

ляет предположить вероятность корреляции не с объемом бокового заместителя (M_{II}), а с величиной потенциального барьера вращения U , который будет максимальным для MMA ($U=20,0$ ккал/моль). Эти представления согласуются с полученными значениями энергии активации начальных процессов (таблица).

Величина автокаталитического эффекта m мало меняется в изученных пределах температур (50–90°) (рисунок). Однако во всех случаях введение второго компонента снижает автокаталитический эффект, что следует из сравнения констант скоростей реакции алкоголиза ВА–ВФИ-79,5 при концентрации кислоты 0,2 моль/л.

| $T, ^\circ\text{C}$ | 70 | 80 | 90 |
|-----------------------------------|------|------|------|
| $k_0 \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$ | 0,88 | 2,08 | 2,91 |
| m | 5,0 | 5,2 | 4,9 |

Ранее высказанное Сакурада и Сакагути [11] предположение о пропорциональности автокаталитического эффекта содержанию в цепи ВА-звеньев, не подтверждается нашими данными. Скорее всего автокаталитический эффект зависит от величины блоков ВА в цепи сополимера и, видимо, существует критическая величина такого блока, при которой автокаталитический процесс сохраняется.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
14 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., A14, 2503, 1972.
2. А. Ф. Николаев, Н. В. Даниэль, М. Э. Розенберг, А. П. Кейв, М. В. Кирпичева, Т. К. Соловьева, Пласт. массы, 1969, № 6, 8; Н. В. Даниэль, А. Ф. Николаев, Пласт. массы, 1970, № 6, 7.
3. Н. В. Даниэль, А. П. Кейв, А. В. Клопова, А. Ф. Николаев, Ж. прикл. химии, 45, 1530, 1972.
4. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. И. Дувакина, Т. А. Няппи, Высокомолек. соед., A10, 1806, 1968.
5. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. Г. Шибалович, Г. П. Стареевская, Высокомолек. соед., B13, 608, 1971.
6. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Л. В. Чашникова, Ж., прикл. химии, 44, 1605, 1971.
7. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневская, Н. А. Воронова, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., 4, 1053, 1962.
8. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1965.
9. J. Sakurada, Химия и технол. полимеров, 2, 80, 1964.
10. Н. А. Платэ, Сб. Успехи химии и технологий полимеров, «Химия», 1970, стр. 58.
11. J. Sakurada, J. Sakaguti, D. Nisino, K. Fudrito, K. Ino, J. Chem. Soc. Japan, 68, 847, 1965.

УДК 541(64+127):539.107

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ИМИДИЗАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 3,3',4,4'- ТЕТРАКАРБОКСИДИФЕНИЛОКСИДА И БЕНЗИДИНА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Т. И. Борисова, Н. А. Адррова, Н. А. Никонорова

Макромолекулы ароматических полиимидов (ПИ) содержат в основной цепи большое количество циклических группировок, в том числе смежных, имеющих общие связи. Внутреннее вращение в таких цепях су-

щественно ограничено, и молекула обладает значительной кинетической жесткостью, а следовательно, и повышенными значениями T_c . Поэтому особый интерес представляет изучение механизмов молекулярной подвижности и релаксационного поведения ПИ, с которыми связаны ценные физико-механические характеристики полимеров данного класса. Одна из задач данной работы — исследование молекулярной подвижности макромолекул ПИ с целью установления влияния отдельных элементов ее структуры на релаксационное поведение полимера.

Двухстадийный метод получения, при котором окончательное превращение в ПИ происходит за счет реакции в цепях с выделением воды, осложнен протеканием побочных реакций, в частности, гидролиза полiamидокислот (ПАК) и ПИ [1–3]. В связи с этим встает вопрос об изучении реакции внутримолекулярной циклизации ПАК. Распространенным методом исследования кинетики имидизации является метод ИК-спектроскопии. Однако его чувствительность ограничена при больших степенях имидизации полимида. В настоящей работе сделана попытка применить для исследования кинетических характеристик превращения ПАК в ПИ метод диэлектрических потерь, что являлось второй задачей работы.

Объектом исследования выбран ПИ на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и бензидина (ПИ-ДФОБ), кристаллизующийся при высоких температурах *.

Методика эксперимента

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и электрической емкости C образцов ПАК-ДФОБ и ПИ-ДФОБ проводили в диапазоне частот 0,06–300 кГц при -180 – 400° . Пленочные образцы толщиной 10–30 мкм получали выпариванием растворов ПАК в ДМФА. Исходными считали образцы ПАК, подвергнутые сушке при 50° и 10^{-2} тор в течение суток. Метод внутримолекулярной имидизации — термический. О степени завершенности имидизации судили по изменению диэлектрических потерь и емкости ПИ при 140 – 160° . Полностью имидизованными считали образцы, где отсутствует область $\tan \delta_{\max}$ при указанных температурах. Для снятия временных зависимостей $\tan \delta$ при постоянных частоте f и температуре использовали исходные образцы ПАК, которые помещали в термостат с заранее заданной температурой.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости $\tan \delta$ и C исходного образца ПАК-ДФОБ. Скорость изменения температуры образца составляла 1 град/мин. При -20 – 50° наблюдается область максимума $\tan \delta = \varphi(T)$, которую приписывают дипольной поляризации, связанной с присутствием в образце воды [4–8]. В ПИ эта область отсутствует, если образец достаточно высушен.

При 145° в исходной ПАК-ДФОБ обнаружена вторая область $\tan \delta_{\max}$, которая обладает рядом специфических признаков [4, 9, 10]. В этой области диэлектрические потери зависят от времени выдержки образца при $T=\text{const}$. После прогревания до 400° эта область потерь исчезает.

Происхождение диэлектрических потерь в данном интервале температур может быть связано в основном с дипольно-сегментальной поляризацией ПАК, количество которой убывает во времени в результате внутримолекулярной дегидратации макромолекул. По-видимому, в поляризацию вносят вклад и молекулы ДМФА, образующие устойчивые комплексы с группами $\text{C}=\text{O}$.

Зависимость $\tan \delta$ от времени при 100 – 170° позволяет использовать эту величину в качестве характеристики глубины превращения ПАК и ПИ.

На рис. 2 представлены примеры временных зависимостей $\tan \delta$ при $T=\text{const}$ исходных ПАК. Начальный подъем кривых $\tan \delta = \varphi(t)$ может быть частично отнесен за счет влияния на диэлектрические потери резкого увеличения количества воды при имидизации.

* Кристаллизация ПИ-ДФОБ установлена рентгенографически Ю. Г. Баклагиной.

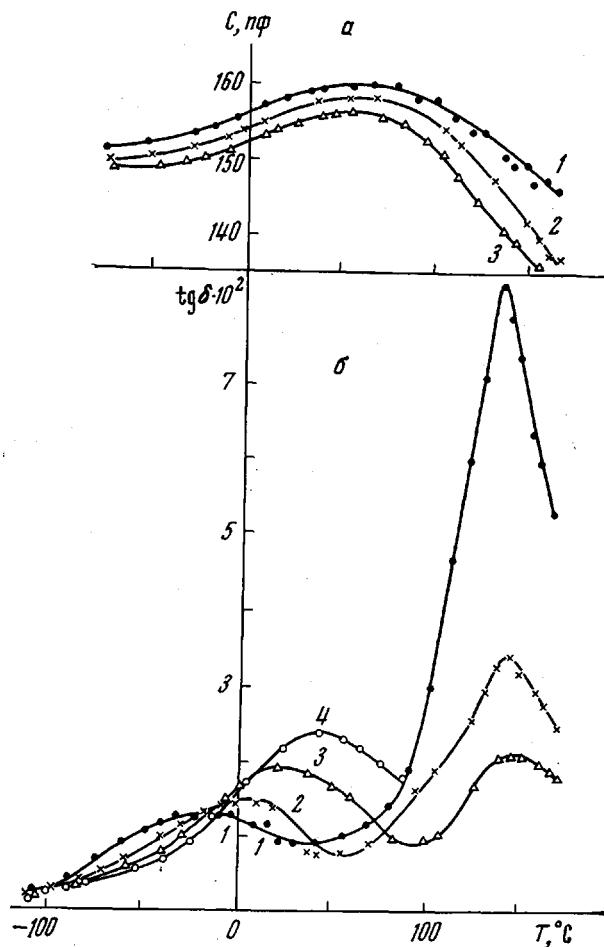


Рис. 1. Температурные зависимости C (а) и $\text{tg } \delta$ (б)
ПАО-ДФОБ при $f=0,1$ (1), 1,0 (2), 10 (3) и 100 кГц
(4)

При не слишком высоких температурах ($88-115^\circ$) кривая $\text{tg } \delta=\varphi(t)$ соответствует двум пересекающимся отрезкам, т. е. химический процесс можно аппроксимировать в виде двух реакций первого порядка. Константы скоростей обеих фаз реакции отличаются в пределах одного порядка (рис. 3). Значения констант скоростей согласуются с величинами, ранее полученными для ПИ другого строения [1, 11, 12].

В течение быстрой стадии достигается степень превращения, близкая к предельной при данной температуре. При $130-160^\circ$ быструю и медленную фазы реакции разделяет некоторая промежуточная область. Последняя может быть обусловлена удалением примесей, например, образующего комплексы ДМФА, или с перераспределением доли побочных механизмов, сопровождающих имидизацию ПАО (гидролиз ПАО и ПИ и др.).

Теплота активации ΔH практически одинакова для быстрого и медленного этапов реакции (19 и 18 ккал/моль соответственно). Различия в скоростях поэтому следует отнести за счет энтропийного фактора. Полученные значения ΔH не слишком отличаются от соответствующих величин, рассчитанных из данных ИК-спектроскопии [11, 13] или термографии [14] для других ПИ.

В пленках ПИ-ДФОБ, в которых в результате термообработки область $\text{tg } \delta_{\max}$ при $140-160^\circ$ полностью подавлена, были изучены температурно-частотные зависимости $\text{tg } \delta$ и диэлектрической проницаемости (рис. 4).

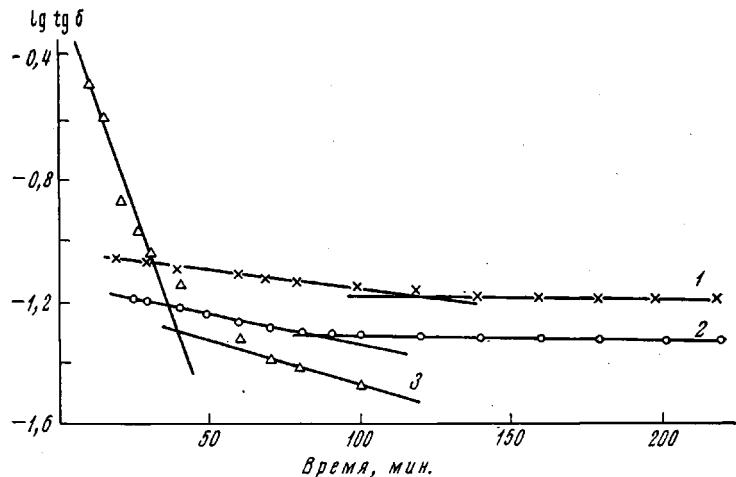


Рис. 2. Зависимость $\tg \delta$ ПАК-ДФОБ от времени при 98 (1), 115 (2) и 132 (3)

При низких температурах ($20\text{--}180^\circ$), кроме возможной релаксации дипольной поляризации молекул воды, другие релаксационные процессы не обнаружены. При $20\text{--}400^\circ$ в ПИ-ДФОБ имеются две релаксационные области $\tg \delta_{\max}$ — при $180\text{--}240$ и при $340\text{--}380^\circ$. Было изучено влияние продолжительного нагревания ПИ-ДФОБ при 400° на характеристики

каждой из указанных областей потерь. Пятичасовое прогревание не повлияло на положение и величину $\tg \delta_{\max}$ при $180\text{--}240^\circ$. Поэтому нельзя согласиться с предположением о низкомолекулярных примесях и концевых группах как источнике рассматриваемых дипольных процессов по поводу аналогичных наблюдений в полихиноксалинах [15]. Термообработка должна была бы изменить число концевых групп вследствие доимидизации [16] и уменьшить количество низкомолекулярных примесей.

Параметры области $\tg \delta_{\max}$ при $T > 300^\circ$ после прогревания при 400° заметно не изменились, но они стали существенно другими после выдержки в течение 3 час. при 430° . Величина $\tg \delta_{\max}$ стала ниже, и вся область переместилась к более высоким температурам.

Отсутствие боковых групп позволяет однозначно связать обе области $\tg \delta_{\max}$ с движением главной цепи ПИ-ДФОБ. Внутреннее вращение в цепи требует смещения громоздких группировок: бензольных колец и гетероциклов. Поэтому вращение становится возможным только при очень высоких, по сравнению с полимерами других классов, температурах.

Рис. 3. Зависимости константы скорости реакции имидизации ПАК-ДФОБ k (мин^{-1}) от обратной температуры: 1 — быстрая, 2 — медленная фаза реакции

Наличие двух областей $\tg \delta_{\max}$ позволяет предположить существование двух диэлектрически активных форм подвижности основной цепи, которые отличаются либо протяженностью кинетической единицы, либо углом поворота изомера. Действительно, рентгеноструктурные исследования ориентированных пленок полиэфиримидов показали, что кристаллизации предшествуют этапы ступенчатой смены упаковки и упорядоченности взаиморасположения макроцепей [17, 18]. Это возможно только при последовательной активизации определенных видов движения цепи.

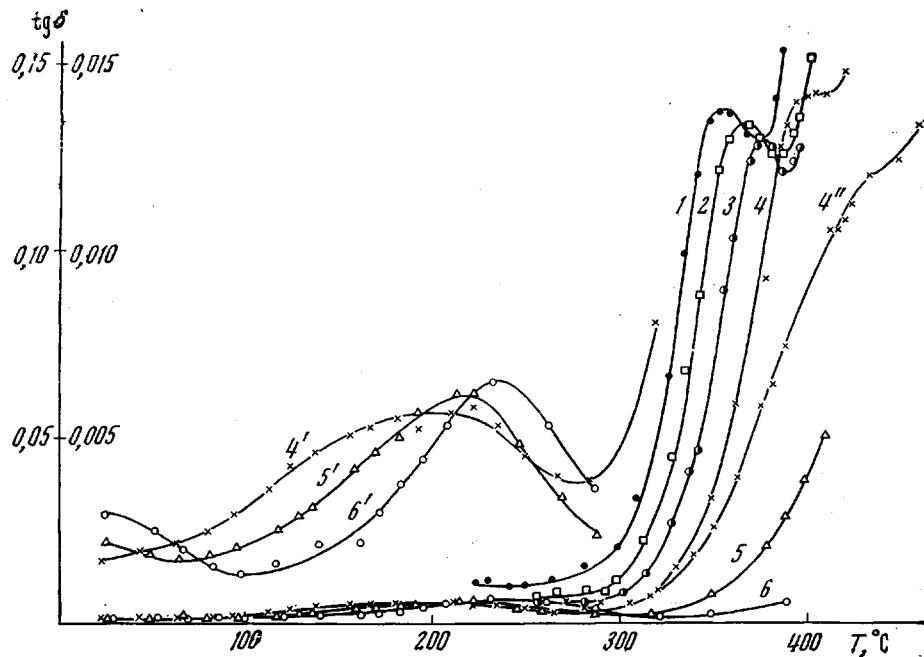


Рис. 4. Температурная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ ПИ-ДФОБ при $j=0,1$ (1), 0,2 (2), 0,4 (3), 1 (4–4''), 10 (5, 5') и 100 $\text{кг}/\text{моль}$ (6, 6'). Масштаб справа относится к кривым 4', 5', 6'. Кривая 4'' получена для образцов, прогретых при 430° в течение 3 час.

Температура стеклования ПИ-ДФОБ по диэлектрическим данным составляет 297° . Энергия активации при этом не столь велика, как можно было бы ожидать для цепей с такой кинетической жесткостью — 58 $\text{ккал}/\text{моль}$. Возможно, это является особенностью полимеров, построенных из линейных цепей, уложенных преимущественно параллельно поверхности пленки. Отсутствие боковых привесков и большое количество плоских элементов должно способствовать образованию относительно малого числа зацепления в физической сетке полимера. В связи с этим сегментальное движение встречает не слишком высокое сопротивление. Локальной подвижности при 180 — 200° соответствует энергия активации 63 $\text{ккал}/\text{моль}$. Экстраполированное значение температуры $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при 1 гц равно 180° . Таким образом, кажущаяся энергия активации локального процесса практически равна таковой для сегментального процесса.

Повторяющееся звено ПИ-ДФОБ отличается от звена полипиромеллитимида на основе 4,4'-диаминодифенилоксида тем, что атом кислорода расположен не в диаминной, а в диангидридной части звена. ПИ-ДФОБ имеет более низкую T_c (для полипиромеллитимида T_c по диэлектрическим измерениям составляет 385° [19]); следовательно, изменение структуры, благодаря которому шарнирный атом оказывается в диангидридной части звена, существенно облегчает внутреннее вращение в цепи ПИ, делая ее кинетически более гибкой.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
2 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2825, 1971.
2. К. Н. Власова, М. Л. Доброготова, Л. Н. Суворова, Л. Н. Емельянова, Пласт. массы, 1971, № 10, 24.
3. D. H. Kaelble, E. H. Cirlin, J. Polymer Sci., C35, 101, 1971.

4. Н. А. Адррова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. Мирзаев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., А14, 2166, 1972.
 5. R. M. Ikeda, J. Polymer Sci., B4, 353, 1966.
 6. G. A. Bernier, D. E. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 12, 593, 1968.
 7. E. Butta, S. DePetris, M. Pasquini, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1073, 1969.
 8. Г. А. Лущейкин, Б. С. Грингут, Высокомолек. соед., Б14, 53, 1972.
 9. Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Синтез, структура и свойства полимеров, под ред. М. М. Котона, «Наука», 1970.
 10. В. В. Коршак, В. М. Мамедов, Г. Е. Голубков, Высокомолек. соед., А14, 2329, 1972.
 11. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gag, C. E. Sroog, J. Polymer. Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
 12. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А13, 2006, 1971.
 13. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А9, 2185, 1967.
 14. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбауэр, В. Г. Шелгаева, Высокомолек. соед., Б9, 201, 1967.
 15. W. Wrasidlo, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1603, 1971.
 16. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 587, 1967.
 17. Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Э. Л. Участкина, М. Д. Френкель, П. М. Танумина, Л. Н. Емельянова, М. Л. Доброхотова, Высокомолек. соед., А14, 1087, 1972.
 18. А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Н. А. Адррова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., А15, 153, 1973.
 19. J. M. Barton, J. P. Critchley, Polymer, 11, 212, 1970.
-

УДК 539.2:547.458.81

«БОЛЬШЕПЕРИОДНАЯ» СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ш. Туйчиев, Д. Рашидов, Н. Султанов

Многими электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что в целлюлозе и ее производных наблюдаются большие периоды ~500–700 Å [1–3]. В [4] приведены малоугловые фоторентгенограммы для целлюлозных волокон таких, как опытный шелк и фортизан, в которых обнаружены большие периоды ~170–200 Å.

Цель настоящей работы – исследование большепериодной структуры в целлюлозе и ее производных.

В качестве объектов исследования использовали следующие целлюлозные материалы. Промышленное вискозное полифильтарное волокно (вискоза) со степенью полимеризации 400; промышленный натуральный шелк (НШ), очищенный от серцина. Пленки триацетатцеллюлозы (ДАЦ) отливали из 5%-ного раствора ДАЦ в диксане и циклогексаноне; затем для полного удаления растворителя их прогревали при 100° до постоянного веса образца; промышленные пленки триацетатцеллюлозы (ТАЦ) и нитроцеллюлозы (НЦ) марки РТ-1 и РМ-1.

Волокна из вискозы и НШ отжигали в термокамере при 150 и 170° 90 час. и затем выдерживали в кипящей воде 30–60 мин., после чего образцы высушивали при 50°.

Исходные пленки из НЦ, ДАЦ и ТАЦ вытягивали при 140° на 70%. После ориентационной вытяжки пленки ДАЦ и ТАЦ отжигали в термокамере. Температуру отжига варьировали в пределах 180–230°, время отжига – от 1 до 4 час. Затем отожженные образцы выдерживали в кипящей дистиллированной воде в течение 1 часа и высушивали. Пленки из НЦ также ориентировали при 140° на 70%, а затем отжигали их при 140° в течение 1 часа.

Большеугловые фото- и ионизационные рентгенограммы получали на установках УРС-55А и УРС-50И, малоугловые исследования проводили на стандартной рентгеновской камере КРМ-1 со щелевой коллимацией. Угловая ширина первичного пучка на половине его максимума интенсивности составляла 2'40''. Во всех исследованиях использовали Cu K_{α} -излучение, фильтрованное никелем.

Как видно из рисунка, на исходных неотожженных образцах не наблюдаются малоугловые рефлексы, и интенсивность рассеяния падает