

сят от природы алюминийалкила. Таким образом, природа алюминийалкила оказывает существенное влияние на стехиометрию реакции между компонентами инициатора и, по-видимому, реакционную способность активных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальныи Э. В., Арест-Якубович А. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 4, с. 884.
2. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Кристальныи Э. В., Махортов А. Н., Нахманович Б. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1530.
3. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальныи Э. В., Арест-Якубович А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 357.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4.III.1982

УДК 541.64 : 532.77 : 547.458.82

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ПЕРЕХОДЕ В ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ РАСТВОРОВ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Юнусов Б. Ю., Ханчик О. А., Шаблыгин М. В.,
Никитина О. А., Серков А. Т.

Жидкокристаллическое состояние в полимерных волокнообразующих системах, как правило, предопределяет высокие физико-механические свойства волокон и пленок [1]. Значительный интерес представляют исследования структурных изменений, происходящих при отверждении анизотропных растворов, в частности, изыскание путей сохранения степени упорядоченности анизотропных структур, существующих в жидкокристаллических растворах. Известно, что ацетаты целлюлозы, относящиеся к полужесткоцепочечным волокнообразующим полимерам [2], при растворении в некоторых органических растворителях переходят в мезоморфную фазу [3]. Было показано [4], что наиболее отчетливо жидкокристаллическая фаза в растворах диацетатов (ДАЦ, ацетильное число 54,89%) и триацетатов целлюлозы (ТАЦ, ацетильное число 61,19%) проявляется в трифторуксусной кислоте (ТФУК).

Цель данной работы — исследование структурных превращений, происходящих при переходе в твердую фазу ДАЦ и ТАЦ из их 32 и 39 вес.% растворов в ТФУК, находящихся в жидкокристаллическом состоянии.

Формование пленок осуществляли путем нанесения тонкого слоя раствора на поверхность стекла с последующим испарением растворителя. Исследования проводили с помощью поляризационной микроскопии, малоуглового рассеяния поляризованного света и ИК-спектроскопии.

О структурных изменениях на молекулярном уровне, происходящих при нагревании судили по ИК-поляризационным спектрам, снятым при 20–25°. ИК-спектры снимали на приборе «Spectord 75-IR» с селеновым поляризатором. Ориентацию определяли по дихроизму полос поглощения карбонильной группы в ацетатах целлюлозы (1750 см^{-1}), а также полосы поглощения остаточного растворителя 1790 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям карбоксильной группы в ТФУК.

Неориентированный анизотропный раствор ДАЦ в ТФУК имеет характерную для мезоморфного состояния полимеров картину гашения в виде мелкозернистых структур (рис. 1, а). Дифрактограмма малоуглового рассеяния поляризованного света от такого раствора обладает четырехлепестковой формой и отличается от «сферолитных» картин рассеяния тем, что рефлексы рассеяния в данном случае расположены по азимутальным углам $\mu=0$ и 90° , вдоль которых интенсивность убывает

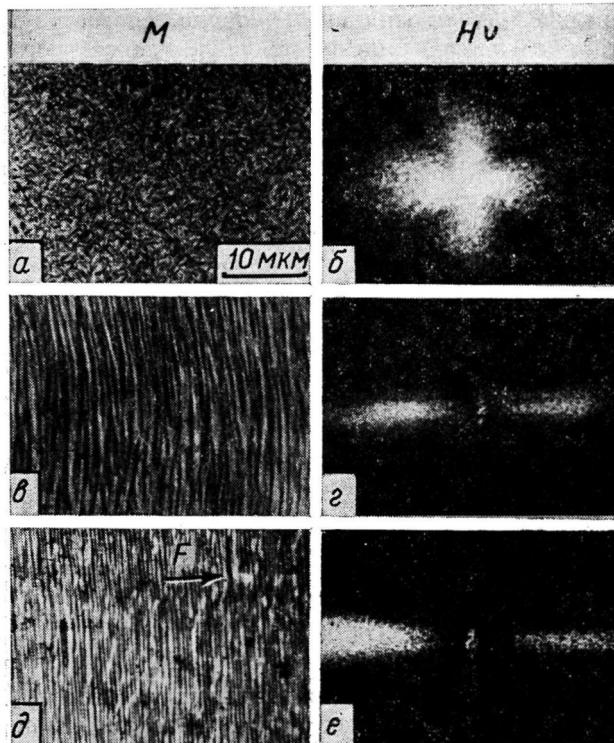


Рис. 1. Картин гашения M и рассеяния H_u от неориентированного жидкокристаллического раствора ДАЦ в ТФУК с концентрацией 32 вес.% (а, б), ориентированного жидкокристаллического раствора (в, г) и пленки (д, е)

равномерно (рис. 1, б). Такой вид картин рассеяния типичен для стержнеподобных произвольно расположенных структур с ориентацией эллипсоидов поляризуемости под углом 45° к оси стержня.

При нанесении раствора ДАЦ на подложку картина рассеяния света отражает происходящие структурные изменения: происходит ориентация анизометрических структур в направлении, перпендикулярном сдвигу (рис. 1, в). Об этом свидетельствуют также экваториальные рефлексы рассеяния вдоль направления деформации раствора (рис. 1, г). При испарении растворителя ориентированное состояние полимера сохраняется. Это видно из картин гашения, на которых заметны анизометрические продольные структуры (рис. 1, д). Переход раствора в твердое состояние приводит к некоторому увеличению ориентации: рефлексы на H_u -дифрактограмме становятся более дискретными и интенсивными (рис. 1, е). Аналогичные структурные превращения на надмолекулярном уровне проявляются и при коагуляции жидкокристаллических растворов ТАЦ в ТФУК.

На рис. 2 представлены соответствующие кривые изменения величин дихроизма ряда полос поглощения полимера и растворителя, а также относительной интенсивности полосы поглощения остаточного растворителя. Ориентация остаточного растворителя объясняется сильным межмолекулярным взаимодействием между его активными группировками и группами OH, C=O ацетатов целлюлозы. Подобную ориентацию растворителя ранее наблюдали при исследовании раствора поли-*n*-бензамида [5]. Из приведенных кривых видно, что до 200° содержание остаточного растворителя (ТФУК) остается неизменным, а затем происходит удаление его из полимера. До 100° происходит улучшение ориентации. В интервале температур 100 – 150° наблюдается ухудшение порядка, при повышении

температуры выше 150° возникают условия, способствующие новому процессу спонтанного самоупорядочения, максимум которого проявляется при 180°. Начало процесса удаления остаточного растворителя соответствует второму этапу разупорядочения. Для системы ТАЦ – ТФУК первая стадия доориентации и разориентации проявляется в меньшей степени и по аналогии с системой ДАЦ – ТФУК выше 180° происходит ухудшение упорядоченности, что также связано с удалением остаточного растворителя.

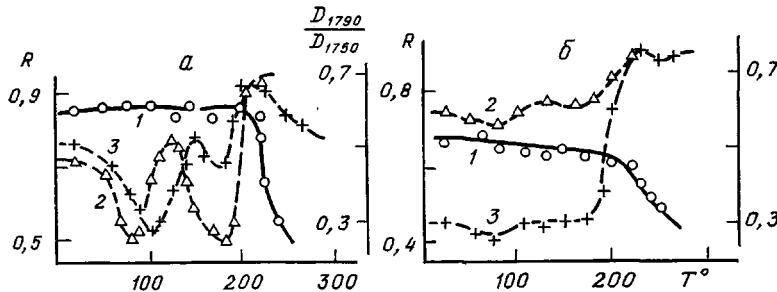


Рис. 2. Температурные зависимости относительной интенсивности полосы 1790 см^{-1} (1), а также дихроичного отношения R полос 1790 см^{-1} (2) и 1750 см^{-1} (3) для растворителя и полимера соответственно для пар ДАЦ – ТФУК (а) и ТАЦ – ТФУК (б)

Таким образом, при переходе анизотропных растворов ацетатов целлюлозы в твердое состояние происходит фиксация ориентированной структуры, что указывает на возможность получения высокопрочных волокон и пленок из указанных растворов. При прогревании полученных пленок вблизи температур 110 и 180° (для ДАЦ) и 200° (для ТАЦ) наблюдается дополнительная самопроизвольная ориентация полимера.

ЛИТЕРАТУРА

- Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977, с. 223.
- Kenji K., Yukio M., Tatsuyuki A. Polymet. J., 1979, v. 11, № 7, p. 523.
- Panar M., Willcox O. B. Pat. 2705382 (BRD), 1976.
- Юнусов Б. Ю., Ханчик О. А. В кн.: Современные проблемы физической химии: Всес. конф. молодых ученых. М.: НИИТЭХИМ, 1980, с. 16.
- Кольцов А. И., Бельникович Н. Г., Грибанов А. В., Папков С. П., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 19, № 9, с. 645.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
4.III.1982

УДК 541(64+127):547.563.13

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ПОЛИАЦИЛИРОВАНИЯ ДИАМИНОДИФЕНИЛОКСИДА ДИАНГИДРИДОМ ТРИЦИКЛОДЕЦЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В α -КРЕЗОЛЕ

Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Зайнуллина А. Ш.

В последнее время большое значение для синтеза полимидов на основе дianгидридов алициклических тетракарбоновых кислот приобретает метод одностадийного высокотемпературного полиацилирования в прото-