранивших при ориентации неравновесные структуры, возникшие в процессе пленкообразования. В таких ориентированных пленках линейные размеры в направлении, параллельном оси ориентации, вначале уменьшаются, а затем в области, близкой к размягчению, начинают увеличиваться. Линейные размеры пленок в направлении, перпендикулярном оси ориентации, увеличиваются, проходя через максимумы при 15

и 140 — 160° . Падение линейных размеров после второго максимума, т. е. в интервале температур размягчения полимеров, легко объясняется интенсивным протеканием релаксационных процессов, приводящих к уплотнению структурных элементов ТАЦ пленок. По существу все эти изменения характеризуют структурные превращения в пленках в процессе отжига. Кривые изменения линейных размеров отожженных ТАЦ пленок разных степеней вытяжки (рис. 4, б) в направлении, перпендикулярном оси ориентации, содержат пять температур переходов (T_p), которые полностью совпадают с таковыми для неориентированной ТАЦ пленки (рис. 3, б). Достаточно высокие изменения значений линейных размеров таких пленок в указанном направлении характеризует высокий коэффициент теплового линейного расширения (α), что иллюстрируется табл. 1. Изменения линейных размеров ориентированных ТАЦ пленок в направлении, параллельном

Таблица 1

Коэффициенты линейного теплового расширения аморфных отожженных и кристаллических ориентированных ТАЦ пленок
($\alpha \cdot 10^{-5}$ $\text{мм}/\text{мм} \cdot \text{град}^{-1}$)

Вытяжка, %	№ кривых 4, б и 8 рис. 4, б и 8	Температурные интервалы, $^\circ\text{C}$																
		—20— +33—			33—67 67— 108— 143—			108— 143— 143— 162— 180—			162— 180— 180— 182— 195—							
		Аморфные отожженные пленки						Кристаллические пленки										
В направлении, перпендикулярном к оси ориентации																		
65	3"	10	12	12	15,5	16,5	27	9,5	11	12,5	14,5	15,5	17	25				
50	2"	9	11	13	14	15	20,5	7	9	10,5	11,5	12	13	17				
20	1"	4,5	7	7	9,5	10	12,5	5	6,5	8	9	10,5	11	15				
Не вытянутые																		
0	0	1,5	3,0	4	4,5	4,5	3,5	2,5	3	5	5	6,0	8,5	8,5				
В направлении, параллельном к оси ориентации																		
20	1	0,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1	-2	1,5	2	2	2	2	-6				
50	2	0	0	0	0	0	-1	-2	1	1	1	1	-1,5	-6				
65	3	0	0	0	0	0	-1	-2	1	1	1	1	-1,5	-6				

оси ориентации для малых степеней вытяжки, незначительны, а для больших — такие изменения до 140° вообще не наблюдаются. Выше 140° линейные размеры пленок уменьшаются. Природа этих изменений будет объяснена при рассмотрении ориентированных кристаллических ТАЦ пленок. Любопытно, что кривые изменения линейных размеров образцов в направлении ориентации, во всяком случае до 100° , имеют монотонный характер без каких-либо изломов, характеризующих T_p полимера.

Термомеханические кривые растяжения, полученные при статической нагрузке ориентированных неотожженных и отожженных образцов, представлены на рис. 5, а и 5, б, соответственно. Прежде всего следует отметить, что приведенные на рис. 5 кривые изменения деформации в зависимости от температуры отожженных и неотожженных неориентированных пленок, полностью соответствуют подобным же кривым на рис. 3, а и 3, б. Однако характер термомеханических кривых неотожженных ориентированных пленок существенно отличен от характера отожженных ориентированных пленок, в особенности при испытании образцов, вырезанных в направлении, параллельном оси ориентации. Это наглядно иллюстрируется кривыми 1, 2 на рис. 5, а и кривыми 1, 2, 3 на рис. 5, б. Аномальное поведение неотожженных пленок коррелируется с изменениями линейных размеров

их при нагревании (см. 4, a), что может быть объяснено существованием в пленках неравновесных напряженных структур, возникших в процессе пленкообразования и вытяжки. Термомеханические кривые растяжения при статической нагрузке ориентированных пленок в направлении, перпендикулярном к оси ориентации, характеризуются обычным их видом, позволяющим, как это принято при термомеханических испытаниях, определить температуру стеклования полимера. Сравнивая температуры стеклования одной и той же вытянутой пленки, определенные на кривых, приведенных на рис. 5, a, по началу изгиба термомеханических кривых для образцов, вырезанных параллельно и перпендикулярно к оси ориентации, легко убедиться в существенных отличиях значений температур стеклования. Так у пленки с 50%-ной вытяжкой температура стеклования будет соответственно равна 70 и 160°, т. е. разница составляет 90°.

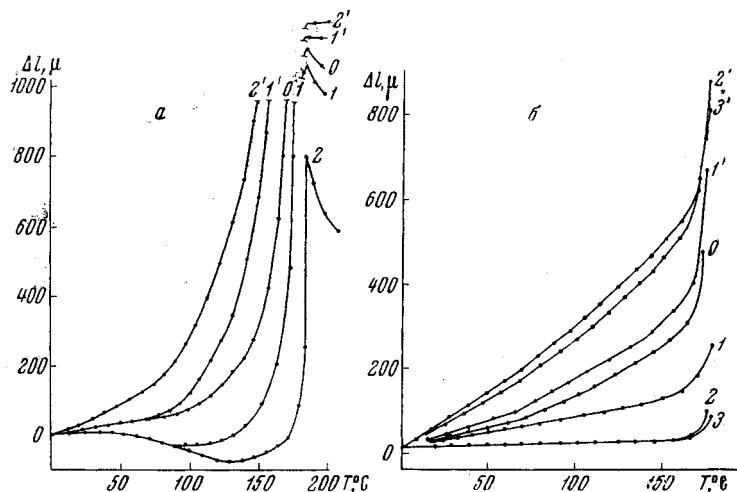


Рис. 5. Температурная зависимость деформации растяжения ориентированных триацетатных пленок:

а — неотожженные пленки; б — отожженные пленки (обозначения см. рис. 4)

Однако если термомеханические кривые растяжения получать на этих же ТАЦ пленках, предварительно отожженных выше истинной температуры стеклования, то температура стеклования всех пленок, включая и контрольный образец неориентированной пленки, характеризуется одной и той же T_c , равной 162°. Отсюда следует, что процессы ориентации и выбор направления при вырубке образцов для термомеханических испытаний не изменяют температуру стеклования образцов, определяемую лишь химической природой самого полимера. Существующие в литературе противоречия о влиянии ориентации полимера на его T_c связаны, по-видимому, кроме различий в способах выбора точки изгиба на термомеханических кривых, с недостатками в подготовке образцов к термомеханическим испытаниям.

Изложенные выше интерпретации полученных данных хорошо подтверждаются исследованием неотожженных и отожженных неориентированных пленок с помощью термомеханического метода по обратимой деформации растяжения при периодическом воздействии нагрузки. На рис. 6, а и б приведены данные этих исследований, из которых видно отличие температур стеклования неотожженных ТАЦ пленок различных степеней вытяжки на образцах, вырезанных параллельно и перпендикулярно к оси ориентации, и полное совпадение этих температур для образцов в случае предварительной тепловой обработки (отжига) пленок.

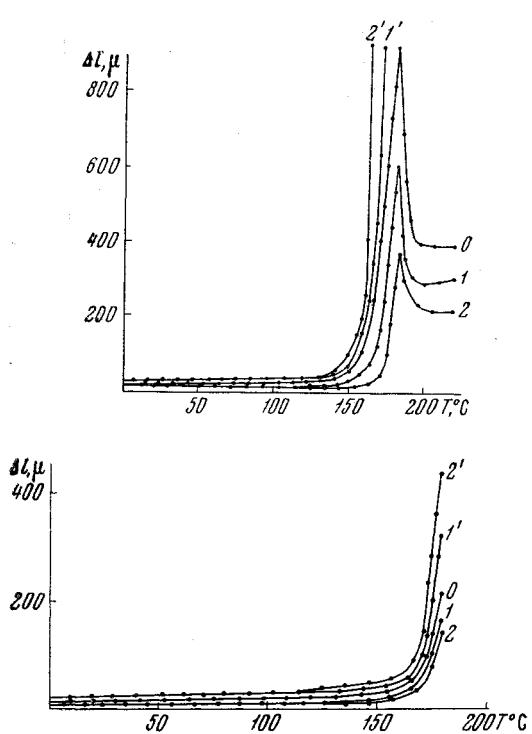


Рис. 6. Температурная зависимость обратимой составляющей деформации растяжения при периодической нагрузке ориентированных аморфных триацетатных пленок:

a — неотожженные пленки (верхний рисунок), *б* — отожженные пленки (обозначения на кривых см. рис. 4)

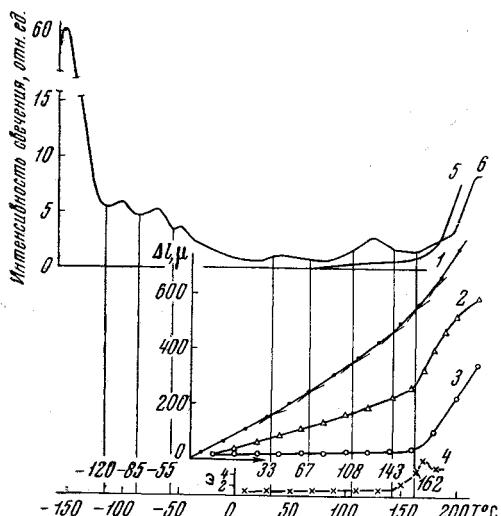


Рис. 7. Температурная зависимость изменения свойств кристаллических неориентированных триацетатных пленок (обозначения на кривых см. рис. 3)

ориентации, — сокращаются. Этот процесс обратим, так как кривые, полученные при нагревании образцов и их охлаждении, совпадают. Причины возникновения отрицательного коэффициента линейного теплового рас-

Кристаллические триацетат-целлюлозные пленки. Рассмотрим влияние кристаллизации на температуры переходов ТАЦ пленок (рис. 7). На кривой теплового расширения кристаллической неориентированной пленки (рис. 7, кривая 1), имеют место изгибы при тех же температурах, как и на отожженной аморфной пленке (см. рис. 3, б). Дилатометрические исследования кристаллических ориентированных пленок (рис. 8) показали, что так же как и у аморфных ориентированных пленок тепловое расширение образцов осуществляется в направлении, перпендикулярном оси ориентации. Коэффициенты теплового расширения пленок в указанном направлении несколько ниже, чем коэффициенты расширения у аморфных ориентированных образцов (см. табл. 1). Значения коэффициентов теплового расширения кристаллических пленок в направлении, параллельном к оси ориентации, в области стеклообразного состояния (см. табл. 1) несколько выше значений коэффициентов теплового расширения аморфных ориентированных образцов. Дилатометрические кривые образцов, вырезанных в направлении оси ориентации с наибольшей вытяжкой, показывают прямолинейный ход температурных изменений. Нарушение прямолинейного характера теплового расширения обнаруживается в направлении, перпендикулярном оси ориентации (ср. кривые 1, 2, 3 с кривыми 1', 2', 3' на рис. 8), на которых легко обнаруживаются пять температурных точек перегиба. В области высокоэластического состояния образцы в направлении, перпендикулярном оси ориентации, значительно расширяются, а в направлении, параллельном оси

ширения рассмотрены в работе [16]. Они сводятся к тому, что при повышении температуры увеличиваются скелетные колебания макромолекул полимера в пределах одних и тех же конформаций. Тогда эти колебания приводят к сокращению длины макромолекул, а отсюда и образца в целом, в направлении, параллельном оси ориентации.

Сравним термомеханические свойства закристаллизованных триацетатцеллюзовых образцов в температурном интервале от 0 до 180° с аморфными отожженными образцами. Как следует из рис. 7, на термомеханических кривых изгиба у кристаллического образца удается обнаружить две температуры перехода при 143 и 162°. В то же время отожженный аморфный образец, кроме этих температур перехода, при более низкой температуре (90°) обнаруживает также третью T_p (рис. 3, б, кривая 4). Термомеханические кривые растяжения неориентированного кристаллического образца (кривые 2, 3 на рис. 7) имеют сходный характер с кривыми неориентированного аморфного отожженного образца (рис. 3, б, кривые 2, 3). Такое же сходство наблюдается в термомеханических кривых ориентированных кристаллических и аморфных отожженных ТАЦ пленок (рис. 9, а, 9, б и 5, б, 6, б). Однако можно обнаружить и отличие между кристаллическими и аморфными отожженными образцами, которое сводится к тому, что абсолютные величины деформаций у кристаллических образцов ниже. Это является естественным следствием возникновения кристаллической структуры, в результате чего ТАЦ пленки обладают более высоким модулем упругости. Наблюдаемые же резкие падения деформации на термомеханических кривых всех типов аморфных ТАЦ пленок при 184° связаны, как известно, с протеканием кристаллизационных процессов. Любопытно, что и на примере ТАЦ — полимера, приближающегося по своим свойствам к жесткоцепным высокомолекулярным соединениям, начало кристаллизационных процессов осуществляется лишь при температурах на 20° выше T_c полимера, что соблюдается как на неориентированных, так и на ориентированных ТАЦ пленках различной степени вытяжки. Термомеханические свойства, описанные выше, относились либо к аморфным ТАЦ пленкам, либо к уже закристаллизованным. Представляло интерес исследовать термомеханическим методом и методами линейной дилатометрии процесс кристаллизации ТАЦ пленок. На рис. 10 приведена термомеханическая кривая неотожженной ТАЦ пленки с вытяжкой 65% в интервале температур от 20 до 270° (кривая 0). Как видно из этой кривой, термомеханические свойства пленки резко отличны в пределах четырех температурных интервалов. В первом температурном интервале (20—90°) термомеханическая кривая 0 почти не отличается от описанной ранее термомеханической кривой аморфной, растянутой до 50%, ТАЦ пленки (кривая 2 на рис. 5, а). Причины падения деформируемости таких пленок с повышением температуры рассмотрены выше. Если нагревание пленки приостановить в этой температурной области и измерить линейные размеры при ее охлаждении, то дилатометрические кривые почти

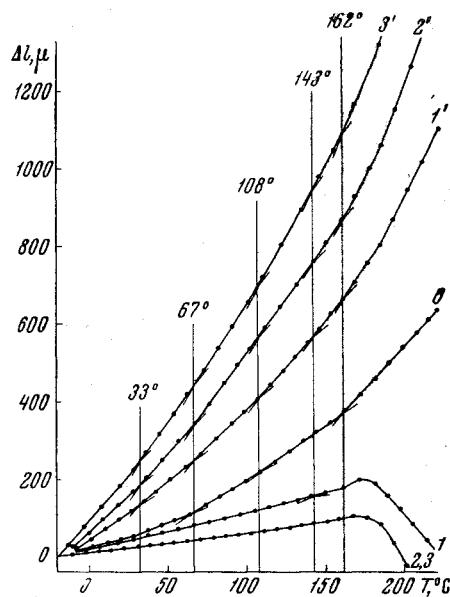


Рис. 8. Температурная зависимость линейных размеров кристаллических ориентированных триацетатных пленок: (обозначения на кривых см. рис. 4)

ТАЦ пленки обладают более высоким модулем упругости. Наблюдаемые же резкие падения деформации на термомеханических кривых всех типов аморфных ТАЦ пленок при 184° связаны, как известно, с протеканием кристаллизационных процессов. Любопытно, что и на примере ТАЦ — полимера, приближающегося по своим свойствам к жесткоцепным высокомолекулярным соединениям, начало кристаллизационных процессов осуществляется лишь при температурах на 20° выше T_c полимера, что соблюдается как на неориентированных, так и на ориентированных ТАЦ пленках различной степени вытяжки. Термомеханические свойства, описанные выше, относились либо к аморфным ТАЦ пленкам, либо к уже закристаллизованным. Представляло интерес исследовать термомеханическим методом и методами линейной дилатометрии процесс кристаллизации ТАЦ пленок. На рис. 10 приведена термомеханическая кривая неотожженной ТАЦ пленки с вытяжкой 65% в интервале температур от 20 до 270° (кривая 0). Как видно из этой кривой, термомеханические свойства пленки резко отличны в пределах четырех температурных интервалов. В первом температурном интервале (20—90°) термомеханическая кривая 0 почти не отличается от описанной ранее термомеханической кривой аморфной, растянутой до 50%, ТАЦ пленки (кривая 2 на рис. 5, а). Причины падения деформируемости таких пленок с повышением температуры рассмотрены выше. Если нагревание пленки приостановить в этой температурной области и измерить линейные размеры при ее охлаждении, то дилатометрические кривые почти

совпадают по их абсолютным значениям с изменением деформации на термомеханических кривых (см. кривые 1, 2 на рис. 10). Второй температурный интервал (90 — 184°) характеризуется увеличением деформации. По-видимому, начало этой деформации связано с вынужденной эластичностью застеклованного полимера, задаваемой достаточно высоким растягивающим усилием. Если нагревание пленки приостановить при 180° , то

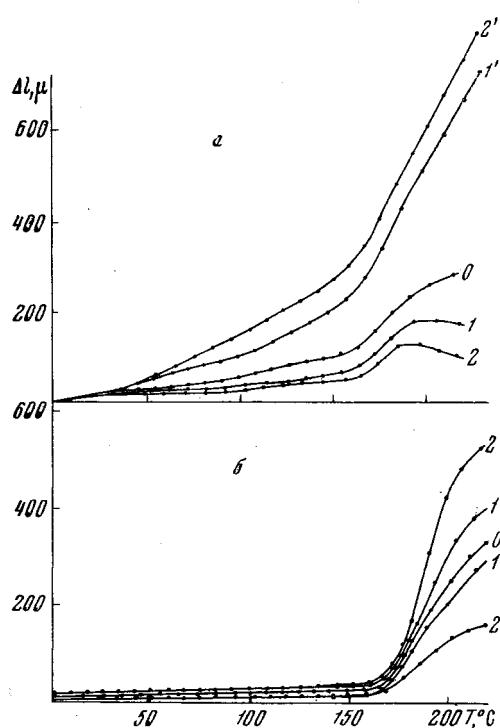


Рис. 9

кривая изменения размера пленки в направлении, параллельном оси ориентации, будет характеризоваться отрицательным коэффициентом линейного расширения (кривая 3 на рис. 10). Третий температурный интервал (184 —

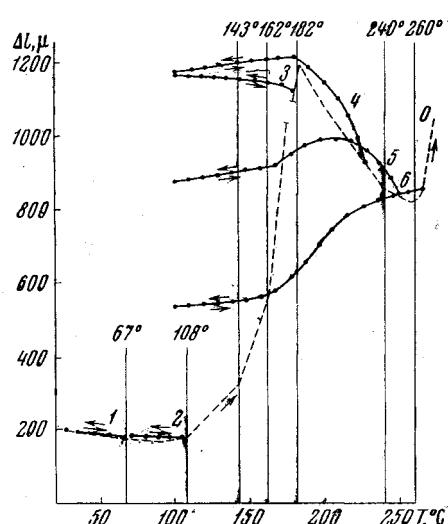


Рис. 10

Рис. 9. Температурная зависимость деформации растяжения кристаллических ориентированных триацетатных пленок:
а — при статической нагрузке; б — обратимой составляющей деформации растяжения при периодической нагрузке (обозначения на кривых см. рис. 4)

Рис. 10. Температурная зависимость деформации растяжения при статической нагрузке и линейных размеров триацетатных пленок с 65% вытяжки вдоль направления ориентации:

0 — кривая деформации при нагрузке 500 Г/м^2 ; 1—6 — изменение линейных размеров пленки, нагретой при фиксированной длине до температур 67 , 105 , 140 , 180 , 230 , 250 , 265° соответственно

260°) термомеханических свойств ТАЦ пленки отображает, с одной стороны, процесс кристаллизации полимера, с другой — характер теплового движения макромолекул. В самом деле, если нагревание приостановить в какой-нибудь температурной точке этого интервала, например при 230 или 250° , то изменение линейных размеров будет характеризоваться кривыми 4 и 5 на рис. 10. Наконец, в четвертом интервале (от 260° и выше) наблюдается повторное повышение деформации ТАЦ пленки, связанной, по-видимому, с началом появления вязко-текучих свойств в результате плавления кристаллических структур. Если приостановить нагревание при 265° , то изменение линейных размеров будет характеризоваться положительным коэффициентом линейного расширения. Изменение линейных размеров ТАЦ пленок в направлении, параллельном оси ориентации, характеризуется кривыми 1—6, которые неоднократно воспроизводились на одних и тех же образцах при нагревании и охлаждении. Если внима-

тельно рассмотреть характер термомеханической кривой в интервале 180—260°, то легко заметить существование в триацетатцеллюлозе двух новых T_{II} (240, 260°). Рис. 11 иллюстрирует термомеханические характеристики растяжения аморфного (кривая 1, 2) и закристаллизованного (кривая 3) в процессе термомеханического испытания образца ТАЦ пленки в температурном интервале протекания кристаллизационных процессов. Здесь также хорошо выявляются температуры стеклования ТАЦ (162°), начало протекания кристаллизационных процессов 184° и высокотемпера-

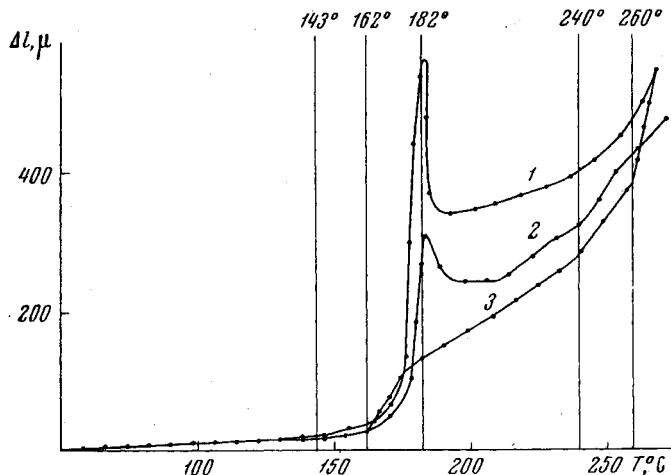


Рис. 11. Температурная зависимость деформации растяжения при периодической нагрузке триацетатных пленок с 65% вытяжки вдоль направления ориентации:

1 — общая деформация при нагревании; 2 — обратимая составляющая при нагревании; 3 — общая деформация при охлаждении

турные T_{II} (240, 260°), особенно четко выявляемые на закристаллизованном образце.

Кривые термолюминесценции кристаллических (рис. 7, кривая 5) и аморфных отожженных образцов ТАЦ (рис. 3, 6, кривая 5) тождественны. Однако радиотермолюминесцентные кривые этих образцов резко различаются (кривые 6 на рис. 3, б и 7). Так, у кристаллических образцов первый пик располагается приблизительно в области —150° и имеет значительно большую интенсивность по отношению к другим пикам как того же кристаллического образца, так и аморфного. Но в области более высоких температур картина меняется: свечение кристаллического образца становится намного слабее. В областях температур —85 и —25° у аморфного образца наблюдается широкий пик высвечивания, а у кристаллического — два слабых пологих пика. Различные кривые радиотермолюминесценции в случае кристаллических и аморфных образцов наблюдаются также в области положительных температур, где свечение сильно ослаблено.

На рис. 12 представлены рентгенограммы аморфных и кристаллических ТАЦ пленок, характеризующих фазовое состояние и степень их ориентации* (см. вклейку к стр. 2021).

В табл. 2 приведены температуры переходов триацетатцеллюлозы, обнаруженные различными методами в настоящей работе и взятые из литературных данных [17—28].

* Рентгенограммы были получены во Всесоюзном научно-исследовательском институте искусственного волокна Л. П. Миньковой, за что авторы выражают ей благодарность.

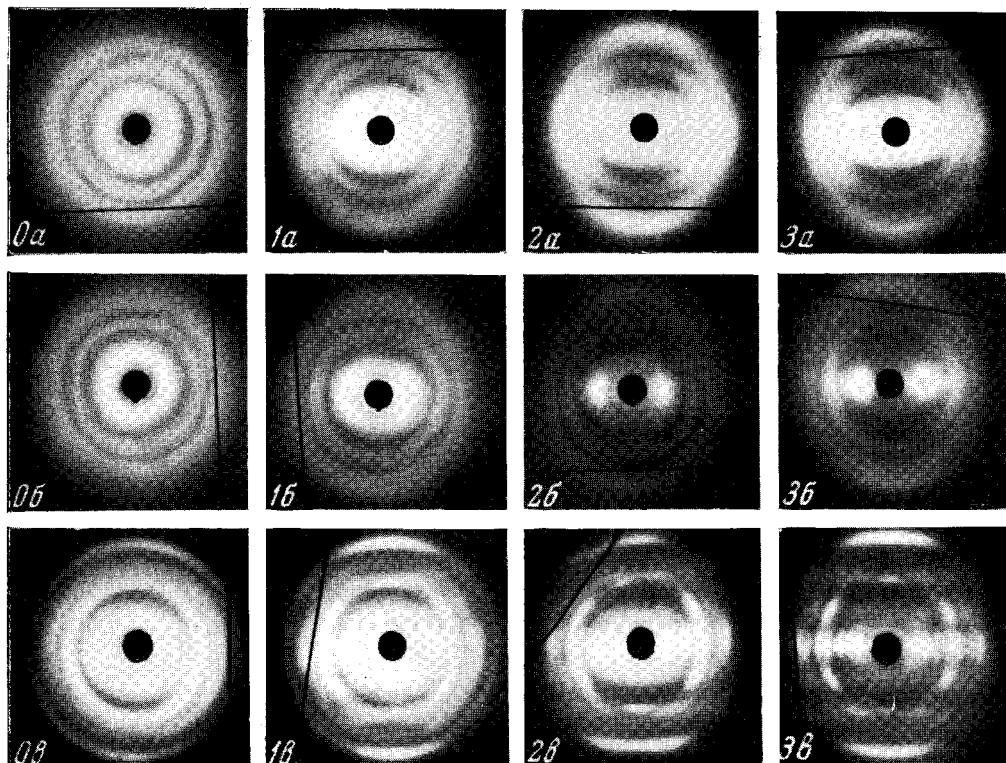


Рис. 12. Рентгенограммы триацетатных пленок:

0a — исходная; *0б* — отожженная до 180° ; *0в* — кристаллическая; *1а* — ориентированная на 20%; *1б* — то же, отожженная до 180° ; *1в* — то же, кристаллическая; *2а* — ориентированная на 50%; *2б* — то же, отожженная до 180° ; *2в* — то же, кристаллическая; *3а* — ориентированная на 65%; *3б* — то же, отожженная до 180° ; *3в* — то же, кристаллическая

Обсуждение результатов

Как это следует из полученных экспериментальных данных, ТАЦ пленки (исходные и вытянутые) как в аморфном, так и кристаллическом состояниях показывают ряд температур переходов, фиксируемых изломами на температурных кривых изменений их свойств. Попытаемся рассмотреть природу этих температурных переходов, используя наши и литературные данные, относящиеся к T_p триацетата целлюлозы. Полученные в настоящей работе и в работах других исследователей температурные переходы определены разными методами, что следует учесть при рассмотрении природы этих переходов. Прежде всего, всеми методами фиксируется T_p в интервале 155–180°, хорошо выявляемая при исследовании термомеханических и электрических (по диэлектрическим потерям) свойств ТАЦ. Природа такой T_p определяется возникновением гибкости макромолекул триацетата целлюлозы, обеспечивающей развитие высокоэластической деформации в результате перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Поэтому справедливо считать 155–180° температурной областью стеклования триацетата целлюлозы. По-видимому, различия в температурах стеклования (155–180°) обусловлены различиями методов и выбором способа определения точки перелома на кривых температурного изменения свойств полимера. В данном исследовании температура стеклования триацетата целлюлозы, определенная по самому началу изгиба на кривых температурного изменения свойств четырьмя независимыми методами, оказалась одной и той же, равной 162°.

Существенное затруднение вызывает установление природы четырнадцати точек перехода ниже температуры стеклования (табл. 2). Температурные точки перехода от –150 до +70° могут возникать, как это отмечалось в работах [1, 19, 20], вследствие подвижности атомов и атомных групп (радикалов), имеющих дипольный характер, содержащихся в макромолекулах ТАЦ. Об этом свидетельствует размытый максимум на кривых, полученных в работе [24] в пределах указанных температур, определенный методом диэлектрических потерь, носящий дипольно-радикальный характер [24]. Подобные же данные в указанном температурном интервале были получены на поливинилацетате, что позволило отнести максимум дипольно-радикальных потерь в триацетате целлюлозы к релаксации диполей ацетильных групп [19, 20].

Полученные в настоящей работе методом радиотермолюминесценции точки переходов в интервале от –130 до +162° показывают, что под влиянием ионизирующего излучения возникающие, по-видимому, ионы рекомбинируют с выделением света [29, 30]. В данной работе были обнаружены методом линейной дилатометрии и термомеханики девять температур переходов в интервале от –5 до 162°, четыре из которых совпадают с T_p , определенными методом радиотермолюминесценции. Температуры перехода –5, 15, 50 и 126° [2] относятся только к неотожженным аморфным неориентированным и ориентированным ТАЦ пленкам. Поэтому возникновение этих T_p может быть связано с передвижкой структурных элементов пленок, наименее взаимодействующих между собой, т. е. с постепенным ступенчатым переходом из неравновесных состояний, заданных условиями пленкообразования и вытяжки, к более равновесным состояниям. Такие T_p указывают, по-видимому, на неравновесную структуру исходных образцов и их число может изменяться в зависимости от истории образования. T_p в температурном интервале от –5 до 162°, совпадающие с полученными радиотермо- и термолюминесцентными методами при –5, 33, 90, 126°, имеют, по-видимому, более сложную природу. С одной стороны, эти T_p связаны, как это отмечалось ранее, с протеканием в ТАЦ пленках окислительных процессов в присутствии кислорода воздуха, что регистрируется изломами на кривых свечения, с другой стороны — с проявлением

Таблица 2

Температуры переходов триацетата целлюлозы

Метод измерения	Температуры перехода (T_{II}), °C																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Объемная дилатометрия	—	—	—	—	—	—	—	30 [18]	50 [17]	—	—	105 [18]	120	—	155 [22]	—	—	—
Линейная дилатометрия	—	—	—	—	—	—5	15	40 [22]	46 [23]	70 и 67	90	112 [23]	[22]	157 [23]	162;	182	—	—
Термомеханический	—	—	—	—45 [22]	—	—	—	33	—	67	90	108	—	143	162;	182 и 240	260; 260 [27]	—
Механические потери	—	—	—	—48 [22]	—	—	—	—	60 [21]	—	—	—	—	140	175 [22]	—	—	—
Дизэлектрические потери	—150 до +75 [24]	—	—	48 [19, 20]	—	—	—	—	—	75 [24]	—	—	—	[22]	180 [21]	—	240	270 [25] [25]
Термолюминесценции	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	—	126	—	162	—	—	—
Радиотермолюминесценции	—196	—130	—85	—55	—25	—	—	33	—	—	90	—	126	—	162	—	—	—
Оптимальные значения	—196	—130	—85	—55	—25	—5	15	33	50	67	90	108	126	143	162	184	240	260

Примечание. В скобках — литературные источники.

подвижности структурных элементов ТАЦ пленок, поскольку при этом резко увеличивается диффузия кислорода в пленке. Температуры перехода при 90, 108, 143°, обнаруженные методами линейной дилатометрии и термомеханики на всех исследуемых образцах, связаны, по-видимому, с разрушением связей между надмолекулярными структурными элементами ТАЦ пленок и проявлением их подвижности.

Природа температурных переходов, лежащих выше температуры стеклования триацетата целлюлозы, может быть объяснена как фазовыми переходами полимера (начало кристаллизации 184°, начало плавления кристаллов 260°), так и, возможно, подвижностью кристаллических надмолекулярных структур ТАЦ пленок (240°), а также возможными изоморфными превращениями кристаллической структуры. Первое предположение подтверждается результатами работы [31], в которой показана возможность возникновения в кристаллических полимерах больших обратимых деформаций в результате передвижки крупных кристаллических блоков при воздействии деформирующих усилий. В данной работе эта температура перехода была также обнаружена на термомеханических кривых воздействием механических усилий (рис. 10 и 11). Несомненно, изложенные выше соображения должны быть дополнены специальными исследованиями по установлению природы обнаруженных температурных переходов как в триацетате целлюлозы, так и в других полимерах. Однако уже полученные в этой работе данные позволяют сделать некоторые обобщения по классификации T_p в полимерах, попытки которых были уже ранее сделаны в работах [32, 33]. Такая классификация T_p в полимерах на примере их конкретных значений для триацетата целлюлозы иллюстрируется табл. 3.

Таблица 3
Классификация температур переходов (T_p) триацетата целлюлозы

Типы температур переходов	Обозначение температур переходов	Температуры переходов
Изофазовые переходы:		
радикальные	$T_{p\text{и}}$	—130, —85, —55, —25, —5*, 15*, 33, 50*
	$T_{p\text{ир}}$	67
сегментальные	$T_{p\text{ис}}$	162
молекулярные	$T_{p\text{им}}$	—
надмолекулярные	$T_{p\text{ин}}$	90*, 108*, 126*, 143*
Фазовые переходы:		
кристаллизационные	$T_{p\text{ф}}$	184
рекристаллизационные	$T_{p\text{фк}}$	240*
плавление кристаллов	$T_{p\text{фр}}$	260
	$T_{p\text{пп}}$	

Как следует из табл. 3, температуры переходов в полимерах могут быть сгруппированы на два самостоятельных типа: изофазовые (для аморфного и кристаллического состояний) и фазовые.

Изофазовые переходы могут быть разделены на переходы, обусловленные подвижностью атомов и атомных групп (радикалов), условно названные нами радикальными, на переходы, связанные с сегментальной подвижностью макромолекул, то что обозначается обычно как температура стеклования или размягчения полимера, на переходы, обусловленные подвижностью макромолекул в целом (молекулярные), и, наконец, переходы, связанные с передвижкой надмолекулярных структурных образований в полимерах. Мы попытались найти места T_p в ТАЦ пленках в соответствии с этой классификацией. По некоторым T_p нет еще достаточно однозначных экспериментальных доказательств отнесения их к той или иной группе (мы их отметили в табл. 3 звездочкой).

Фазовые переходы обусловлены фазовыми превращениями в полимерах, т. е. изменением экстенсивных термодинамических параметров. Вы-

звало затруднение отнесение T_p ТАЦ пленок при 240° к рекристаллизационным процессам, являющихся причиной возникновения этой температуры перехода. Быть может эта T_p связана с возникновением подвижности крупных кристаллических образований и, следовательно, должна быть отнесена к изофазовым переходам надмолекулярного типа. Все изложенное свидетельствует о необходимости расширения экспериментальных работ по изучению температур переходов в полимерах, главным образом с привлечением новых методов.

Выводы

В работе методами линейной дилатометрии, термомеханики, термолюминесценции и радиотермолюминесценции обнаружен ряд температур переходов аморфных и кристаллических триацетатцеллюлозных пленок с различной вытяжкой.

Сделана попытка классификации обнаруженных температур переходов, исходя из характера подвижности структурных элементов пленки и фазовых превращений в них.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Г. П. Михайлов, З. И. Новиков, Ж. техн. физ., 29, 3, 1959.
2. П. В. Козлов, В. Б. Рыжов, Н. Д. Бурханова, Докл. АН СССР, 154, 430, 1964.
3. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 630, 1964.
4. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
5. И. Ф. Кайминь, Химич. волокна, 1966, № 5, 48.
6. Е. Е. Глухов, Высокомолек. соед., 1, 819, 1959.
7. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, З. З. Галейс, Докл. АН СССР 175, 436, 1967.
8. И. Ф. Кайминь, З. З. Галейс, Высокомолек. соед., А9, 245, 1967.
9. G. E. Ashby, J. Polymer Sci., 50, 99, 1961.
10. П. В. Козлов, Б. Н. Коростылев, Ж. физ. химии, 31, 653, 1957.
11. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960.
12. Б. А. Каргин, И. Я. Петров, Ж. физ. химии, 25, 345, 1951.
13. F. Miller, Kolloid-Z. 95, 136, 1941.
14. D. Woods, Nature, 174, 753, 1954.
15. S. Newman, W. P. Fox, J. Polymer Sci., 46, 29, 1960.
16. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 167, 1321, 1966.
17. K. Überreiter, Z. phys. Chem., Abt., B48, 197, 1941.
18. L. Mandelkern, R. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3206, 1951.
19. T. P. Woods, Department of Physiks, Cornell University, 1953.
20. H. Sack, T. R. Cuykendall, T. F. Woods, Phys. Rev., 94, 1414, 1954.
21. K. Nakamura, Chemistry of High, Polymers (Japan), 13, 47, 1956.
22. J. Russel, R. G. Van Kerpel, J. Polymer Sci., 25, 77, 1957.
23. A. Sharples, F. L. Swinton, J. Polymer Sci., 50, 53, 1961.
24. П. Ф. Веселовский, Высокомолек. соед., 4, 1617, 1962.
25. В. Г. Тимофеева, Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 174.
26. В. Г. Тимофеева, Г. Д. Зайцева, Г. М. Бартенев, П. В. Козлов. Там же, стр. 181.
27. В. Б. Рыжов, Н. Ф. Бакеев, Т. Б. Коротаева, П. В. Козлов, Там же, стр. 139.
28. В. Б. Рыжов, Диссертация, 1963.
29. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
30. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Высокомолек. соед., 4, 222, 1962.
31. Г. Г. Кардаш, Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 166, 1155, 1966.
32. R. Boyer, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 6, 503, 1965.
33. G. Greco, S. Leghisso, Material plast. ed elast., 31, 731, 1965.

STUDY OF TRANSITION TEMPERATURES IN CELLULOSE TRIACETATE

P. V. Kozlov, I. F. Kaimin, Z. Z. Galeis,
A. M. Kurbanov, V. A. Kargin

Summary

By means of linear dilatometry, thermomechanical method thermoluminescence and radiothermoluminescence it has been discovered a number of transition temperatures in amorphous and crystalline triacetate films of different elongation degree. It has been attempted classification of the transition temperatures coming from character of motion of structural elements in the films and of the phase transitions in them.