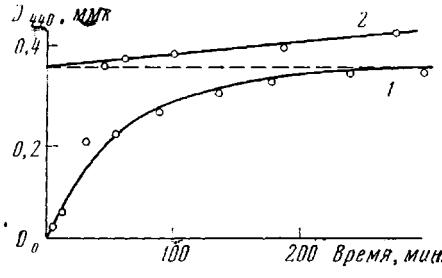


## КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИИМИДОВ

**П. П. Нечаев, Ю. В. Моисеев, С. В. Виноградова,  
Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, В. В. Коршак**

Свойства новых циклических полимеров, образующихся путем внутримолекулярной циклизации линейных гетероцепочных полимеров, во многом определяются завершенностью процесса циклизации, т. е. количеством «дефектных» структур. Поэтому оценка степени циклизации имеет большое значение как в практическом, так и в теоретическом отношении. Как правило, в настоящее время степень циклизации определяют методом ИК-спектроскопии полимеров [1], который оказывается нечувствительным при низком содержании дефектных структур (<5%).



Кинетические кривые гидролиза нециклизованных карбоксиамидных связей (1) и имидных связей (2) в полиимиде анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенил-2,2-пропана

Пунктир —  $D_{infty}$

25—96°, по накоплению аминогрупп, которые определяются по цветной реакции с *N,N'*-диэтиламино-*n*-бензальдегидом ( $\lambda = 440$  мкм,  $\epsilon = 4,75 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>). Как видно из рисунка, при низких температурах (35°) имеет место быстрый гидролиз, обусловленный наличием нециклизованных карбоксиамидных связей ( $k^{35\circ}_{\text{эфф}} = 2,6 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>); при высокой температуре (96°) эта реакция протекает практически мгновенно и наблюдается медленный гидролиз имидного цикла ( $k^{96\circ}_{\text{эфф}} = 3,5 \cdot 10^{-5}$  мин<sup>-1</sup>). Исходя из кинетических данных, степень циклизации может быть легко определена по формуле

$$X = 1 - \left( \frac{D_{infty} - D_0}{D_{infty}} \right),$$

где  $X$  — степень циклизации,  $D_0$  — начальная оптическая плотность, отвечающая концевым аминогруппам полимера,  $D_{infty}$  — предельная оптическая плотность, отвечающая аминогруппам после окончания гидролиза нециклизованных группировок,  $D_{infty} = \epsilon c$ , где  $c$  — мольная концентрация раствора полимера в расчете на элементарное звено полимера).

Для исследуемого полиимida анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенил-2,2-пропана, полученного циклизацией соответствующей полiamидокислоты в растворе при 25° под действием уксусного ангидрида и пиридина, степень циклизации составляет 93,6%, причем последующий прогрев этого полиимida при 200° в нитробензоле в течение 7 час. привел к увеличению степени циклизации до 96,4%.

Определенная таким способом степень циклизации полиимидов анилинфлуорена и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой и 3,3',4,4'-дифенилфталидтетракарбоновой кислот достигает 99,6%.

### Выводы

Предложен новый кинетический метод определения степени циклизации растворимых полиимидов, основанный на различной гидролитической стойкости имидных и нециклизованных *o*-карбоксиамидных связей.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969.
2. Ю. В. Моисеев, П. П. Нечаев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, т. 5, Хельсинки, 1972, 121.

## KINETIC METHOD OF ESTIMATION OF THE CYCLIZATION DEGREE OF POLYIMIDES

*M. M. Nechaev, Yu. V. Moiseev, S. V. Vinogradova,  
Ya. S. Vygodskii, G. E. Zaikov, V. V. Korshak*

### Summary

A new kinetic method is suggested for determination of the cyclization degree of soluble polyimides based on different hydrolytic stability of imide and uncyclized *o*-carboxyamide bonds.

УДК 541.64:620.187

## НОВЫЙ СПОСОБ ПРЕПАРИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

*E. X. Разиков, X. Т. Перемколова, И. И. Исамухамедова,  
Х. У. Усманов*

Для изучения внутренней фибриллярной структуры природных и искусственных целлюлозных волокон обычно используют два метода препарирования образцов для электронно-микроскопических исследований. Первый метод — механическое диспергирование, т. е. обработка в дезинтеграторах с последующим ультразвуковым воздействием [1—4], второй — получение ультратонких срезов [5—9]. Однако оба метода имеют существенные недостатки.

Метод диспергирования, хотя и позволяет получать важную информацию о фрагментах фибриллярной структуры и об отдельных структурных элементах целлюлозных волокон, не дает возможности судить о реальной их микроструктуре, так как он основан на разрушении структуры волокна. Второй метод является весьма трудоемким, причем для микротомирования требуется нахождение эффективной закрепляющей среды для фиксации волокон.

В литературе имеются некоторые работы, в которых были сделаны попытки применить метод скола полимера на холода с последующим снятием реплики с поверхности сколов [10—13].

Однако таким путем можно изучить лишь довольно толстые волокна (филаменты), а в случае целлюлозных волокон, диаметр которых не превышает 20—25 мкм, структуру их поперечных сечений. Внутреннюю фибриллярную (продольную) структуру целлюлозных волокон таким способом невозможно исследовать.

Поэтому цель данного исследования — разработка простого и быстрого метода препарирования для электронно-микроскопической оценки внутренней микроструктуры целлюлозных волокон, основанного на принципе последовательного отделения слоев волокон начиная с поверхности до их центра.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты хлопковое волокно и образец, модифицированный путем радиационно-химической прививки полиметакриловой кислоты (ПМАК) (привес 60%).

Пучок волокон расчесывается так, чтобы получился слой параллельно расположенных волокон. Далее пластиинка из зеркального стекла, толщиной 12 мм, размерами 50 × 100 мм устанавливается плоскостью 12 × 50 мм на среднюю часть слоя волокон так, чтобы оси волокон были направлены перпендикулярно к длине пластиин-