

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1969

Том (4) XI

№ 10

УДК 678.01:53:661.728.82

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ  
ТРИАЦЕТАЦЕТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЭМАНАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Д. Нитцольд, К. Б. Заборенко, Х. Т. Курбанов,  
П. В. Козлов

В настоящее время для всестороннего исследования структуры высокомолекулярных соединений привлекают все новые и новые методы испытания. Недавно нами [1] была сделана попытка использовать для этих целей эманационный метод, который с успехом применялся ранее для исследования низкомолекулярных, чаще всего неорганических веществ [2]. Метод основан на измерении скорости диффузии радиоактивного инертного газа (эмансация) через исследуемое вещество. Источником эманации являются ее материнские изотопы, которые тем или иным путем вводятся в исследуемое вещество. Количественной мерой скорости диффузии является эманирующая способность исследуемого вещества. Последняя определяется как отношение скорости выделения эманации из образца во внешнюю среду к разности скоростей ее образования и распада. Эманирующая способность зависит от коэффициента диффузии эманации в исследуемом веществе и его удельной поверхности. Поэтому путем наблюдения эманирующей способности в ходе термического или механического испытания удастся выявить процессы, связанные с изменением обоих названных параметров.

Данная работа предпринята с целью получения сведений о процессах, протекающих при нагревании в полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии. Объектом исследования служил триацетат целлюлозы (ТАЦ), приближающийся по своим свойствам к жесткоцепным полимерам. Известно, что такие полимеры образуют большое разнообразие неравновесных структурных форм. В силу этого при их термической обработке или приложении механического поля возможны существенные изменения в упаковке структурных элементов, приводящие к изменению свободного объема в таких полимерах. Это неизбежно должно сказаться на характере диффузионного выделения инертного газа, что даст возможность установить температуры соответствующих переходов.

Методика эксперимента

Имевшийся в нашем распоряжении ТАЦ содержал 62,4% связанный уксусной кислоты. Характеристическая вязкость  $[\eta]$ , определенная при 18,5° в метиленхлориде, составляла 2,7.

Исследуемые образцы готовили в виде пленок, содержащих индикаторные количества материнского изотопа эманации — торий-228 (0,2 мкюри или  $10^{-10}$  г на 1 г полимера). Для этого в спиртовой раствор хлорида тория-228 прибавляли стружки ТАЦ (200—300 мг) и давали набухать полимеру в течение нескольких часов. После этого спирт испаряли, а сухой остаток заливали растворителем (смесь метиленхлорида с этиловым спиртом в соотношении 9 : 1 по объему). Из этого раствора медленным упариванием под колпаком с последующей выдержкой в вакууме получали пленки толщиной 80—800 мк.

Пленки нагревали со скоростью 1—2°/мин. Эманацию, выделяющуюся из образца, отсасывали током сухого воздуха и переводили в камеру спиритуационного счетчика. Активность регистрировали при помощи системы автоматической записи, кото-

рая включает дискриминатор, интегрирующий прибор и многоточечный самописец. Принципиальная схема установки показана на рис. 1. Для обеспечения равномерности нагревания и точного фиксирования температуры пленки была сконструирована печь, показанная на рис. 2. Она представляет собой медный блок длиной 120 мм и диаметром 65 мм, в котором высверлены четыре канала. Каналы 1, 2 и 3, 4 попарно соединены с торца. Пленка помещается в канал 2. Воздух проходит сначала через канал 1, где он принимает температуру печи, и затем омывает образец. Для лучшего теплообмена канал 1 набит тонкой медной проволокой. В каналы 3 и 4 вставлены нагревательные спирали. При необходимости через них можно пропускать жидкий азот или его пары.

В отверстие 5, доходящее до середины блока, помещается термопара (в нашем случае хромель-копелевая).

Полученные полтермы эманации, т. е. кривые изменения радиоактивности эманации при нагревании и охлаждении строили, перенося с ленты самописца по точкам через 2,5°.

Исследование подлежали как аморфные, так и кристаллические образцы ТАЦ. Аморфные

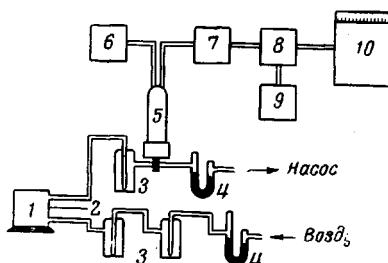


Рис. 1

Рис. 1. Принципиальная схема установки:

1 — печь; 2 — термопара; 3 — осушители; 4 — реометры; 5 — фотоэлектронный умножитель ФЭУ-29 с сцинтилляционной камерой; 6 — выпрямитель ВС-22; 7 — дискриминатор типа ТС; 8 — интегрирующий прибор ИСС-3; 9 — пересчетный прибор ПСТ-100; 10 — многоточечный самописец

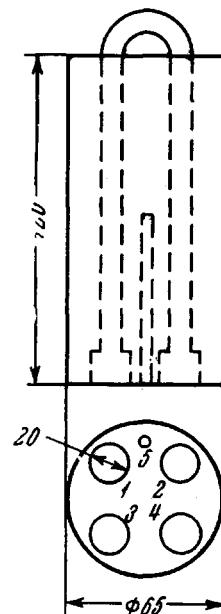


Рис. 2

Рис. 2. Схема печи

образцы получали описанным выше способом, а кристаллические — отжигом аморфных пленок при 210° в течение 30 мин. Дифрактограммы этих образцов показали, что пленки, полученные первым способом, аморфны, а вторым — кристаллические.

### Экспериментальные данные

#### Полтермы эманации аморфного ТАЦ.

Первую серию образцов нагревали от комнатной температуры до 170—175°. Поскольку кристаллизация начинается в интервале 185—200° [3, 4], при таком режиме имелась возможность получить кривые повторного нагревания аморфной пленки. Как правило, один и тот же образец нагревали 8—10 раз, регистрируя эманограммы нагревания и охлаждения. После 4—5 нагреваний пленка еще способна растворяться в метиленхлориде. Многократно нагретый образец (15—20 раз) терял способность растворяться в метиленхлориде, но несколько набухал в нем, однако это практически не влияло на вид получаемых кривых.

Типичная кривая, полученная для нагревания аморфного ТАЦ, показана на рис. 3. На оси ординат отложена активность выделяющейся эманации ( $I$ ), т. е. величина, пропорциональная эманирующей способности.

Согласно теории процесса эманации [5], эманирующая способность ( $E$ ) пропорциональна корню из коэффициента диффузии ( $D$ ), который, в свою очередь, экспоненциально зависит от температуры.

$$E = A + B\sqrt{D}, \text{ где } D = D_0 e^{-Q/Rt}$$

( $A$ ,  $B$  и  $D_0$  — постоянные,  $Q$  — энергия активации,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура, °К).

В тех случаях, когда постоянная  $A$  мала и ее можно пренебречь (что имеет место в нашем случае), в аррениусовых координатах ( $\lg E - 1/T$  или  $\lg I - 1/T$ ) должна получаться прямая с наклоном  $Q/2 \cdot 2,303 \cdot R$ . Однако, как показывает рис. 4, в нашем случае мы получаем не одну, а несколько последовательных прямых с разным наклоном. Это указывает на то, что при нагревании имеют место несколько следующих друг за другом процессов диффузии. Переход от одной прямой к другой осуществляется, как правило, резким изломом, иногда скачком или изгибом. Температуры, соответствующие этим точкам, приведены ниже. Они получены как среднее из 15 кривых.

Наши данные*	45	61	77	100	110	121	141	160
Данные работы [5]	50	67		90	108	126	143	162

Во второй серии опытов пленки аморфного ТАЦ нагревали выше 184°, при которой начинается кристаллизация [4]. Об этом процессе лучше всего судить по кривой первого нагревания. Однако при первом нагревании могут протекать также релаксационные процессы, связанные со снятием напряжений в пленке, которые могут накладываться на эффект, обусловленный кристаллизацией. На рис. 5 показаны кривые первого и второго нагреваний до 200° одного и того же аморфного образца. Видно, что вторая кривая повышается более монотонно, чем первая. Правда, на обеих кривых наблюдается излом в области 190°. Разумно предположить, что после первого нагревания кристаллизация еще не закончилась и продолжается при повторном нагревании выше 190°.

#### Политермы эманирования кристаллического ТАЦ.

Типичная кривая эманирования кристаллического ТАЦ показана на рис. 6. Ход кривой до 170° существенно не отличается от такового для аморфных образцов.

Действительно, ТАЦ, относящийся к жесткоцепным полимерам, кристаллизуется с трудом [3], при этом значительная часть вещества всегда остается в аморфном состоянии. Диффузия же газов в таких полукристаллических системах происходит, в основном, по аморфным областям.

Выше 170° наблюдается ряд новых переходов. Точка в области 195° отмечалась уже на рис. 5, она может быть связана с кристаллизацией (возможно, что отжиг продолжался недостаточно долго). Эффекты при 240 и 267° совпадают с температурами переходов, обнаруженными в работе [4]. Можно согласиться с автором указанной работы, который объясняет их рекристаллизацией и плавлением кристаллов.

#### Ступенчатый отжиг кристаллических пленок ТАЦ.

Чтобы проверить, насколько снятые кривые соответствуют равновесным условиям диффузии инертного газа, нами был получен ряд изотерм.

Нагревание пленок проводили в тех же условиях в течение 40 мин. Температуру повышали через 5°, начиная от комнатной и до 175°.

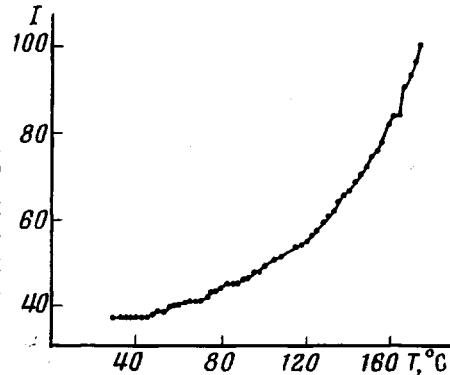


Рис. 3. Типичная эманограмма аморфной ТАЦ-пленки

\* Средние величины.

Результаты двух опытов представлены на рис. 7. Замечено, что уже в первые минуты уровень эманирования устанавливается постоянным и далее практически не изменяется. При построении кривых использовали средние значения из десяти измерений активности.

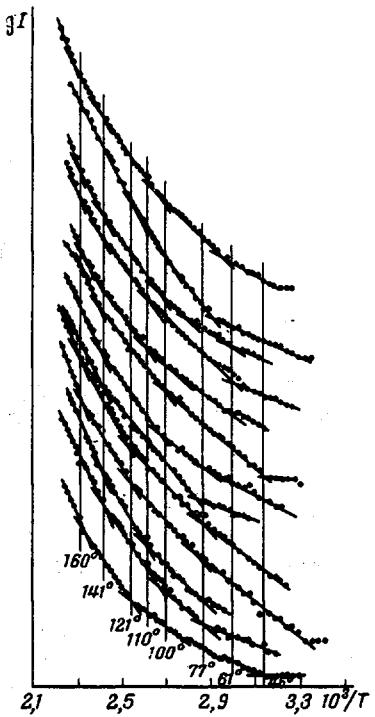


Рис. 4. Эманограммы аморфной ТАЦ-пленки, полученные для повторных нагреваний одного и того же образца в аррениусовских координатах

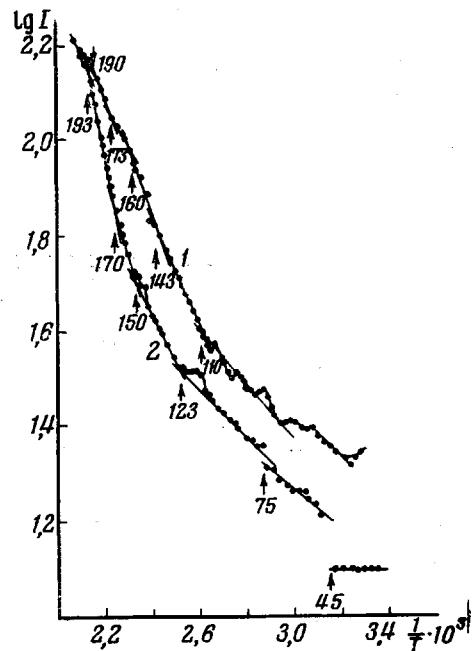


Рис. 5. Политермы эманирования аморфной ТАЦ-пленки от комнатной температуры до 200° (1 — первое, 2 — второе нагревание)

Кривые, полученные таким образом, принципиально не отличаются от кривых непрерывного нагревания. Лишь области перехода от одной прямой к следующей выражены более четко.

### Обсуждение результатов

При рассмотрении диффузии газов или паров в аморфном полимере последний представляют себе обычно как пространственную сетку, образованную атомами или атомными группами с наличием валентных и межмолекулярных связей между ними [6, 7]. Узлы этой сетки совершают тепловые колебания, причем с определенной частотой между ними открываются отверстия или «дырки», через которые могут проскакивать молекулы диффундирующего газа. Процесс диффузии характеризуется определенными значениями энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Согласно взглядам авторов работ [8, 9], межмолекулярные связи в полимерах (ван-дер-ваальсовское и диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи) локализованы при низкой температуре («замороженная форма»), а при определенной температуре они приобретают флюктуационный характер подобно связям в жидкостях («подвижная форма»). Сущность изофазовых переходов заключается в переходе замороженной формы в подвижную.

Следует отметить, что разделение связей на замороженные и подвижные довольно условно, поскольку в обоих случаях речь идет о связях, носящих

флюктуационный характер [6]. Поэтому было бы правильнее истолковать изофазовый переход как проявление повышения частоты флюктуаций.

Изменение частоты флюктуационной сетки межмолекулярных связей с температурой приводит к изменению длины отрезка цепи, кооперативные колебания которого контролируют диффузию. Очевидно, вместе с этим изменяются также энергия активации и предэкспоненциальный множитель, характеризующие процесс диффузии. Можно ожидать, что число таких пе-

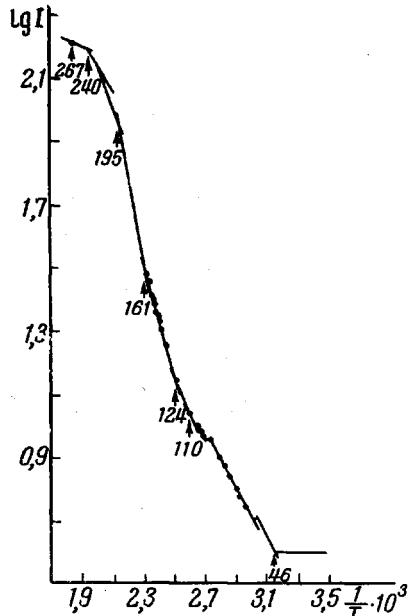


Рис. 6

Рис. 6. Политермы эманации кристаллической ТАЦ-пленки

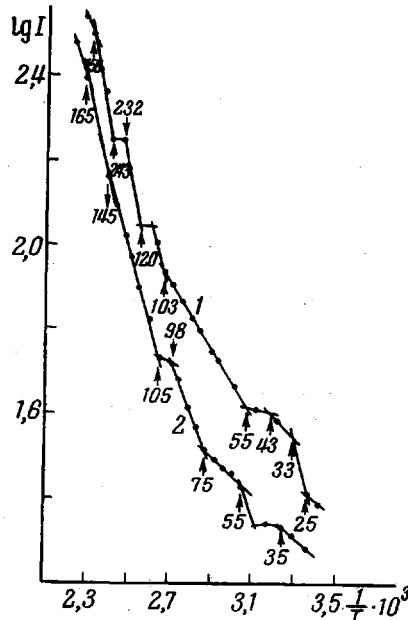


Рис. 7

Рис. 7. Политермы, полученные ступенчатым нагревом кристаллического образца  
(1 — первый нагрев, 2 — повторный нагрев)

реходов в кристаллических и жесткоцепных аморфных полимерах довольно велико, так как разнообразие надмолекулярных образований может привести к целому набору связей между ними с разной энергией и температурой перехода [10].

В свете таких представлений можно интерпретировать полученные данные.

При нагревании в пределах стеклообразного состояния (рис. 4) наблюдается последовательность прямых. Очевидно, каждый прямой участок соответствует процессу диффузии эманации при определенном состоянии межмолекулярных связей. Точки перехода от одной прямой к соседней отражают изменение степени фиксации межмолекулярных связей, т. е. изофазовые переходы. Описанная картина находится в согласии с результатами работы [4], полученными другими методами. Сопоставление наших результатов с данными этой работы показывает достаточно хорошее совпадение. Сравнивая данные о температуре изофазных переходов (см. выше) и рис. 4, можно заметить, что на одной отдельно взятой кривой не проявляются все указанные температуры переходов, а только некоторые из них (особенно переходы при  $120^\circ$  и ниже проявляются не всегда). Даже ступенчатым отжигом в течение 40 мин. в условиях, обеспечивающих лучшую воспроизводимость, не удается получить одновременно все переходы в процессе одного нагревания образца.

Этот несколько неожиданный факт можно объяснить следующим образом. Известно, что застеклованные жесткоцепные полимеры представляют

собой термодинамически неравновесные системы. Надо полагать, что в таких полимерах в ходе одного нагревания и охлаждения могут не осуществляться все возможные состояния.

Авторы выражают глубокую благодарность Н. Ф. Бакееву за интерес к настоящей работе и за участие в обсуждении результатов.

### Выводы

1. Эманационный метод применен к исследованию структурных переходов полимеров в стеклообразном состоянии при нагревании. Получены кривые нагревания и охлаждения для аморфного и кристаллического ТАЦ.

2. В области 20—170° выявлен ряд изофазных переходов, которые следует объяснить изменением степени фиксации межмолекулярных связей.

3. Совпадение обнаруженных эффектов с данными, опубликованными в последнее время, свидетельствует об эффективности применения эманационного метода для исследования структурных переходов в полимерах.

Московский государственный  
университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
24 V 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Заборенко, Д. Нитцольд, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А9, 240, 1967.
2. О. Хан, Прикладная радиохимия, Госхимиздат, 1947; К. Е. Zimens, Z. phys. Chem., A191, 1, 1942.
3. В. Б. Рыжов, Н. Ф. Бакеев, Т. Б. Коротаева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
4. М. Ф. Каймич, Диссертация, 1967.
5. S. Flugge, K. E. Zimens, Z. phys. Chem., B42, 179, 1939.
6. В. А. Каargin, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1967.
7. A. Kumins, C. J. Rolle, J. Roteman, J. phys. Chem., 61, 1290, 1957.
8. R. D. Andrews, T. J. Hammack, J. Polymer Sci., B3, 655, 1965.
9. R. D. Andrews, T. J. Hammack, J. Polymer Sci., B3, 659, 1965.
10. В. А. Каargin, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., А9, 264, 1967.

### STRUCTURAL TRANSITIONS IN CELLULOSE TRIACETATE AS STUDIED WITH EMANATION TECHNIQUE

*D. Nitzold, K. B. Zaborenko, Kh. T. Kurbanov, P. V. Kozlov*

### Summary

By studies of evolution of radioactive inert gas at continuous heating of the sample, series of isophase transitions in cellulose triacetate have been discovered in the region 20—170°C which could be attributed to changing in intermolecular bonds. Correlation of the observed effects with the latest data on cellulose triacetate points out that emanation technique can be effectively used for studies of structural transitions in polymers.