

Кривые зависимости малоуглового рассеяния рентгеновых лучей от угла $\phi=2\theta$ для образца исходного полимера III (1) и образцов после прогревания при 190 (2), 380 (3) и 500° (4)

При этом анализ большеугловых рентгенограмм показал, что полимеры оставались аморфными. По мере повышения температуры нагревания наблюдалось увеличение интенсивности рассеяния и смещение рефлексов в сторону меньших углов (кривые 3, 4). Обнаруженные эффекты не связаны с порядком отражения периодически повторяющегося мономерного звена, так как между положениями большеуглового меридионального (002) и малоуглового рефлексов не наблюдалось соответствия.

Авторы выражают благодарность Ю. С. Надежину за помощь в эксперименте.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступило в редакцию
7 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.

УДК 541.64:536.58:547.458.81

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Каймин И. Ф., Иоелович М. Я., Смыш Л. И.

Известно [1—4], что у целлюлозы имеется несколько температурных переходов, связанных с увеличением подвижности различных элементов ее молекулярного строения. При пластификации целлюлозы низкомолекулярными веществами возможно уменьшение температур соответствующих переходов T_p . Так, под действием низкомолекулярных веществ наблюдали

Образцы в виде пленок толщиной 5—100 мкм были получены из растворов полиамидокислот (ПАК) в ДМФ по способу, описанному в [1]. Изучение проводили как на исходных пленках ПАК, так и прогретых при различных температурах (40—500°). Измерения выполняли на рентгеновских установках КРМ-1 ионизационным и на УРС-55 фотографическим методами. Малоугловые данные были получены при щелевой коллимации источника и приемника. Использовали CuK_{α} -излучение, фильтрованное Ni. На рисунке приведены кривые МРРЛ для полимера III. Аналогичные зависимости были получены нами и для остальных полимеров. Пленки ПАК, прогретые до 40°, давали диффузное рассеяние (кривая 1). Прогревание образцов до 190° приводило к появлению малоугловых рефлексов (кривая 2).

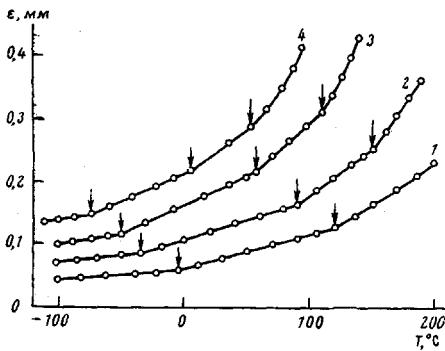


Рис. 1. Термомеханические кривые образцов целлюлозы с содержанием ТЭФАО 0 (1); 12,7 (2); 22,0 (3) и 36% (4); стрелками указаны температура перехода

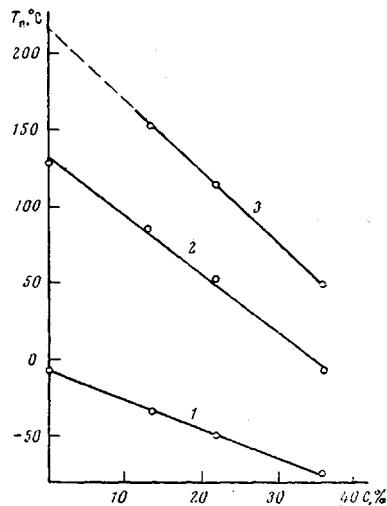


Рис. 2. Зависимость T_n от содержания ТЭФАО в целлюлозе: 1 — T_{n_1} ; 2 — T_{n_2} ; 3 — T_{n_3}

смещение некоторых температурных переходов целлюлозы (при 220° [5] и -5° [2, 3]) в область более низких температур.

В данной работе изучали изменение температурных переходов целлюлозы при ее пластификации триэтилфениламмонийоксидом (ТЭФАО).

Для исследований использовали целлюлозу, полученную размолом исходной древесной целлюлозы холодного облагораживания (СП-900, α -целлюлозы — 98,5%) в шаровой мельнице в течение 1 часа. Целлюлозу сушили до постоянного веса при 110° и 10^{-2} тор. Пластификацию целлюлозы осуществляли введением в нее определенных количеств 35%-ного водного раствора ТЭФАО и разбавителя (ацетона). Смесь тщательно перемешивали и сушили до постоянного веса. Содержание ТЭФАО в целлюлозе определяли весовым методом.

Исследования проводили термомеханическим методом на пенетрометре [6] в атмосфере сухого азота. Деформацию измеряли с точностью до 5 мкм, а температуру — с точностью до 0,5°. В качестве хладоагента использовали жидкий азот. Нагревание осуществляли в динамическом режиме со скоростью 2 град/мин. Образцы для термомеханических испытаний готовили в форме таблеток диаметром 5 и высотой 3 мм путем прессования под давлением 100 кГс/см² и 20°. Перед опытом образцы дополнительно прогревали при 110° в течение 1 часа. Для каждого образца проводили 3 параллельных опыта и рассчитывали средний результат. Разброс при определении T_n не превышал 5°.

Результаты термомеханических испытаний представлены на рис. 1. Видно, что у образцов непластифицированной целлюлозы происходит резкое увеличение температурного коэффициента деформации при -5° (T_{n_1}) и 120° (T_{n_2}). Близкие к этим значениям T_n были установлены в работах [1—3, 7]. Температурные переходы пластифицированной целлюлозы наблюдаются при более низких температурах, чем для непластифицированной. При определенной концентрации пластификатора в целлюлозе ($c \leq 12\%$) появляется еще один переход (T_{n_3}). С увеличением содержания ТЭФАО все три перехода смещаются в область более низких температур (рис. 2). Экстраполяцией концентрационной зависимости T_{n_1} , T_{n_2} , T_{n_3} на нулевое содержание пластификатора были получены следующие значения T_n непластифицированной целлюлозы: -5, 130 и 220°. Последнее значение T_n было установлено ранее в работе [5].

Ниже представлены данные о влиянии термообработки в динамическом режиме на степень полимеризации (СП) целлюлозы (по кадоксену). Тер-

мообработку проводили со скоростью 1,5 град/мин в атмосфере сухого азота.

T, °C	100	150	180	200	220	250
СП	550	548	485	400	168	100

Как видно, даже при непродолжительной термообработке при температуре выше 180° происходит существенная деполимеризация целлюлозы. Из-за химических изменений целлюлозы (деструкции [8] и окисления [9]), которые осуществляются уже в области 180—200°, определение физических переходов при более высоких температурах прямым путем без применения пластификации затруднено.

При интерпретации установленных температурных переходов непластифицированной целлюлозы необходимо отметить, что подвижность боковых групп пиранозных звеньев проявляется уже при —100—70° [10, 11], т. е. значительно ниже, чем рассматриваемые переходы. Значения T_{α_1} и T_{α_2} практически не зависят от морфологии, степени упорядоченности и молекулярной массы целлюлозы [3, 7]. Вследствие этого данные переходы не могут быть связаны с движением элементов надмолекулярной структуры целлюлозы, а также макромолекул в целом (текучестью). В то же время с увеличением содержания неупорядоченных областей интенсивность переходов возрастает [2, 3].

На основании изложенного наиболее вероятно отнести переходы к изменению характера подвижности пиранозных звеньев в неупорядоченных областях целлюлозы.

Методом ИК-спектроскопии было установлено, что при температурах, близких к T_{α_1} и T_{α_2} , происходит резкое уменьшение энергии водородных связей целлюлозы [9, 12, 13]. В этих же температурных областях наблюдается минимум времени спин-решеточной релаксации протонов [11, 14] и резкое уменьшение второго момента линии ЯМР [15], свидетельствующие об увеличении подвижности протонов в целлюлозной матрице вследствие разрушения водородных связей.

В области 220° возможно разрушение наиболее сильных водородных связей [9]. Однако этому процессу сопутствуют химические изменения. Таким образом, при достижении определенных температур происходит разрушение водородных связей различной энергии, что приводит к последовательному увеличению подвижности пиранозных звеньев.

По данным Кленковой [16] выдержка сухой целлюлозы, активированной метиламином, при 20° без доступа влаги приводит к некоторому уменьшению ее внутренней поверхности. При дилатометрических исследованиях инклюидированной, высушенной целлюлозы, проведенных в атмосфере инертного газа, выше 0° наблюдалось ее уплотнение, которое усиливалось при 120° [17]. Методом ЭПР в области 0—20° установлено значительное увеличение скорости рекомбинации радикалов в сухой, предварительно облученной целлюлозе [18]. В работе [19] было обнаружено, что при 120° происходит частичная рекристаллизация сухой аморфной целлюлозы, полученной омылением триацетатцеллюлозы в безводной среде.

Таким образом, увеличение внутримолекулярной подвижности целлюлозы в области температурных переходов способствует осуществлению самопроизвольных релаксационных процессов, приводящих к установлению более равновесного состояния.

Институт химии
древесины АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
7 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Back, E. Didriksson, Svensk papperstidn., 72, 687, 1969.
2. И. Ф. Кайминъ, М. Я. Иоелович, Высокомолек. соед., Б15, 764, 1973.
3. М. Я. Иоелович, И. Ф. Кайминъ, Р. Э. Рейзинъш, Деп. ВИНТИ № 2363-74, 1974.
4. C. Klason, J. Kubal, Svensk papperstidn., 79, 494, 1976.

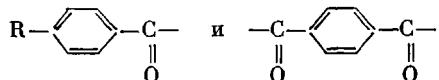
5. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-Чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
 6. М. Я. Иоелович, И. Ф. Кайминь, Ф. Ф. Ткаченко, Высокомолек. соед., Б17, 249, 1975.
 7. Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., А9, 920, 1967.
 8. З. А. Роговин, В. А. Каргин, Т. А. Финкельштейн, Текст. пром-сть, 1950, № 8, 9.
 9. Р. Г. Жбанков, А. А. Конкин, Г. С. Бычкова, Химич. волокна, 1976, № 5, 44.
 10. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., Б9, 138, 1967.
 11. Ю. В. Зеленев, В. И. Глазков, Высокомолек. соед., А14, 16, 1972.
 12. М. Wahba, Arkiv kemi, 29, 395, 1968.
 13. В. И. Шошина, Г. В. Никонович, У. Б. Хакимов, Х. У. Усманов, Cellulose Chem. Technol., 8, 215, 1974.
 14. T. F. Child, Polymer, 13, 259, 1972.
 15. M. Kimura, H. Hatakeyama, M. Usuda, J. Appl. Polymer Sci., 16, 1749, 1972.
 16. Н. И. Кленкова, Структура и реакционная способность целлюлозы, «Наука», 1976, стр. 306.
 17. М. Я. Иоелович, Кандидатская диссертация, Рига, 1974.
 18. И. Ф. Кайминь, М. Я. Иоелович, Э. Л. Раеве, О. В. Плотников, Тезисы I Все-союзной конференции по химии и физике целлюлозы, т. 2, Рига, 1975, стр. 130.
 19. H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, J. Nakano, Cellulose Chem. Technol., 8, 495, 1974.
-

УДК 541.64 : 542.954 : 547.62

ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАНГИДРИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОНИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

**Миронов Г. С., Тимошенко Г. Н., Котон М. М.,
Глухов Н. А., Сазанов Ю. Н., Щербакова Л. М.,
Флоринский Ф. С., Жукова Т. И.**

Класс ароматических полиимидов продолжает привлекать внимание исследователей по изучению влияния их химического строения на свойства и, в первую очередь, на термическую стабильность [1]. Нами проведено исследование влияния усложнения состава диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот путем введения карбонильных групп в боковую и основную цепь в виде групировок



на некоторые свойства получаемых ароматических полиимидов.

С этой целью были использованы диангидриды бензоилпиromеллитовой кислоты (I) [2], *n*-хлорбензоилпиromеллитовой кислоты (II) [2], терефталоилпиromеллитовой кислоты (III) [2, 3] и бис-(3,4-дикарбоксибензоил)-1,4-бензола (IV) [4]

