

$\cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>·моль/г<sup>2</sup> характеризует в основном взаимодействие комплекса, состоящего из ПБА·nLiCl, с ДМАА.

Вторые вириальные коэффициенты использованы также для нахождения величин термодинамического параметра Флори — Хаггинса  $\chi_1^1$ . Величины  $\chi_1$ , имеющие отрицательные значения для ПБА, ПФТА и ПАБИ, а также значения существенно ниже 0,5 для ПСА, указывают на сильные взаимодействия ароматических полиамидов с растворителями. Здесь уместно отметить, что с точки зрения особенностей вторых вириальных коэффициентов (высокие величины) и параметра Флори — Хаггинса (отрицательные значения) ароматические полиамиды имеют сходство с поли-арилатами [1, 2, 12].

Вся совокупность приведенных результатов показывает, что сравнительное изучение вторых вириальных коэффициентов основных представителей класса ароматических полиамидов дает новые и достаточно интересные сведения об особенностях молекулярных свойств этих полимеров в растворах.

Авторы выражают большую благодарность А. В. Волохиной, А. В. Токареву и А. М. Щетинину за предоставление исходных образцов полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Колмакова Л. К., Вшивков С. А., Кремлякова Е. В., Выгодский Я. С., Салазкин С. Н., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 738.
2. Гладкова Е. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981. 134 с.
3. Isihara A., Koyama R. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, № 4, p. 712.
4. Münster A. J. Polymer Sci., 1952, v. 8, № 7, p. 633.
5. Arpin M., Strazielle C. Polymer, 1977, v. 18, № 6, p. 591.
6. Lange H. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1970, B. 240, S. 747; 1972, B. 250, № 7, S. 775.
7. Arpin M., Strazielle C. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, № 2, p. 581.
8. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Иовлева М. М., Антилова Р. В., Калмыкова В. Д., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 2, с. 111.
9. Окатова О. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1981. 19 с.
10. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Щетинин А. М., Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 750.
11. Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 24, № 2, с. 233.
12. Колмакова Л. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: Уральск. гос. ун-т, 1979. 160 с.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
18.VIII.1981

УДК 541.64 : 547.458.82

#### СОРБЦИЯ ГАЗООБРАЗНОГО АММИАКА АЦЕТАТАМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ СТЕПЕНЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ

*Кособуцкая А. А., Наймарк Н. И., Тараканов О. Г.*

Большой интерес представляет прямое ацилирование целлюлозы в гомогенных условиях, которое позволяет получить, во-первых, частично замещенные эфиры целлюлозы с равномерным распределением заместителей без прохождения стадии триэфира и, во-вторых, частично замещенные эфиры целлюлозы с ранее недостижимым распределением заместителей

<sup>1</sup>  $A_2 = \frac{\bar{v}_2^2}{\bar{v}_1} (0,5 - \chi)$ , где  $\bar{v}_2$ ,  $\bar{v}_1$  — парциальные удельные объемы соответственно

полимера и растворителя [1].

в пиранозном кольце. В рамках этой проблемы большое значение имеет выбор растворителей (или на первой стадии пластифицирующих сред), активность которых по отношению к полимеру остается примерно одинаковой в широком диапазоне степеней замещения ацетатов целлюлозы (АЦ). По литературным данным и общим соображениям, такой средой может быть аммиак. Изучению сорбции и пластифицирующего действия

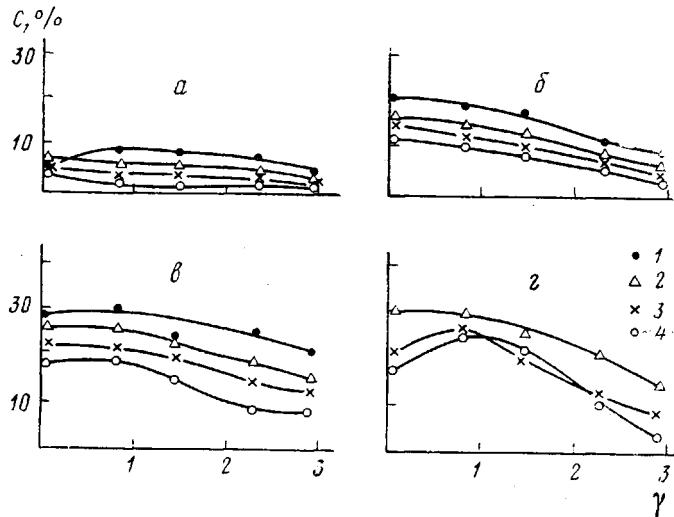


Рис. 1. Зависимость величины равновесной сорбции  $C$  газообразного аммиака от степени замещения АЦ  $\gamma$  при давлении  $p \cdot 10^4$ : 5 (a), 20 (b), 40 (c), 50 Па (d) и 0 (1), 5 (2), 10 (3) и  $25^\circ$  (4)

газообразного аммиака на ацетаты целлюлозы в широком диапазоне степеней замещения посвящена данная работа.

Изучали целлюлозные пленки, полученные омылением пленок из триацетата целлюлозы (ТАЦ) в гетерогенных условиях и пленки из гомогенных АЦ со степенями замещения 0,65–0,8, 1,45, 2,3 и 2,9. Все изученные полимеры растворимы в соответствующих растворителях и имеют единственную температуру стеклования.

Сорбцию аммиака ацетатами целлюлозы изучали на весах Мак-Бена. Аммиак в систему подавали через силикагель, обеспечивающий его сушку. Диапазон температур эксперимента – 5–40°, давлений – (5–60) · 10<sup>4</sup> Па.

Были изучены кинетика сорбции газообразного аммиака АЦ и зависимость величины равновесной сорбции от температуры и давления газа в системе. Во всем диапазоне степеней замещения (от целлюлозы до ТАЦ) зависимость величины равновесной сорбции газообразного аммиака от температуры и давления подчиняется общим закономерностям. С возрастанием температуры количество равновесно сорбированного газа экспоненциально уменьшается [1], а с возрастанием давления — возрастает пропорционально величине давления в дробной степени [2]. На основании полученных данных были построены зависимости величины равновесной сорбции газообразного аммиака от степени замещения АЦ в условиях постоянства температуры и давления газа (рис. 1). Из полученных данных следует, что все изученные АЦ имеют умеренную сорбционную емкость по отношению к аммиаку, а величина равновесной сорбции слабо зависит от степени замещения. Наблюдается лишь некоторая тенденция к уменьшению сорбционной емкости АЦ по отношению к аммиаку при возрастании степени замещения. В области высоких давлений вид кривой несколько изменяется: при давлении  $5 \cdot 10^4$  Па она приобретает явно экстремальный характер. Максимум величины равновесной сорбции приходится на низкозамещенный АЦ.

Такой характер сорбционного взаимодействия АЦ с газообразным аммиаком может быть объяснен следующими обстоятельствами. Аммиак обладает способностью к образованию водородных связей как с гидроксильными группами, так и с кислородом сложноэфирных групп [3]. Поэтому он, аналогично воде, может вступать в водородное взаимодействие с целлюлозой, ТАЦ и АЦ промежуточных степеней замещения. Однако в отличие от воды аммиак с названными полимерами образует водородные связи примерно одинаковой, умеренной силы [4]. В конечном итоге суммарное

межмолекулярное взаимодействие АЦ с аммиаком оказывается примерно одинаковым во всем диапазоне степеней замещения с некоторым усилением при снижении степени замещения. Небольшой спад величины сорбции, наблюдающийся при повышенных давлениях аммиака при переходе от низкозамещенных АЦ к целлюлозе, может быть обусловлен тем, что у целлюлозы в отличие от частично замещенных продуктов часть массы материала закристаллизована и в изученных условиях аммиак не сорбируется.

В работах [5, 6] было показано, что в результате абсорбции газообразного аммиака при температурах, близких к температуре его сжижения, целлюлоза и низкозамещенные АЦ могут расстекловываться в результате интенсивной пластификации абсорбированным газом. Поскольку в аналогичных условиях АЦ повышенной степени замещения также сорбируют аммиак достаточно интенсивно, можно полагать, что и в этих по-

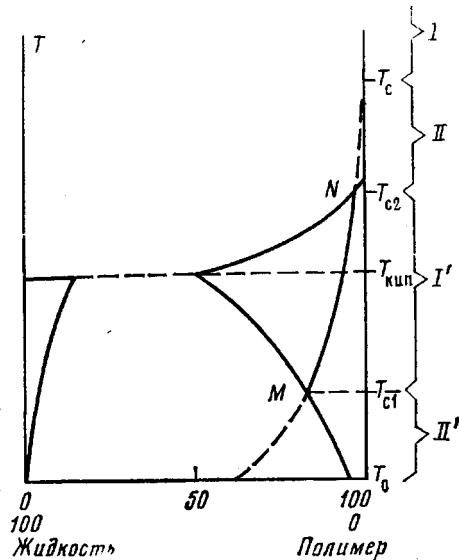


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы аморфный полимер – жидкость для областей высокоэластического (I и I') и стеклообразного состояний (II и II')

лимерах происходит переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Это явление должно иметь место в области давлений и температур, когда газ близок к сжижению. Рассмотрим фазовую диаграмму системы аморфный полимер – жидкость, когда температура кипения жидкости при заданном давлении лежит выше температуры стеклования фазы пластифицированного полимера (рис. 2). Если систему, содержащую большой избыток жидкой фазы, достаточно медленно нагревать от температуры  $T_0$ , то точка, описывающая состояние системы, будет перемещаться вверх по правой ветви бинодали. При некоторой температуре  $T_{c1}$  полимер расстекловывается в результате совместного действия температуры и сорбированной пластифицирующей жидкости (точка M). При дальнейшем нагревании пластифицированный полимер будет оставаться в высокоэластическом состоянии вплоть до достижения температуры кипения жидкой фазы. При температуре кипения жидкости левая ветвь бинодали пойдет к нулевому содержанию полимера, поскольку в паровой фазе низкомолекулярного вещества он нерастворим. Правая ветвь, описывающая фазу пластифицированного полимера, будет отражать экспоненциальное снижение содержания низкомолекулярного вещества в полимере при повышении температуры газа [1]. При той температуре, при которой ветвь, описывающая фазу пластифицированного газом полимера, пересечет кривую зависимости  $T_c$  этого полимера от содержания пластификатора, полимер застеклуется (точка N фазовой диаграммы, температура  $T_{c2}$ ). Другая температурная область высокоэластического состояния будет лежать выше

$T_c$  непластифицированного полимера. Таким образом, полимер, пребывающий в абсорбционном равновесии с пластифицирующей жидкой и газовой средой, при температуре ниже  $T_c$ , находится в стеклообразном состоянии. Между  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  он находится в высокоэластическом состоянии в результате воздействия как температуры, так и пластификации. Между  $T_{c2}$  и  $T_c$  полимер снова находится в стеклообразном состоянии в результате резкого снижения величины равновесной сорбции газообразной среды при повы-

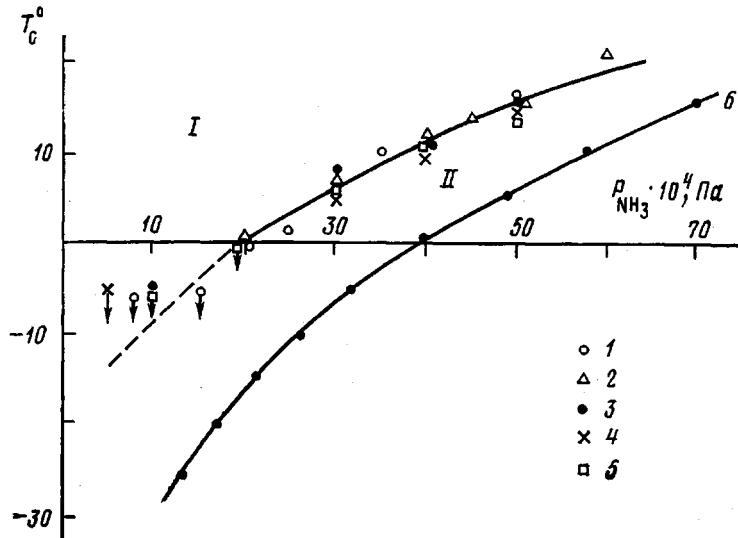


Рис. 3. Границы физических состояний АЦ различной степени замещения в условиях сорбционного равновесия с аммиаком при различных степенях замещения: 0 (I); 0,8 (2); 1,45 (3); 2,3 (4); 2,9 (5); I и II – области стеклообразного и высокоэластического состояния

шении температуры. Наконец, выше  $T_c$  он снова расстекловывается в результате воздействия температуры.

Граница стеклообразного и высокоэластического состояния АЦ, находящихся в абсорбционном равновесии с газообразным аммиаком (точки  $T_{c2}$  при разных давлениях газа), была найдена, как и в предыдущей работе [6], по изотермам и изобарам деформации находящегося под постоянной растягивающей нагрузкой образца. На рис. 3 показана эта граница для АЦ в широком диапазоне степеней замещения, вплоть до ТАЦ. Эта граница оказывается практически общей для АЦ разных степеней замещения, что согласуется с фактом слабой зависимости сорбции аммиака от степени замещения полимера. Следует заметить, что разность  $T_c$  и  $T_{c2}$  уменьшается с повышением степени замещения, поскольку  $T_c$  АЦ с возрастанием степени замещения уменьшается [7].

Из полученных данных следует, что в условиях постоянства температуры и давления среды (газообразного аммиака) физическое (релаксационное) состояние гомогенных АЦ при изменении степени замещения не изменяется.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 47.
2. Брунauer С. Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит., 1948, т. 4, с. 83.
3. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964, с. 171.
4. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Химия, 1976, с. 62.

5. Беляков В. К., Смирнов С. И., Каракеевцев С. Г., Бондарь В. И., Семенова С. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2149.
6. Кособуцкая А. А., Наймарк Н. И., Игнатьева Э. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 11, с. 827.
7. Наймарк Н. И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 10, с. 2349.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
23.VIII.1981

УДК 541.64 : 539.199 : 542.65

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСТЯЖЕНИЯ РАСПЛАВА НА КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОДВЕРГНУТОГО ПОВТОРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

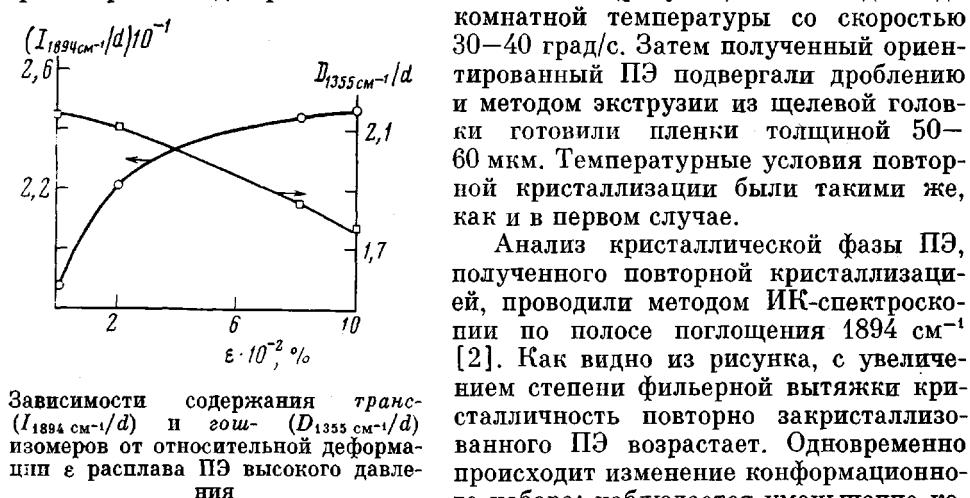
*Мелкумов А. Н., Пруткин В. И., Банк А. С.,  
Гафуров Р. Б., Габаев И. Л.*

Известно, что приложение растягивающей силы при кристаллизации расплава приводит к упорядоченному расположению ламелей, ориентированных своими протяженными сторонами перпендикулярно направлению растяжения [1]. Ориентированный ПЭ высокого давления марки 15303-003 был получен с помощью различной фильтрной вытяжки на экструдере типа «Брабендер».

После выхода ПЭ из фильтры, температура которой была 170°, его ориентировали до разной степени вытяжки (рисунок) и охлаждали до

комнатной температуры со скоростью 30–40 град/с. Затем полученный ориентированный ПЭ подвергали дроблению и методом экструзии из щелевой головки готовили пленки толщиной 50–60 мкм. Температурные условия повторной кристаллизации были такими же, как и в первом случае.

Анализ кристаллической фазы ПЭ, полученного повторной кристаллизацией, проводили методом ИК-спектроскопии по полосе поглощения 1894 см<sup>-1</sup> [2]. Как видно из рисунка, с увеличением степени фильтрной вытяжки кристалличность повторно закристаллизованного ПЭ возрастает. Одновременно происходит изменение конформационного набора: наблюдается уменьшение количества гош-изомеров.



Зависимости содержания транс-( $I_{1894} \text{ см}^{-1}/d$ ) и гош- ( $D_{1355} \text{ см}^{-1}/d$ ) изомеров от относительной деформации  $\varepsilon$  расплава ПЭ высокого давления

и количество гош-изомеров. Следовательно, можно полагать, что, так как повторная кристаллизация не уменьшает степени кристалличности, структурные элементы, полученные в условиях молекуллярного растяжения, не исчезают при плавлении и служат при повторной кристаллизации центрами роста ламелей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, с. 57.
2. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 208.

Научно-производственное объединение  
«Узбекпластик»

Поступила в редакцию  
27.VIII.1981