

**2. Высказано предположение о существовании комплекса состава 1:1 из расчета на атом кислорода цепи и мономера ДЭАХ.**

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17 VII 1970

**ЛИТЕРАТУРА**

1. F. E. Bailey, H. G. France, J. Polymer Sci., **49**, 397, 1961.
2. A. A. Blumberg, S. S. Pollack, C. A. I. Hoeve, J. Polymer Sci., **A2**, 2499, 1964.
3. A. A. Blumberg, J. W. Wyatt, J. Polymer Sci., **B4**, 653, 1966.
4. R. Iwamoto, Y. Saito, N. Ishihara, H. Tadokoro, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 1509, 1968.
5. H. D. Kobs, Dissertation Techn. Hochschule Aachen, 1963.
6. N. Davidson, H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 316, 1942.
7. E. Bonitz, Chem. Ber., **88**, 742, 1955.
8. G. E. Coates, R. A. Whitcombe, J. Chem. Soc., 1956, 3351.
9. T. R. Crompton, Analysis of organoaluminium and organozinc compounds, Oxford — London, 1968.
10. B. S. Takeda, R. Tagao, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1567, 1965.
11. E. G. Hoffmann, G. Schomburg, Advances Molecular Spectroscopy, v. 2, Oxford — London, 1962, p. 804.
12. K. Liegler, W. Kroll, Liebigs. Ann. Chem., **629**, 167, 1960.
13. Н. И. Корнеев, А. Ф. Попов, В. А. Кренцель, Комплексные металлоорганические катализаторы, изд-во «Химия», 1969.
14. О. С. Гамок, Ю. И. Рубцова, Т. Ф. Малиновская, Г. Б. Манелис, Ж. физ. химии, **39**, 2319, 1965.
15. Л. И. Бударин, Я. Б. Яцимирский, Успехи химии, **37**, 469, 1968.

УДК 541.64:539.3:547.458.82

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
СТУДНЕЙ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

**Н. И. Галкина, Ю. В. Зеленев, В. М. Аверьянова**

Известно, что в студнях полимеров существует молекулярная упорядоченность, определяющая возникновение надмолекулярных структур [1, 2]. Так как о их влиянии на физические свойства студней жесткоцепных полимеров почти ничего неизвестно, изучение связи между релаксационными свойствами и строением подобных полимерных систем представляется весьма актуальным. Основным фактором, определяющим поведение студней жесткоцепных полимеров при изменении температуры, является наличие пространственной сетки [3], узлы которой образуются за счет действия полярных, ван-дер-ваальсовых и водородных поперечных межмолекулярных связей, а также в результате перехлестов и переплетений макромолекул полимера. В процессе студнеобразования происходит упорядочение структуры студня вплоть до образования микроблоков (эффективные размеры которых на два — три порядка больше размеров свободных сегментов) и пачек. Внутри пространственной сетки находится концентрированный раствор более низкомолекулярных фракций полимера. Структура полимерного студня во многом сходна со структурой каучукоподобного полимера, состоящего из упорядоченных микрообластей, связанных свободными полимерными цепями в единую пространственную сетку [4]. Поэтому можно предполагать, что механизмы релаксационных процессов, протекающих при низких температурах в студнях и каучукоподобных полимерах, имеют много общего. В то же время для полимерных студней характерны некоторые специфические свойства, обусловленные особенностями их структуры.

Исследование динамических механических свойств студней производных целлюлозы в широком интервале температур имеет практическое значение, так как позволяет получать информацию, необходимую для улучшения свойств волокон и пленок, изготавляемых из этих жесткоцепных полимеров. В настоящее время динамические механические методы используются в качестве основных методов релаксационной спектрометрии, позволяя получать информацию о взаимосвязи между свойствами и структурой полимеров в широком интервале температур. Однако до сих пор они не применялись для исследования студней производных целлюлозы. Это, по-видимому, связано со значительными методическими трудностями, так как модули упругости полимерных студней невелики, а механические потери их весьма значительны.

Нами исследовались динамические механические свойства студней три-(ТАЦ) и диацетатов (ДАЦ) целлюлозы с бензиловым спиртом в режиме вынужденных резонансных колебаний.

Проводили исследования образцов 20%-ных студней ТАЦ со степенью этерификации  $\gamma = 300$ , а также образцов 20 и 40%-ных студней вторичного ДАЦ с  $\gamma = 230$ , полученных через стадию набухания полимера в бензиловом спирте в течение 30 час. при комнатной температуре. Затем образцы нагревали в термостате до полного растворения полимера, после чего они подвергались застудневанию и их выдерживали при  $20^\circ$  в течение четырех суток. Измерения производили на приборе «язычкового» типа в температурном интервале  $-110 + 50^\circ$ . Основные динамические механические характеристики исследуемых образцов рассчитывали по формулам [5]

$$E_{\text{дин}} = \frac{4\pi^2 \rho l^4}{(1,875)^4 d^2} v_r^2, \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta v}{v_r}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{дин}}$  — динамический модуль упругости Юнга,  $l$ ,  $d$  — длина и толщина образца соответственно,  $\rho$  — плотность образца,  $\operatorname{tg} \delta$  — тангенс угла механических потерь,  $v_r$  — резонансная частота,  $\Delta v$  — частотный интервал, на границах которого амплитуда колебаний падает до 0,7 от своего значения при резонансной частоте.

Энергия активации различных релаксационных процессов, проявляющихся для образцов ТАЦ и ДАЦ, оценивалась по формулам [5]

$$U^{(1)} = 32,2 \cdot R T_{\text{макс}}^{(1)}, \quad U^{(2)} = U^{(1)} T_{\text{макс}}^{(2)} / T_{\text{макс}}^{(1)}, \quad U^{(3)} = U^{(1)} T_{\text{макс}}^{(3)} / T_{\text{макс}}^{(1)}, \quad (2)$$

где  $U^{(1)}$  и  $T_{\text{макс}}^{(1)}$  — энергия активации и температура главного максимума соответственно,  $U^{(2)}$ ,  $T_{\text{макс}}^{(2)}$  и  $U^{(3)}$ ,  $T_{\text{макс}}^{(3)}$  — энергия активации и температура побочных максимумов. Кроме того, величина энергии активации была рассчитана по формуле (3), учитывающей зависимость  $U$  от частоты и температуры [6]

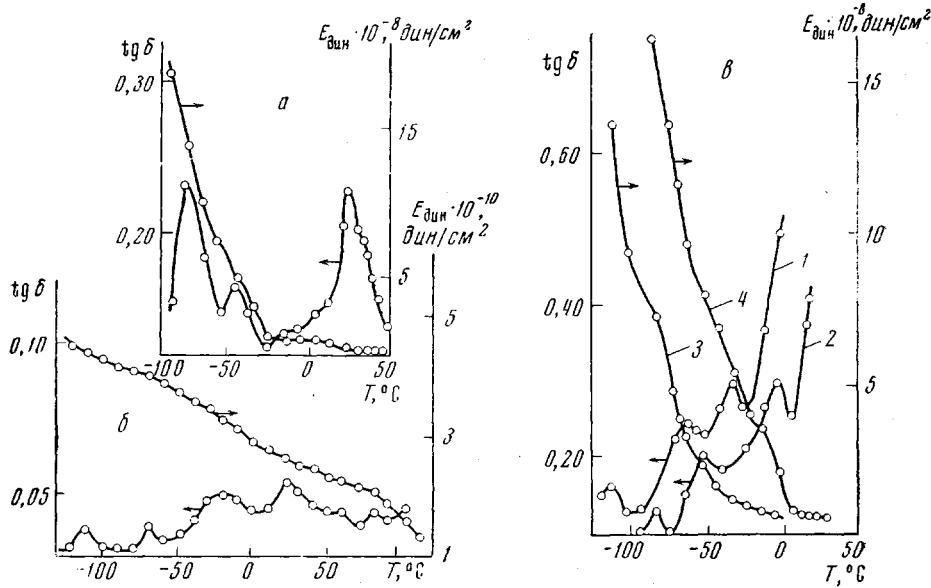
$$U = \frac{R \lg v_0 - \lg v_{\text{макс}}}{\lg e} T_{\text{макс}}, \quad (3)$$

где  $\lg v_0 = 12$  для процессов сегментального типа и  $\lg v_0 = 13$  для локальных процессов.

На рисунке, *a* приведены результаты исследования динамических механических свойств студня ТАЦ. На кривой температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  наблюдается три максимума (при  $-80$ ,  $-50$ ,  $+30^\circ$ ). В этих же областях температур проявляется изменение  $E_{\text{дин}}$ . При достижении  $-80^\circ$ , по-видимому, начинается некооперативное движение пиранозных колец целлюлозной цепи. Естественно, что этот релаксационный процесс имеет место при более низкой температуре, чем у твердого образца ТАЦ, для которого некооперативное движение пиранозных колец становится возможным лишь при  $-30^\circ$ ,  $-20^\circ$  [7, 8] (рисунок, *b*).

При повышении температуры до  $-50^\circ$  начинается движение сегментов макромолекул, потерявших связь с сеткой или частично связанных с ней. Из данных таблицы видно, что величина энергии активации процессов, протекающих при  $-50$  и  $30^\circ$ , совпадает со значением энергии активации процессов, в которых кинетическими единицами являются сегменты макро-

молекул. Используя представления о релаксационных процессах, связанных с надмолекулярными образованиями в каучукоподобных полимерах [9], и исходя из предположения о наличии вышеуказанной аналогии можно полагать, что в интервале температур  $+20$ ,  $+40^\circ$  происходит обратимое разрушение упорядоченных надмолекулярных структур путем отрыва отдельных сегментов от микроблоков под действием температуры



Температурная зависимость  $E_{\text{дин}}$  и  $\text{tg } \delta$  для 20%-ного студня ТАЦ с бензиловым спиртом (а), для ТАЦ (б) и для студней ДАЦ с бензиловым спиртом: 1, 2 — 20, 3, 4 — 40% ДАЦ (в)

и напряжения [10]. Слабо проявляющийся максимум  $\text{tg } \delta$  при  $-20^\circ$  можно отнести к размораживанию движения молекул бензилового спирта, небольшая часть которого всегда находится в студнях ТАЦ в несвязанном состоянии.

По аналогии с полимерами в твердом состоянии, в студнях ДАЦ следует ожидать меньшей упорядоченности надмолекулярной структуры вследствие нерегулярного строения полимерных цепей, что подтверждается

#### Энергия активации релаксационных процессов в студнях ТАЦ и ДАЦ разных концентраций

Расчетное значение энергии активации, $\text{ккал}/\text{моль}$	20% ТАЦ с бензиловым спиртом		20% ДАЦ с бензиловым спиртом		40% ДАЦ с бензиловым спиртом	
	температура перехода, °С					
	30	-50	-80	-30	-60	-110
По формуле (2)	19,5	14,4	12,6	15,6	13,7	10,6
По формуле (3)	15,7	12,5	10,8	12,8	12,0	9,1
						14,1
						16,8
						14,4
						12,4
						10,6

экспериментально. Фон внутреннего трения студней ДАЦ оказывается выше и возрастает с увеличением температуры быстрее, чем у студней ТАЦ. На рисунке, в приведены кривые температурных зависимостей  $E_{\text{дин}}$  и  $\text{tg } \delta$  для студней ДАЦ в бензиловом спирте с содержанием полимера соответственно 20 и 40 вес. %. Для 20%-ного студня ДАЦ характерно наличие трех максимумов на кривой  $\text{tg } \delta = f(T)$  (при  $-110$ ,  $-60$  и  $-30^\circ$ ).

Увеличение концентрации полимера в студне приводит к уменьшению подвижности кинетических единиц, поэтому аналогичные релаксационные

процессы в 40%-ном студне ДАЦ протекают при более высоких температурах. Механизм этих процессов по нашим представлениям может быть описан следующим образом. Максимумы  $\text{tg } \delta$  студней ДАЦ имеют ту же природу, что и у студней ТАЦ. Но в результате уменьшения порядка в надмолекулярных структурах студней ДАЦ по сравнению со студнями ТАЦ возможность движения одинаковых кинетических единиц в студне ДАЦ появляется при более низких температурах. Так, движение пиранозных колец в 20%-ных студнях ДАЦ начинается на  $30^\circ$  ниже, чем у студней ТАЦ той же концентрации. Размораживание движения свободных и частично связанных с пространственной сеткой молекулярных цепей происходит в 20%-ном студне ДАЦ в интервале температур — 50, — 40°.

Температура, при которой начинается движение элементов надмолекулярных структур и сегментов пространственной сетки, может приниматься за температуру механического стеклования. При увеличении концентрации полимера в два раза максимум  $\text{tg } \delta$ , ответственный за движение элементов надмолекулярных структур, проявляется при более высокой температуре (на  $30^\circ$ ), а интенсивность его возрастает. По-видимому, при увеличении концентрации полимера в студне возрастают количество узлов полимерной сетки, что и определяет проявление данных эффектов.

### Выводы

1. Исследование динамических механических свойств студней ацетатов целлюлозы показало, что в интервале температур  $-110$ ,  $+50^\circ$  протекают релаксационные процессы, связанные с подвижностью различных кинетических единиц.

2. По рассчитанным величинам энергии активации одни релаксационные переходы, проявляющиеся у студней ацетатов целлюлозы, были отнесены к локальным, а другие — к сегментальным процессам.

3. Увеличение степени замещения и концентрации полимеров приводит к повышению значений температуры переходов, величины динамического модуля и значения энергии активации релаксационных процессов в изученных студнях.

Московский государственный педагогический  
институт им. В. И. Ленина  
Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
20 VII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Е. М. Белавцева, В. Б. Толстогузов, Д. Б. Изюмов, Высокомолек. соед., **B10**, 640, 1968.
- М. М. Иовлева, С. И. Бандуряин, С. П. Папков, Высокомолек. соед., **B10**, 186, 1968.
- S. Kuoichiro, O. Yasuji, Repts Progr. Polymer Phys., Japan, **12**, 107, 1969.
- Г. Л. Слонимский, В. Б. Толстогузов, Д. Б. Изюмов, Высокомолек. соед., **B12**, 160, 1970.
- Ю. В. Зеленев, Диссертация, 1964.
- Ю. В. Зеленев, Труды III межвузовской конференции пед. институтов по радиофизике и спектроскопии, Москва, 1968, вып. 5, 225.
- G. K. Dwyk, W. F. Bartos, N. S. Steck, SPE Trans, **4**, 98, 1964.
- А. И. Артиухов, Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., **B9**, 138, 1967; R. Meredith, Bay-Sang Hsu, J. Polymer Sci., **61**, 271, 1962.
- В. И. Глазков, Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Сб. Релаксационные явления в твердых телах, изд-во «Металлургия», 1968, стр. 682.
- Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., **A12**, 922, 1970.