

действия соседних молекул в таких полимерах будут существенно выше, чем у полимеров с более сильными изгибами конформации макромолекул.

Именно этим обстоятельством можно объяснить различия не только в значениях U_0 , но и отличия в механических и других физических свойствах волокон на основе полиариленимидов.

Таким образом, продемонстрирована неравнозначность введения «шарниров» в диангидридный и диаминный фрагменты и показано, что химическое строение полимерной цепи полиариленимидов, приводящее к образованию жестких, квазиспиральных конформаций, обеспечивает существенное возрастание величины энергии активации процесса разрушения.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веттегрень, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 230, 1343, 1976.
2. А. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, Т. П. Санфирова, Л. П. Зосин, Высокомолек. соед., A16, 2130, 1974.
3. С. П. Папков, Химич. волокна, 1965, № 4, 52.
4. А. Е. Степаньян, Ю. Г. Папулов, Е. П. Краснов, Г. А. Кураков, Высокомолек. соед., A14, 2033, 1972.
5. Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 368.
6. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 221, 609, 1975.
7. Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Ф. С. Флоринский, Н. В. Ефанова, А. М. Дубнова, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A18, 707, 1976.
8. Н. Р. Прокопчук, М. И. Бессонов, Л. Н. Коржавин, Ю. Г. Баклагина, Н. П. Кузнецов, С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1976, № 6, 44.
9. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 2429, 1971.
10. О. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, Г. С. Каретников, Высокомолек. соед., A16, 2571, 1974.
11. Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, И. С. Милевская, Ю. Г. Баклагина, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 236, 127, 1977.
12. Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., A18, 1235, 1976.

УДК 541.64:547.458.82:536.58

ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В УСЛОВИЯХ СОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ С ВОДНО-СПИРТОВЫМИ СРЕДАМИ

*Наймарк Н. И., Кособуцкая А. А., Ландышева В. А.,
Миронов Д. П.*

Ацетаты целлюлозы (АЦ) зачастую перерабатываются и эксплуатируются в условиях сорбционного равновесия с пластифицирующими жидкими средами. Температурная граница стеклообразного и высокоэластического состояния в этих условиях определяет температурную границу работоспособности и помогает выбору условий переработки полимера в данной среде [1]. Эта температура зависит от химического состава жидкости и доминирующего типа физических взаимодействий в полимере, который у АЦ при изменении степени замещения существенно изменяется.

Спирты, благодаря сочетанию в них гидроксильной группы и алкильного радикала, являются дифильными жидкостями, способными как к образованию водородных связей, так и к реализации вандерваальсовых взаимодействий. С изменением соотношения компонентов в смеси вода — спирт

или длины алкильного радикала в гомологическом ряду спиртов вклад гидроксильной группы в физические взаимодействия внутри жидкой среды и среды с полимером существенно изменяется. Поэтому представляет теоретический и практический интерес изучение влияния водно-спиртовых сред на T_c ацетатов целлюлозы различной степени замещения.

Объектом изучения служили пленки из АЦ различной степени замещения, отлитые из растворов в смесях метиленхлорид — спирт, ацетон — вода или в воде. Целлюлозные пленки были получены путем омыления пленок из ТАЦ в гетерогенных условиях.

Ацетаты целлюлозы получали омылением ТАЦ в гомогенных условиях, что обеспечивало однородность продуктов частичного омыления. Все частично замещенные АЦ растворялись в одной из перечисленных выше сред.

T_c определяли путем анализа термомеханических кривых, снятых в условиях сорбционного равновесия образца полимера со средой на установке и по методике, описанных в работе [2, 3].

На рис. 1 приведены полученные зависимости. В воде (кривая 1) зависимость T_c АЦ от степени замещения γ резко нелинейна. До значений γ около 180 она оказывается сравнительно слабой, при более низких значениях γ эффективность воздействия воды на T_c полимера резко возрастает. В области γ около 60 образцы АЦ даже растворимы в воде при комнатной температуре [4].

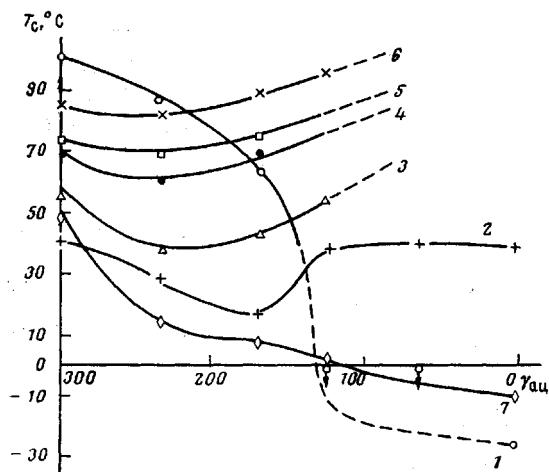


Рис. 1

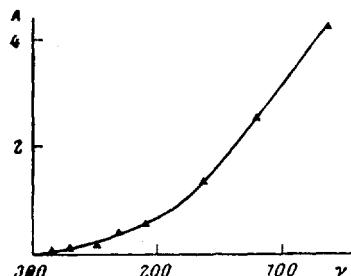


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость T_c ацетатов целлюлозы от степени замещения в условиях сорбционного равновесия с водно-спиртовыми средами: 1 — с водой, 2 — метанолом, 3 — этанолом, 4 — пропанолом, 5 — изопропанолом, 6 — бутанолом, 7 — смесь изопропанол — вода 1 : 1

Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы поглощения 3370 см^{-1} (усл. ед.) от степени замещения ацетата целлюлозы γ

Следует заметить, что величина снижения T_c полимера в воде по отношению к его T_c на воздухе отражает степень гидрофильности этого полимера, поскольку, согласно правилу Журкова, снижение T_c полярных полимеров пропорционально мольной концентрации пластификатора, сорбируемого полимером на молекулярном уровне [5].

Причина нелинейности зависимости T_c ацетатов целлюлозы в воде от степени замещения может быть раскрыта, если сопоставить эту зависимость с кривой изменения концентрации сильных водородных связей в гомогенных АЦ при изменении степени замещения. На рис. 2 приведена зависимость интенсивности полосы поглощения 3370 см^{-1} от степени замещения АЦ. Эта полоса поглощения обусловлена абсорбцией гидроксильных групп, включенных в сильные водородные связи [6]. Из данных

рисунка следует, что интенсивное формирование сетки сильных водородных связей в гомогенных АЦ начинается при снижении степени замещения до 180 и дальше. Поэтому резкое повышение гидрофильтности АЦ при значениях $\gamma < 180$ (рис. 1, кривая 1) может быть объяснено тем, что в этой области γ сетка сильных водородных связей становится доминирующим видом физических взаимодействий в АЦ.

Таким образом, ТАЦ является ярко выраженным дифильным полимером, молекулы которого способны к вандерваальсовым взаимодействиям и через карбонильный кислород ацетильной группы — к образованию водородных связей, в частности с гидроксилсодержащими жидкостями (T_c триацетата целлюлозы в воде снижается на 90°). При снижении степени замещения степень гидрофильтности АЦ монотонно возрастает, а целлюлоза представляет собой уже весьма гидрофильтный полимер, T_c которого в воде снижается на 250° .

При взаимодействии АЦ с дифильными жидкостями, которыми являются спирты и их смеси с водой, следует ожидать, что их пластифицирующее действие на АЦ различных степеней замещения будет существенно разным. Действительно, T_c ацетатов целлюлозы в среде метанола представляет собой кривую с минимумом, который приходится на АЦ с $\gamma \approx 180$ (рис. 1, кривая 2). Метанол более активен, чем вода для ацетатов с $\gamma = 180$ и менее активен для ацетатов с более низким значением γ . Из сравнения зависимостей T_c АЦ от степени замещения в различных спиртах (рис. 1, кривые 2–6) прежде всего следует, что при возрастании величины алкильного радикала пластифицирующее воздействие спирта на АЦ уменьшается. Этот факт обусловлен возрастанием объема молекулы спирта в ряду метанол — бутанол. Второй особенностью является смещение минимального значения T_c АЦ в спиртовой среде в сторону больших степеней замещения при возрастании величины алкильного радикала. Этот факт связан с тем, что удельный вес водородной связи в физических взаимодействиях молекулы спирта с возрастанием величины алкильного радикала уменьшается.

Путем добавления к спирту воды можно увеличивать удельный вес водородных связей в физических взаимодействиях пластифицирующей жидкости с полимером. В частности, добавляя в изопропанол воду, можно повысить его пластифицирующую способность по отношению к ТАЦ (в условиях сорбционного равновесия среды с полимером) настолько, что она станет близкой к пластифицирующей способности метанола по отношению к тому же полимеру (рис. 1, кривая 7). По отношению к АЦ средних степеней замещения смесь изопропанол — вода 1 : 1 оказывается несколько более активной, чем метанол. Наконец, по отношению к низзамещенному АЦ и целлюлозе пластифицирующая способность этой смеси оказывается близкой к пластифицирующей способности воды.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971, стр. 372.
2. Б. А. Фоменко, Н. И. Наймарк, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.
3. Э. Л. Аким, Н. И. Наймарк, Б. В. Васильев, Б. А. Фоменко, Э. В. Игнатьева, Н. Н. Жегалова, Высокомолек. соед., A13, 2244, 1971.
4. Г. А. Петровавловский, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1970.
5. С. Н. Журков, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66; Докл. АН СССР, 47, 493, 1945.
6. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, Минск, 1964, стр. 111.