

8. T. Saegusa, J. Macromolec. Sci., A6, 997, 1972.
 9. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A19, 729, 1977.
 10. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A16, 906, 1974.
 11. Г. Н. Комратов, Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A17, 2059, 1975.
 12. Д. Д. Новиков, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1970.
 13. L. P. Blanchard, M. D. Baijal, J. Polymers Sci., 5, A-1, 2045, 1967.
 14. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 34.
 15. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970, стр. 206.
 16. А. Г. Окунева, Кандидатская диссертация, Москва, НИИПМ, 1972.
-

УДК 541.64:536.63:547.458.81

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Кайминь И. Ф.

Изучение температурной зависимости теплоемкости C_p полимеров позволяет судить о природе происходящих в них температурных переходов. Известно, что при стекловании полимеров происходит характерный, свойственный только этому процессу скачок C_p , позволяющий отличать данный переход от других переходов [1, 2].

Калориметрические исследования целлюлозы в области температур выше комнатной были проведены Файнбергом и Михайловым [3]. На примере природной и регенерированной целлюлозы ими было установлено, что в температурном интервале 333–463° К зависимость C_p от температуры описывается двумя прямолинейными участками, точка пересечения которых находится в области 393–403° К. В более поздних работах [4] на аморфных ориентированных гидратцеллюлозных пленках было показано, что в том же температурном интервале при нагревании от 363 до 423° К имеет место выделение тепла вследствие образования системы водородных связей и кристаллизации. Как известно, такие процессы могут происходить только вследствие изменения конформации макромолекул и указывают на возникновение трансляционной подвижности структурных элементов макромолекул, отсутствующей в стеклообразном состоянии.

Температурная зависимость C_p целлюлозы в области 80–300° К приближается к линейной [5]. На некоторых образцах целлюлозы с разрыхленной структурой прослеживается небольшое отклонение от линейности в сторону увеличения C_p . Однако это отклонение находится вблизи верхнего предела исследованных температур, и авторы [5] его не рассматривают.

При исследовании целлюлозных материалов методами линейной дилатометрии, термомеханики и ЭПР были установлен температурный переход T_g при 270–280° К, который авторы относят к началу расстекловывания аморфных областей целлюлозы [6, 7]. В связи с этим представлялось целесообразным провести исследования температурной зависимости теплоемкости и объемного теплового расширения в температурном интервале, включающем данную температурную область.

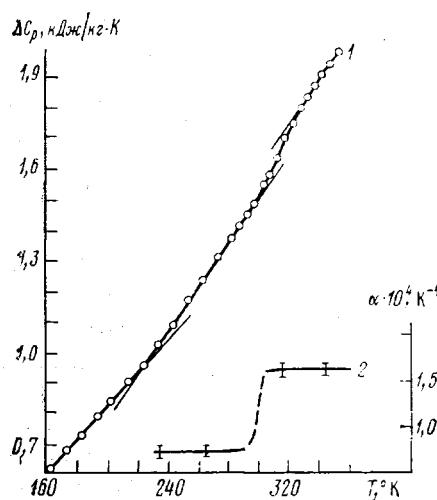
В качестве объекта исследования использовали облагороженную сульфатную целлюлозу, которая была аморфизована в течение 7 час. на шаровой мельнице. Аморфность целлюлозы контролировали методом рентгеноструктурного анализа. Аморфизованная целлюлоза под давлением $13 \cdot 10^2$ МПа была опрессована в столбик диаметром 9 мм. Для удаления влаги и других летучих низкомолекулярных веществ

образцы перед измерением сушили при 370° К и давлении $1 \cdot 10^2$ Па до исчезновения патекания в вакуумной системе.

Температурная зависимость теплоемкости была определена на калориметре, описанном в работе [8]. Образцы после вакуумирования охлаждали в калориметрической ампуле жидким азотом и помещали в калориметр, предварительно охлажденный до 77° К. Исследование C_p проводили в динамическом режиме со скоростью нагревания 0,05 град/сек. Погрешность измерения C_p составила 2–3%.

Измерение теплового объемного расширения проведено на объемном дилатометре [9]. В качестве дилатометрической жидкости применяли ртуть. На основе кривой температурного изменения объема ΔV был рассчитан коэффициент объемного теплового расширения $\alpha = \Delta V / V_0 \Delta T$. Погрешность определения α составила 3%.

Как следует из приведенного рисунка (кривая 1), температурная зависимость C_p аморфной целлюлозы в интервале 160–280° К описывается двумя прямолинейными участками, которые пересекаются в области 210–220° К. В той же температурной области ранее был обнаружен температурный переход методами диэлектрических [10] и механических [11] потерь, а также методами ЯМР [11] и линейной дилатометрии [12]. Авторы предполагают, что этот переход связан с возникновением подвижности оксиметильных групп CH_2OH глюкопиранозных звеньев макромолекул целлюлозы [10]. Однако в работе [5] для целлюлозы с высокой степенью кристалличности при 220° К на кривой зависимости C_p от T аномалии теплоемкости не обнаружено. Увеличение температурного коэффициента теплоемкости при 220° К на аморфизованной целлюлозе непосредственно указывает на то, что физической причиной этого перехода является увеличение интенсивности молекулярных движений в аморфных областях целлюлозы.



Температурная зависимость коэффициента теплоемкости C_p (1) и объемного теплового расширения α (2)

Температурный интервал 320–360° К, так же как 220–280° К, характеризуется линейным возрастанием теплоемкости.

Обращает на себя внимание переходная область между указанными прямолинейными участками в интервале 280–320° К, где происходит нелинейное возрастание C_p . Обнаруженная величина нелинейного изменения теплоемкости по крайней мере раз в пять превышает ошибку измерения. Как известно [1, 2], такое изменение характерно для процесса расстекловывания линейных аморфных полимеров. Однако соответствующий температурный интервал расстекловывания в других полимерах менее растянут. Как известно [2], скачок теплоемкости ΔC_p (инкремент теплоемкости) при стекловании составляет $11,3 \pm 2,1$ кДж/кмоль·К в расчете на наименьшую единицу, способную к самостоятельному перемещению (бусинку). Если принять, что в глюкопиранозном звене целлюлозы имеется 5 бусинок, то инкремент теплоемкости ΔC_p при стекловании целлюлозы должен составить 10,6 кДж/кмоль·К. Эта величина находится в пределах значений ΔC_p , определенных эмпирически для большинства аморфных линейных полимеров. Однако при расчете скачка C_p целлюлозы в интервале 280–320° К не на моль, а на 1 кг полимера получается величина ΔC_p 0,25 кДж/кг·К, что несколько меньше, чем то же значение для синтетических аморфных полимеров при их расстекловывании: 0,3–0,6 кДж/кг·К [2].

Как следует из рисунка (кривая 2), скачок коэффициента объемного теплового расширения $\Delta\alpha$ при $T=300$ ° К для целлюлозы ($1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) так-

же меньше, чем для других линейных полимеров ($3-5 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$) при стекловании [2]. Можно предположить, что сравнительно небольшое изменение теплоемкости и существенное изменение коэффициента объемного теплового расширения целлюлозы при $280-320^\circ \text{К}$ связаны с тем, что часть элементарных звеньев при температуре выше этого перехода остается застеклованной. Поскольку скачок теплоемкости при расстекловывании вызван «размораживанием» вращательных и трансляционных степеней свободы внутри данной системы, то звенья, не принимающие участие в этом процессе, не вносят вклад в ΔC_p . Эти звенья при помощи системы сильных водородных связей [13] образуют пространственную физическую сетку, которая ограничивает подвижность участков макромолекул целлюлозы и в конечном счете уменьшает ее температурный коэффициент теплового расширения. Размораживание подвижности таких звеньев, связанных более сильными водородными связями, по-видимому, осуществляется лишь при $T_n=393^\circ \text{К}$ [3] и 493°К [14], в результате чего может происходить переход целлюлозы в состояние, характеризующееся повышенной деформируемостью, что и было предсказано в работе [14] на основе экстраполяции термомеханических данных для пластифицированных образцов целлюлозы.

Согласно современным взглядам на надмолекулярную организацию полимеров [15], аморфные полимеры имеют микрогетерогенную структуру, включающую области с различными плотностями. Размораживание подвижности структурных элементов, входящих в эти области с различной плотностью и различной энергией межмолекулярного взаимодействия, должно проходить при разных температурах.

Можно предположить, что множественность температур переходов является отражением микрогетерогенного строения аморфной фазы целлюлозы, обусловленного существованием областей с различной плотностью упаковки глюкопиранозных звеньев, связанных различным количеством межмолекулярных водородных связей.

Температурный переход в аморфной целлюлозе при 220°К , по-видимому, связан с возникновением подвижности глюкопиранозных звеньев, включенных в микрообъемы небольшой протяженности, имеющих минимальное количество водородных связей и соответственно, минимальную энергию взаимодействия. Такие звенья могут находиться в рыхлоупакованных областях.

Температурный переход при 300°К связан с возникновением подвижности элементарных звеньев, включенных в области с более плотной упаковкой (домены). Экспериментальные данные по теплоемкости позволяют предположить, что в аморфной целлюлозе имеются достаточно протяженные домены, которые выше 300°К расстекловываются и позволяют протекать процессам, связанным с частичным изменением конформации макромолекул.

Наличие температур переходов при более высоких температурах можно связать с возникновением подвижности звеньев, включенных в домены с большим числом водородных связей и с большей степенью упорядоченности.

Выражаю искреннюю благодарность Ю. К. Годовскому, П. В. Козлову и В. А. Кабанову за помощь в проведении эксперимента и обсуждение результатов работы.

Институт химии древесины
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
27 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. М. О'Реили, Ф. Е. Карай, В сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера. «Мир», 1968, стр. 66.
2. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976, стр. 119.

3. З. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., А9, 920, 1967.
4. Н. Натакеята, Т. Натакеята, Sen-i Gak kaishi, 30, 78, 1974.
5. В. Г. Каракеевцев, И. А. Козлов, Высокомолек. соед., А16, 1892, 1974.
6. И. Ф. Кайминь, М. Я. Иогелович, Высокомолек. соед., Б15, 764, 1973.
7. И. Ф. Кайминь, М. Я. Иогелович, Э. П. Раяеве, О. В. Плотников, Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по химии и физике целлюлозы, т. 2. Рига, 1975, стр. 230.
8. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
9. N. Bekkedahl, J. Res. Nat. Bur. Standards, 42, 145, 1949.
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. C. Klasen, J. Kubat, Papperstidn., 79, 494, 1976.
13. Р. Г. Жбанков, А. А. Конкин, Г. С. Бычкова, Химич. волокна, 1976, № 5, 44.
14. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
15. С. А. Аржаков, И. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А15, 630, 1973.

УДК 541(64+15)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ТЕРМОДЕПОЛИЯРИЗАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ

*Борисова М.Э., Ефремов Г.А., Коиков С.Н.,
Новиков Г.К.*

Метод термодеполяризации может дать дополнительную информацию о природе радиационных изменений, происходящих в полимерных пленках под действием ионизирующих излучений. Сущность метода заключается в следующем. Исходную или предварительно облученную (γ -лучами или пучком электронов высокой энергии) полимерную пленку превращали в электрет, заряжая ее коронным разрядом или пучком электронов средней энергии. Затем электрет помещали между двумя электродами, соединенными с электрометром, и подвергали нагреванию с постоянной скоростью $\beta = dT/dt$. В результате разрядки электрета во внешней цепи регистрировали ток, зависимость которого от времени (температуры) имеет вид кривой с максимумом (или с несколькими максимумами). Анализ полученных результатов позволяет проверить те или иные гипотезы о природе изменений, происходящих в пленках под действием ионизирующих излучений, а также о природе процессов разрядки электретов.

Известно, что после воздействия ионизирующего излучения полимерные пленки в течение длительного времени могут сохранять повышенную электропроводность, очевидно, за счет постепенного освобождения захваченных на ловушках носителей заряда (электронов, дырок), находящихся во всем объеме облученной пленки. Это можно проверить, проводя исследование «динамической электропроводности» облученных образцов: облученную пленку помещают между металлическими электродами, к которым подключен источник постоянного напряжения U и электрометр. Ток проводимости регистрировали при нагревании пленки с постоянной скоростью $\beta = dt/Td$. На основе полученной таким образом зависимости тока проводимости от температуры можно рассчитать удельную проводимость пленки при линейном возрастании температуры как для исходного, так и для облученного образца.

При исследовании токов термодеполяризации напряжение в пленке создается электретным зарядом, который сосредоточен в приповерхностных слоях пленки и состоит из носителей, захваченных на ловушках в процессе получения электрета. Кроме того, в литературе отмечается, что в создании электретного заряда может принимать участие и остаточная поляризация. В связи с этим при интерпретации спектров термодеполя-