

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ВОЛОКОН
ПУТЕМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
И ОБЪЕМА ПОР

B. A. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин

В последнее время появилось несколько работ различных исследователей, в которых обсуждается возможность оценки удельной поверхности волокнистых материалов при помощи сорбционных данных. Так, в работе [1] произведена оценка поверхности древесной беленой сульфитной целлюлозы путем обработки изотерм сорбции азота по уравнению БЭТ. Величина удельной поверхности целлюлозы, полученная авторами указанной работы, равна $100-250 \text{ м}^2/\text{г}$ в зависимости от способа измельчения целлюлозы. В работе [2] оценивалась поверхность волокон, изготовленных из различных полимеров (шерсть, вискоза, натуральный шелк, хлопок, триацетилцеллюлоза, нейлон). Поверхность вычисляли по уравнению БЭТ на основании результатов сорбции азота и воды. По данным авторов этой работы значение удельной поверхности различных волокон по азоту равно $0,31-0,96 \text{ м}^2/\text{г}$. В статье Тагер с сотрудниками [3] величина поверхности и объем пор целлюлозы ($42,64 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,0323 \text{ см}^3$) и триацетилцеллюлозы ($50,69 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,0838 \text{ см}^3$) были получены обработкой изотерм сорбции н. гексана этими материалами по уравнению БЭТ и по уравнению Дубинина — Радушкевича.

Таким образом, значения удельной поверхности волокнистых материалов, определенные разными авторами, различаются между собой. Однако такой метод должен быть, по-видимому, очень чувствительным к изменениям структуры полимеров, и поэтому можно предположить, что он позволит обнаружить изменения в структуре волокна, подвергнутого различным воздействиям, причем даже такие изменения, которые не могут быть обнаружены другими, в частности термодинамическими, методами, например определением теплосодержания на основании данных о тепловых эффектах растворения. Настоящая статья посвящена выяснению возможности оценки изменений структуры волокна (вискозного и капронового) при самых различных видах его обработки по изменению сорбционной способности материала.

Такую задачу можно решить, рассмотрев экспериментальные данные с нескольких сторон. Так, целлюлоза, особенно регенерированная, имеет довольно рыхлую молекулярную упаковку [4—6] и, следовательно, является микропористым сорбентом. Поэтому большой интерес представляет изучение изменения общей поверхности волокна при тех или иных воздействиях. С другой стороны, ранее было показано, что разрушение волокон при многократных механических воздействиях, которые в основном и претерпевают волокна при переработке [7] и эксплуатации [8], происходит вследствие роста в изделии так называемых «макродефектов», т. е. дефектов, размеры которых намного превышают молекулярные [9—11]. К зародышам этих дефектов, по-видимому, можно отнести такие поры, в которых при больших значениях относительного давления пара происходит капиллярная конденсация. Поэтому значительный интерес представляет также исследование структуры полимера по изотермам

сорбции в области капиллярной конденсации. Наконец, при различных видах физических воздействий на волокно, особенно при механических воздействиях, характер пористости сорбента может изменяться. Поэтому необходимо было хотя бы качественно, скажем, по виду изотермы [12] оценить и этот фактор.

Итак, для исследования изменений структуры волокон при механических и тепловых воздействиях, представляло интерес изучение изменения общей поверхности волокна, изучение пор большого размера, т. е. таких пор, в которых возможна капиллярная конденсация, и оценка характера пористости.

Объектом исследования служили нити серийного вискозного корда (10 В) и серийного капронового корда, подвергнутые различным воздействиям:

а) Вискозный корд. 1. Выдерживание в воде при 25° в течение 5 час. 2. Прогрев в атмосфере азота при 100° в течение 5 час. 3. Прогрев в кипящей воде в течение 5 час. 4. Утомление (многократное циклическое растяжение) до разрушения при постоянной нагрузке, равной 6 кГ на нить, абсолютном удлинении 2 мм, зажимной длине 200 мм и частоте 600 периодов в мин.

б) Капроновый корд. 1. Выдерживание в воде при 25° в течение 3 час. 2. Прогрев при 100° в течение 3 час. 3. Утомление до разрушения при постоянной нагрузке 2,5 кГ на нить, абсолютном удлинении 4,8 мм, зажимной длине 200 мм и частоте 600 периодов в мин. 4. Вальцевание при 25° в течение 1 часа. Такое воздействие приводит к максимальному разрушению волокна.

Для оценки удельной поверхности материалов можно использовать самые разнообразные методы эксперимента и расчета опытных данных [13—15]. В настоящей работе применен метод расчета данных физической адсорбции по уравнению БЭТ [16], применяемому при бесконечном числе адсорбированных слоев. По другим способам расчет не производился, так как нас интересовало не абсолютное значение величины поверхности, а относительные изменения этой величины, происходящие при том или ином воздействии на волокно.

Изотермы сорбции паров снимали при помощи пружинных весов при 25° [17]. Чувствительность метода определения поверхности можно оценить по чувствительности определения привеса, которая равна 0,0005—0,001 г адсорбата на грамм адсорбента. Следовательно, если весь поглощенный пар распределится мономолекулярным слоем, то минимальная удельная поверхность образца, определяемая данным экспериментальным методом, равна $1-2 \text{ м}^2/\text{г}$.

В качестве адсорбата, не растворяющегося в адсорбенте, был выбран н-гексан для образцов вискозного волокна и изооктан (2,2,4-триметилпентан) для капронового волокна. Чтобы убедиться в том, что сорбция происходит лишь за счет пористости адсорбента, а не за счет растворения в нем адсорбата, т. е. что величина их взаимодействия близка к нулю, были определены тепловые эффекты смачивания всех исследованных вискозных волокон гексаном. Измерения производили в адиабатическом калориметре [18] с точностью 0,1 кал/г. Тепловые эффекты смачивания столь малы, что значения их оказались ниже чувствительности эксперимента.

Изотермы сорбции н-гексана вискозными нитями изображены на рис. 1, а изотермы сорбции изооктана двумя образцами капронового волокна — на рис. 2. На оси абсцисс отложено относительное давление пара, на оси ординат — привес в граммах адсорбата на грамм адсорбента.

При обработке этих экспериментальных данных по уравнению БЭТ были определены объем мономолекулярного слоя V_m и константа, характеризующая взаимодействие адсорбента с адсорбатом. Поверхность, занимаемую одной молекулой адсорбированного вещества, σ , вычисляли с использованием значения плотности [19]. Эту величину для гексана сравнивали

Удельная поверхность волокон

№ по пор.	Адсорбент	Адсорбат	<i>C</i>	<i>V_m</i>	<i>S</i>
Вискозный корд 10В					
1	Серийный (исходный образец)	н-Гексан	3,96	0,773	8,24
2	Пролежавший в воде при 25° в течение 5 час.	То же	18,80	1,815	19,40
3	Прогретый в азоте при 100° в течение 5 час.	»	6,57	0,659	7,05
4	Утомленный до разрыва	»	21,50	0,590	6,31
5	Исходный образец	Вода	12,5	83,5	236
6	Пролежавший в воде при 25° в течение 5 час.	То же	13,5	84,4	238
Капроновый корд					
7	Серийный (исходный образец)	»	4,21	27,1	76,5
8	Пролежавший в воде при 25° 3 часа	»	7,87	26,9	78,6
9	Прогретый при 100° 3 часа	»	3,70	24,2	68,5
10	Утомленный до разрыва	»	10,81	25,7	72,5
11	Вальцованный 1 час при 25°	»	8,14	28,2	79,5
12	То же	Изооктан	95,0	0,21	2,6
13	Исходный образец	Азот	—	—	0,5

с величинами, полученными другими методами [20]. По значению *σ* и *V_m* определяли удельную поверхность адсорбента *S*.

Данные по определению удельной поверхности волокон, подвергнутых упомянутым выше видам обработки, сведены в таблицу. Там же приведены значения поверхности волокон, рассчитанные по уравнению БЭТ из данных изотерм сорбции воды вискозным (рис. 3) и капроновым (рис. 4) волокном.

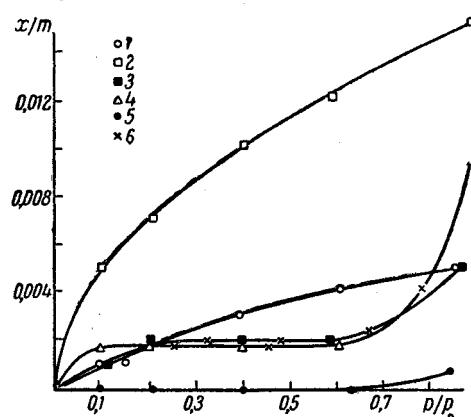


Рис. 1. Изотермы сорбции н-гексана образцами вискозного волокна:

1 — исходное волокно; 2 — волокно, выдержанное в воде при комнатной температуре; 3 — волокно, прогретое в азоте при 100°; 4 — утомленное волокно; 5 — волокно, прогретое в воде при 100°; 6 — десорбционные точки

Поэтому более точным приближением к реальной форме волокна будет призма, имеющая, например, в основании шестиконечную звезду¹. В этом случае при плотности материала 1,5 г/см³ и «толщине» волокна 20 мкм поверхность будет равна примерно 0,05 м²/г. Таким образом, величина поверхности уплотненного волокна столь мала, что не может быть определена при помощи применяемого метода измерения, так как это значение ниже чувствитель-

¹ Полнота сечения этой фигуры (отношение площади, занятой сечением волокна, к площади окружности, описанной вокруг этого сечения) равна примерно 0,8, а полнота сечения реального волокна равна 0,65—0,70. Следовательно, выбранная фигура довольно точно передает форму волокна.

ности эксперимента ($1-2 \text{ м}^2/\text{г}$). Однако из экспериментальных данных следует, что все образцы волокна сорбируют пары адсорбата. Следовательно, волокно является пористым объектом.

Как видно из данных рис. 1, максимальной сорбционной способностью обладает образец, выдержаный в воде при комнатной температуре в течение 5 час. По-видимому, в этом случае вследствие пластифицирующего действия воды увеличивается гибкость молекулярных цепей, что создает благоприятные условия для образования в системе дополнительных водородных связей. При этом плотность волокна в среде пластификатора повышается [29], а «каркас» такой системы, состоящий только из полимерных цепей, становится более рыхлым. После высушивания обработанного таким путем волокна и откачки в высоком вакуме (перед сорбционным опытом) полученная более рыхлая структура полимера фиксируется вследствие значительной жесткости полимерных цепей целлюлозы.

Таким образом, обработка волокна только одним пластификатором с последующим его удалением не приводит к уплотнению молекулярной упаковки. Напротив, пластифицирующее действие воды проявляется в увеличении пористости волокна.

Однако если действие пластификатора совместить с прогревом, то происходит столь сильное уплотнение упаковки молекул, что сорбция гексана волокном, обработанным в кипящей воде в течение 5 час., почти равна нулю. Эффект разрыхления молекулярной упаковки совершенно подавляется.

Количественная оценка изменения поверхности волокна показывает, что при обработке волокна в воде при комнатной температуре происходит увеличение его поверхности

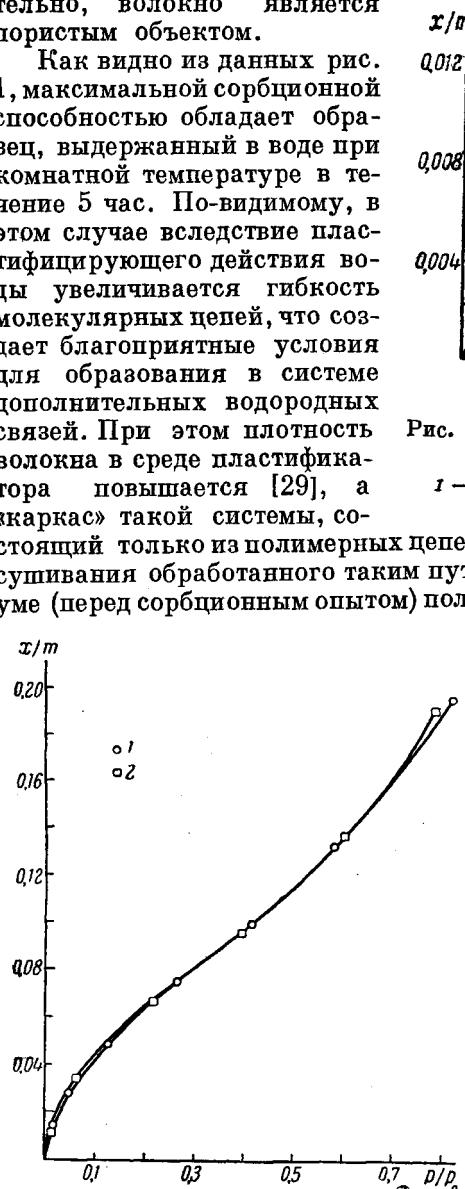


Рис. 2. Изотермы сорбции изооктана образцами капронового волокна:

1 — исходный образец; 2 — вальцованное волокно

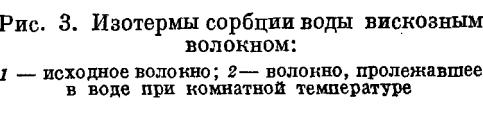


Рис. 3. Изотермы сорбции воды вискозным волокном:

1 — исходное волокно; 2 — волокно, пролежавшее в воде при комнатной температуре

нности примерно в 2,5 раза, а при прогреве в воде пористость сильно уменьшается, что значение удельной поверхности волокна становится ниже чувствительности метода. Прогрев в азоте (в отсутствие пластификатора) приводит к небольшому уменьшению величины поверхности, а значит, к уменьшению микропористости волокна, что, очевидно, обусловлено облегчением протекания релаксационных процессов, приводящих к уплотнению молекулярной упаковки.

При утомлении волокна происходит небольшое уменьшение удельной поверхности. Можно предположить, что многократное циклическое при-

ложение нагрузки к волокну сопровождается некоторым перемещением отдельных элементов цепей. При этом могут осуществляться конфигурации цепей, приводящие к более плотной упаковке отдельных областей. Таким образом, общая пористость волокна понизится и полная поверхность его уменьшится.

Такой механизм изменения молекулярной структуры волокна при утомлении, по-видимому, наиболее вероятен, ибо эффект уплотнения, особенно на первых стадиях утомления, наблюдался и ранее на целлюлозном [21] и капроновом [22] волокнах.

Поверхность вискозного волокна, рассчитанная по данным изотерм сорбции воды, во много раз превышает поверхность, определенную по изотермам сорбции *n*-гексана. Такое расхождение объясняется тем, что вода, в отличие от гексана, растворяется в целлюлозе. Это приводит к значительному поглощению сорбата (паров воды). Поэтому небольшие изменения величины сорбции, связанные с изменением поверхности, представляют лишь незначительную долю от полного количества поглощенных паров.

Рис. 4. Изотермы сорбции воды капроновым волокном:

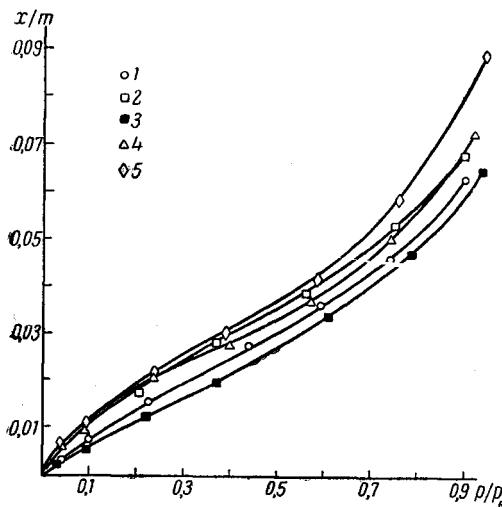
1 — исходное волокно; 2 — волокно, пролежавшее в воде при комнатной температуре; 3 — волокно, прогретое в воздухе при 100°; 4 — утомленное волокно; 5 — вальцованное волокно

Выделить такую малую величину не представляется возможным, и, следовательно, изотермы сорбции воды нельзя использовать для оценки изменений поверхности волокна.

Поликаапролактам также растворяет воду, но не столь хорошо, как целлюлоза, и можно предположить, что доли адсорбата, сорбированного чисто физически и вследствие растворения, соизмеримы. Поэтому при определении поверхности капронового волокна по данным изотерм сорбции воды (рис. 4) получилась разница в значениях поверхности образцов, обработанных различными способами, хотя различия эти и невелики. Те изменения молекулярной структуры, которые обусловливают изменения в значении поверхности волокна, имеют тот же характер, что и в случае сорбции паров гексана вискозным волокном: прогрев приводит к уменьшению общей поверхности сорбента, что вызвано уменьшением пористости вследствие уплотнения молекулярной упаковки; выдерживание в воде без прогрева несколько увеличивает поверхность, многократное растяжение приводит к снижению этой величины и, наконец, при вальцевании (интенсивное механическое воздействие) поверхность капронового волокна увеличивается. Однако различия в величинах поверхности максимально достигают лишь 10—15 %. Поэтому большой интерес представляют данные о сорбции неполярного адсорбата (изооктана) на капроновом волокне.

Поликаапролактам обладает более гибкими цепями, чем целлюлоза. Он имеет более плотную молекулярную упаковку, столь плотную, что исходный образец капронового волокна не сорбирует изооктан до области капиллярной конденсации. По-видимому, удельная поверхность этого образца близка к поверхности максимально уплотненного волокна¹.

¹ Поверхность капронового волокна (исходный образец), определенная по сорбции азота, равна примерно 0,5 м²/г. Метод определения поверхности волокна по изотермам сорбции азота для всех образцов не применялся, так как для наших объектов недостаточна его точность.



При интенсивном механическом воздействии (вальцевании) получается волокнистый порошок. Естественно, что поверхность такого материала больше поверхности волокна.

Итак, тепловое и механическое воздействие, а также действие пластификатора приводят к изменениям удельной поверхности, что обусловлено изменением молекулярной упаковки.

Для выяснения происходящих при различных воздействиях изменений размеров пор, в которых может происходить капиллярная конденсация адсорбата, по уравнению Кельвина определяли радиус капилляра (r) в зависимости от относительного давления паров адсорбата. По сорбционным данным определяли объем жидкости, сконденсированной в порах

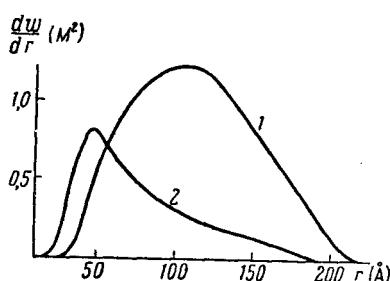


Рис. 5. Кривые распределения объема пор вискозного волокна по радиусу капилляра:

1 — утомленное волокно; 2 — волокно, прогретое в азоте при 100°

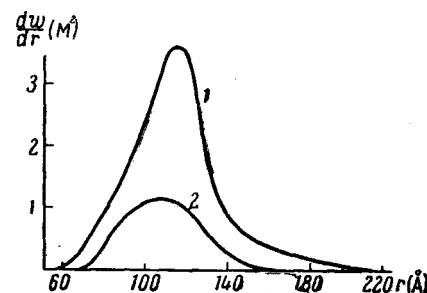


Рис. 6. Кривые распределения объема пор капронового волокна по радиусу капилляра:

1 — исходное волокно; 2 — вальцованные волокно

(w), который равен объему самих пор при каждом относительном давлении паров. По этим данным строили так называемые структурные кривые: зависимость w от r . При дифференцировании этих кривых получали кривые распределения объема пор в зависимости от радиуса капилляра [13, 23].

Этот расчет, конечно, только приближенный. Трудно допустить, что капилляры (особенно в направлении, перпендикулярном оси ориентации волокна) имеют цилиндрическую форму. Более того, из изотерм сорбции (рис. 1) следует, что сорбционная и десорбционная ветви кривых сливаются. Это может быть обусловлено тем, что капилляры имеют конусообразную форму или форму трещин [13], причем как раз последнее наиболее вероятно, ибо основой разрушения материалов обычно является возникновение и рост трещин [24]. Далее, в этом расчете не учитывается толщина пленки жидкости, образовавшейся на стенках капилляра до начала конденсации и т. п. [25]. Однако для относительной оценки изменений пористости можно ограничиться подобным расчетом.

На рис. 5 показаны кривые распределения объема пор по радиусу капилляра для образцов вискозного корда, подвергнутого прогреву и многократному растяжению. Такие же кривые для образцов капронового корда (исходный и вальцованный) представлены на рис. 6. По оси абсцисс отложен радиус капилляра (в Å), по оси ординат — изменение объема пор данного радиуса.

Исходный образец вискозного корда вообще не имеет пор такого размера, при котором возможна капиллярная конденсация. Такие поры появляются только после механической (утомление) или термической (прогрев) обработки. В первом случае появление пор в волокне связано с возникновением и ростом зародышей макродефектов и самих дефектов под влиянием многократного приложения нагрузки [40]. Во втором случае поры появляются вследствие неравномерности протекания процессов релаксации в ориентированном полимере, имеющем трещины [11].

Из кривых распределения видно, что при утомлении вискозного корда происходит образование пор самых различных размеров: радиусом от 35 до 200 Å, причем объем пор всех размеров примерно одинаков (кривая распределения довольно пологая). В дальнейшем, однако, до размеров макродефектов разрастаются лишь некоторые трещины. В пользу этого свидетельствует, во-первых, тот факт, что волокно разрушилось, а «капиллярных» дефектов еще очень много (утомленный образец). Во-вторых, методами микроскопии обнаруживается по длине утомляемого волокна небольшое количество крупных трещин, способных привести к разрыву волокна [11, 26, 27].

Как видно из рис. 5, прогрев вискозного волокна приводит к образованию пор преимущественно одного размера (примерно 50 Å). Вероятно, в процессе релаксации при прогреве образуются «равновесные» трещины, т. е. рост трещин прекращается, когда напряжения в материале, возникшие вследствие наличия там дефектов, становятся равными сколовым напряжениям, необходимым для того, чтобы трещина развивалась далее [11].

Исходный образец капронового корда в противоположность необработанным вискозным нитям содержит поры, в которых капиллярно конденсируется адсорбат. Они в основном имеют один и тот же размер (110—120 Å). Такая «моноdispерсность» пор обусловлена, по-видимому, их возникновением на каких-то определенных стадиях процесса получения волокна или переработки волокна в корд. Это наблюдение представляет большой интерес, так как пока не удавалось обнаружить дефекты в суро-вом необработанном капроновом корде за исключением небольшого числа случайных включений, очень редко встречающихся. Приведенные же соображения свидетельствуют о наличии в волокне большого числа зародышей макродефектов.

Кривая распределения объема пор по радиусу у капронового волокна, подвергнутого интенсивному механическому воздействию (вальцеванию), более полога, чем кривая исходного волокна. Общий объем пор, в которых возможна капиллярная конденсация, уменьшается: площадь, ограниченная этой кривой, меньше, чем площадь, ограниченная кривой исходного образца. При вальцевании, по-видимому, зародыши дефектов, имевшиеся в исходном волокне, развиваются и превращаются в макродефекты; причем скорость роста имеющихся в волокне дефектов больше скорости возникновения новых дефектов. Поэтому уменьшается общий объем дефектов (пор), в которых может конденсироваться адсорбат. Но так как развитие дефектов капиллярных размеров идет не одновременно и с разными скоростями, то после вальцевания и получается накопление в образце пор с разными размерами (кривая распределения «размывается»).

В заключение необходимо отметить, что, как видно из приведенного обсуждения данных только по четырем образцам вискозного и капронового корда, определение размеров пор, в которых происходит капиллярная конденсация, может служить методом как качественной, так и количественной оценки зародышей тех крупных дефектов (макродефектов), развитие которых приводит к разрушению материала. Кроме того, по характеру пористости можно судить о развитии или залечивании таких зародышей.

Чтобы оценить характер пористости образца в зависимости от той или иной обработки волокна, экспериментальные данные обрабатывали по уравнению Дубинина — Радушкевича [28]. В соответствии с этим уравнением изотерма сорбции мелкопористыми сорбентами должна представлять собой прямую в координатах $\lg a$ (a — привес образца в миллиграммах адсорбата на грамм адсорбента) и $(\lg P_0/P)^2$ (P/P_0 — относительное давление пара). Мелкопористыми являются те адсорбенты, у которых молекула адсорбата находится в полях действия двух противоположных стенок. Если же адсорбент крупнопористый или непористый, то адсорбированная молекула находится в поле действия только одной стенки. В этом

случае изотерма является прямой в координатах $\lg a$ и $\lg P_0/P$. Таким образом, построив изотерму сорбции как в тех, так и в других координатах, можно оценить характер пористости образцов.

На рис. 7, а и б изотермы сорбции *n*-гексана образцами вискозного корда исходного и подвергнутого различной обработке построены соответственно в координатах $\lg a - \lg(P_0/P)$ и $\lg a - (\lg P_0/P)^2$. Из этих данных следует, что мелкопористым является только один утомленный образец. Остальные либо крупнопористые, либо непористые. Последнее предположение отпадает, так как в этом случае поверхность волокна была бы близка к поверхности цилиндра или призмы и была бы столь мала, что, как указывалось выше, при помощи применяемого экспериментального мето-

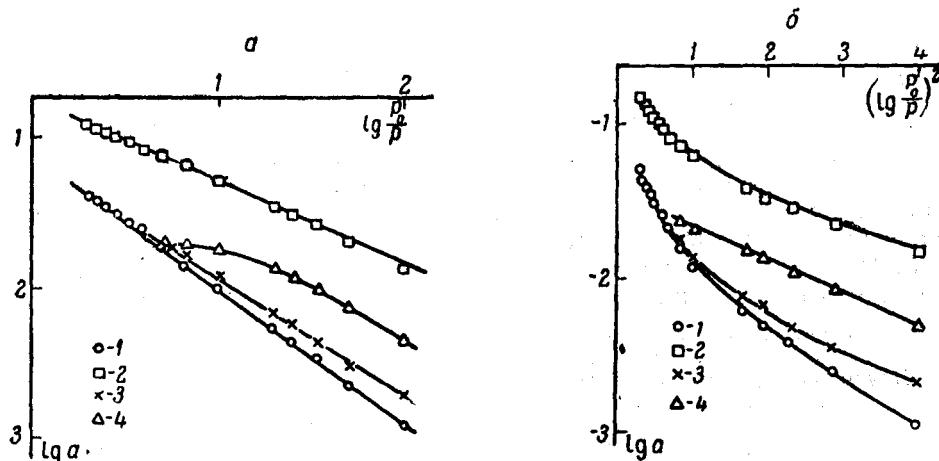


Рис. 7. а, б — изотермы сорбции *n*-гексана образцами вискозного волокна:
1 — исходное волокно; 2 — волокно, пролежавшее в воде при комнатной температуре; 3 — волокно, прогретое в азоте при 100°; 4 — утомленное волокно

да значение ее невозможно было бы определить. В действительности же поверхность волокна во много раз превышает поверхность такой максимально уплотненной нити (см. таблицу). Это свидетельствует о том, что волокно является пористым адсорбентом. Поэтому можно считать, что все образцы вискозных волокон, за исключением утомленного корда, — крупнопористые.

Выше уже рассматривалась возможность некоторого уплотнения молекулярной упаковки при многократных механических воздействиях. Рассматривалась также и возможность роста дефектов при утомлении. Поэтому наблюдаемое изменение пористости при такой механической обработке волокна не является неожиданным. С одной стороны, многократное нагружение волокна, по-видимому, приводит к уменьшению размера некоторых пор (а следовательно, полной поверхности объекта: см. таблицу). С другой стороны, часть крупных пор начинает разрастаться и переходить в поры столь большие, что в них уже может осуществляться капиллярная конденсация адсорбата. И действительно, как выше было отмечено, таких пор нет в исходном волокне и очень много в утомленном.

Итак, весь приведенный материал показывает, что качественная и количественная оценка поверхности волокон по сорбционным данным может быть применена для изучения структуры этих материалов при различных воздействиях. Так, исходное вискозное волокно представляет собой пористый материал. Эта пористость вызвана жесткостью молекулярных цепей целлюлозы. При механической обработке (утомление) вискозного волокна происходит изменение характера пористости: крупнопористое исходное волокно после многократного нагружения становится мелкопористым

сорбентом. Кроме того, при механических и тепловых воздействиях в вискозном волокне появляются большие поры, в которых возможна капиллярная конденсация. Этих пор нет в исходном волокне.

Исходное капроновое волокно, напротив, имеет такие поры. При механических воздействиях эти поры (как в вискозном, так и в капроновом волокне), разрастаясь, достигают размеров макродефектов, рост которых и приводит к разрушению волокна.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Э. З. Файнбергу за ценные советы, данные им при дружеском обсуждении работы. Благодарим также Л. И. Лукьяннову за предоставление данных по определению поверхности капронового волокна по сорбции азота.

Выводы:

1. Получены изотермы сорбции *n*-гексана вискозными волокнами, подвергнутыми различной обработке; изотермы сорбции изооктана сировым капроновым кордом и максимально разрушенным (вальцованным) волокном; изотермы сорбции воды этими же материалами.

2. Показано, что расчеты, проведенные на основании сорбционных данных, позволяют оценить изменения структуры волокон, происходящие при различной их обработке.

3. На основании этого материала рассматривается общая картина возможных изменений структуры волокна, приводящих к его разрушению.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
25 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. E. F. Thode, J. W. Swanson, J. J. Bechler, J. Phys. Chem., 62, № 9, 1036, 1958.
2. J. W. Rowen, R. L. Blaine, Industr. Engng. Chem., 39, 1659, 1947.
3. A. A. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, 120, 570, 1958.
4. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Докл. АН СССР, 100, 105, 1955.
5. Х. У. Усманов, В. А. Каргин, в Сб. Доклады к 7-й конференции по высокомолек. соединениям, Изд. АН СССР, 1952, стр. 169.
6. А. А. Тагер, Докторская диссертация, ФХИ им. Карпова, М., 1956.
7. А. Кошанская, L'Industrie textile, VIII-X, № 777—779, 369, 411, 461, 1951.
8. В. П. Бидерман, П. Х. Дрожжин, В. А. Пугин, В. Ф. Шавелева, в Сб. Труды НИИ шинной пром., сб. 3, Госхимиздат, М., 1957.
9. В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Е. Я. Яминская, Коллоидн. ж., 20, 694, 1958.
10. В. А. Каргин, В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, Е. Я. Яминская, Докл. АН СССР, 122, 668, 1958.
11. А. В. Орлова, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 740, 1959.
12. А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 23, 452, 1949.
13. А. В. Киселев, Усп. химии, 14, 367, 1945.
14. С. Брунаэр, Адсорбция паров и газов, ИЛ, 1948.
15. М. М. Дубинин, Методы исследования структуры высокодисперсных тел. Изд-во АН СССР, 1953.
16. S. Grunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
17. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
18. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 16, 58, 1954.
19. Р. Н. Emmett, S. Grunauer, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1553, 1937.
20. С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, Изд. ИЛ, М., 1950.
21. А. Н. Соловьев, Г. Н. Кукин, Текстильное материаловедение, Гизлэгпром, М., 1953.
22. В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Е. Я. Яминская, Высокомолек. соед., 1, 373, 1959.
23. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, изд. II, Изд. АН СССР, 1935.

24. Г. Л. Слонимский, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., 1, 485, 1959.
25. М. М. Дубинин, в Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных пористых тел, М., Изд. АН СССР, 1958, стр. 107.
26. А. А. Роговина, В. А. Каргин, Каучук и резина, 1959, № 1, 30.
27. А. А. Роговина, Каучук и резина, 1959, № 7, 25.
28. М. М. Дубинин, Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами. Изд. АН СССР, М., 1956.
29. Р. Н. Негман, Contribution to the Physics of Cellulose Fibers, v. 1, 1946.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL CHANGES IN FIBERS BY MEASUREMENTS
OF THEIR SPECIFIC SURFACE AREAS AND THEIR PORE VOLUMES

V. A. Berestnev, T. V. Gatorskaya, V. A. Kargin

S u m m a r y

Adsorption isotherms have been obtained of *n*-hexane on viscose fibers subjected to various treatments, of isoctane on capron cord and on the maximum disintegrated (by mastication) cord and of water on all these materials. Calculations based on the sorption data allowed the changes in structure undergone by the fibers as the result of various treatments to be evaluated. On the bases of the findings a general picture has been presented of the possible changes in the structure of a fiber, leading to its disintegration.