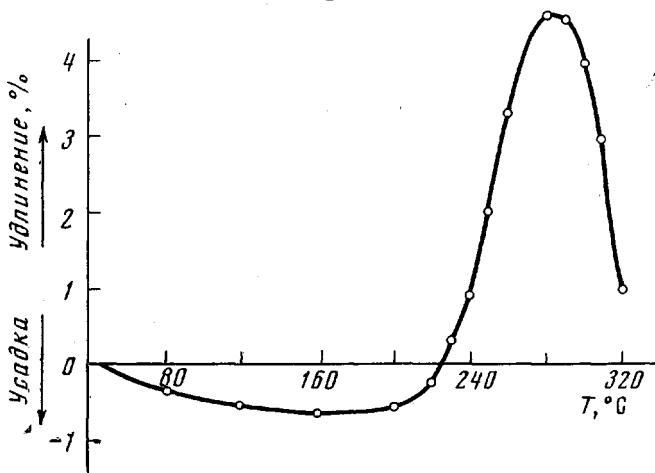


О СПОНТАННОМ УДЛИНЕНИИ ГИДРАТЦЕЛЛЮЗНЫХ ВОЛОКОН

А. Т. Калашник, С. П. Панков

При исследовании деформации гидратцеллюзных волокон при высоких температурах было обнаружено, что в области температур, отвечающих согласно работе [1], температуре стеклования T_c , вместо ожидаемой усадки (сокращения длины), что характерно для гибкоцепных полимеров, наблюдается удлинение.

На рисунке представлена одна из типичных кривых деформации для вискозного волокна, полученная при скорости нагревания 45 град/мин.



Температурная зависимость самопроизвольного удлинения гидратцеллюзного волокна

Такая высокая скорость нагревания исключает существенное химическое превращение целлюлозы до температур порядка 280° (по термогравиметрическим данным интенсивный распад целлюлозы начинается выше 280°).

В области температур до 200—220° наблюдается небольшая усадка волокна, связанная, по-видимому, с удалением равновесной влаги. При приближении к T_c начинается резкий прирост длины, который достигает максимума при температурах порядка 280°. Выше этой температуры начинает сказываться термический распад целлюлозы, сопровождаемый сокращением длины волокна. Удлинение волокна в интервале температур 220—280° протекает без дополнительной нагрузки на волокно.

Спонтанное удлинение целлюлозного волокна выше T_c можно объяснить, по-видимому, только тем, что термодинамически равновесному состоянию целлюлозы как жесткоцепного полимера отвечает упорядоченное, а не разупорядоченное состояние.

Такое предположение согласуется с представлениями, выдвинутыми Флори в его работе [2].

Как было показано Флори, для жесткоцепных полимеров, имеющих высокую асимметрию макромолекул, равновесным состоянием является параллельная укладка макромолекул. Если в процессе получения полимерного материала стеклование наступает раньше, чем цепи примут равновесное состояние, то при последующих операциях (нагревание выше температуры стеклования или умеренная пластификация, снижающая T_c) создается возможность перехода в равновесное состояние, следствием чего и является спонтанное удлинение материала (волокна).

Аналогичные явления были отмечены в работе [3] на пленках из триацетата целлюлозы и в работе [4] на волокнах из ацетата целлюлозы. Не исключено, что описываемые явления для гидратцеллюлозных волокон свидетельствуют о возможности перехода аморфной части целлюлозы в жидкокристаллическое состояние. Это обстоятельство могло бы открыть новые возможности для объяснения некоторых специфических особенностей в структуре гидратцеллюлозных волокон.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
9 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
2. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 60, 1956.
3. T. G. Majury, H. J. Wellard, International Symposium on Macromolecular Chemistry, IUPAC, Torino, Itali, 1954.
4. Б. А. Фоменко, Л. П. Перепечкин, Б. В. Васильев, Н. И. Наймарк, Высокомолек. соед., A11, 1971, 1969.

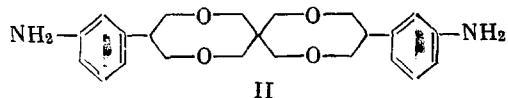
УДК 541.64 : 542.954

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 3,9-бис-(3-аминофенил)-2,4,8,10-ТЕТРАОКСАСПИРО-5, 5-УНДЕКАНА

*М. М. Котон, Т. М. Киселева, Н. П. Кузнецов,
С. Н. Николаева, Ю. Н. Сазанов*

В последнее время внимание исследователей привлекают полимеры, содержащие спироциклические звенья. Получены полиамиды на основе 3,9-бис-(3-аминопропил)-2,4,8,10-тетраоксаспиро-5,5-ундекана и адипиновой кислоты с высокими температурами плавления [1]. Низкомолекулярные полииамиды, содержащие спироциклические звенья, синтезированы конденсацией 2,2-бис-(аминометил)-1,3-диаминопропана с пиромеллитовым диангидридом [2]. При поликонденсации *транс*-1,4-бис-(аминометил)-1,4-диаминоциклогексана с диангидридом 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты получены полимеры, нерастворимые в органических растворителях и устойчивые на воздухе до 400°. Поэтому представляло интерес синтезировать и изучить свойства некоторых полимеров, содержащих спироциклические звенья.

С этой целью, исходя из пентаэритрита [3, 4] и *m*-нитробензальдегида в растворе в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, был синтезирован 3,9-бис-(3-нитрофенил)-2,4,8,10-тетраоксаспиро-5,5-ундекан (I), восстановлением которого получен 3,9-бис-(3-аминофенил)-2,4,8,10-тетраоксаспиро-5,5-ундекан (II)



На основе этого диамина получены полиамиды, полииамиды, полизифириамиды и полимочевины и изучены их некоторые свойства (табл. 1—3). Спироциклические ароматические полиамиды растворимы в ДМФ и из раствора образуют бесцветные, хрупкие пленки. Спироциклические полимочевины также растворимы в ДМФ. Полимочевины на основе дифенил-