

лабленными водородными связями. Характерно появление ряда новых полос поглощения с частотами 690, 760, 1015, 1070, 1125 и 1325 см^{-1} , характеризующими колебания молекулярных группировок в цикле.

Исследования термической стойкости всех полученных полимеров проводили методом термогравитометрического анализа (ТГА) при нагревании образцов на воздухе со скоростью 2—3 град/мин.

Данные ТГА (рис. 2) показывают, что термостойкость циклизованных продуктов повышается с увеличением содержания циклов; температуры их разложения приблизительно на 100° выше соответствующих исходных гомо- и сополиамидов. Наибольшей термостабильностью обладает ПА-БОН (II), температура разложения которого составляет 400°.

Выводы

1. Конденсацией 2,4-диаминобензойной кислоты, *m*-фенилендиамина и хлорангидрида изофталевой кислоты получены полиамиды и сополиамиды с карбоксильными группами в бензольном ядре.
2. Показано, что циклизация таких полиамидов и сополиамидов приводит к образованию полиамид и сополиамид бензоксазонов.
3. Установлено, что температуры разложения циклизованных продуктов на ~ 100° выше соответствующих гомо- и сополиамидов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
13 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Кудрявцев, В. Н. Одноралова, Т. Б. Богомолова, В. Н. Моногарова, А. М. Щетинин, Р. Д. Лада, Авт. свид. 216 259, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 14.
2. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, т. 6, 468—469, 1960.
3. N. Joda, M. Kurihara, K. Jueda, Sh. Tohyama, R. Nakanishi, J. Polymer Sci., B4, 551, 1966.

УДК 678.01.53

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ РАСТВОР — РАСТВОРИТЕЛЬ В ТЕРМОДИФФУЗИОННОЙ КЮВЕТЕ.

E. B. Секурова

Одним из методов измерения коэффициентов термодиффузии D_t полимеров в растворах является метод движущейся границы [1—4]. Термодиффузионная бесконвекционная кювета заполняется слоем раствора высоты h_1 и слоем растворителя высоты h_2 , так что полная высота кюветы $a = h_1 + h_2$.

Границе между раствором и растворителем соответствует максимум градиента концентрации $(\partial v / \partial \xi)_{\max}$, координата которого относительно холодной стенки — ξ_1 измеряется оптически. ($v = n / n_0$, где n_0 — начальная концентрация раствора, n — концентрация раствора к моменту времени t , $\xi_1 = x / a$, x — вертикальная координата, отсчитываемая от холодной стенки кюветы.)

В присутствии градиента температуры в результате процессов диффузии и термодиффузии $(\partial v / \partial \xi)_{\max}$ передвигается со скоростью v , принятой равной средней скорости движения молекул полимера в растворе и в соответствии с теорией [5] коэффициент термодиффузии рассчитывается по формуле

$$D_t = v / \theta, \quad (1)$$

где θ — градиент температуры. Однако опыт показывает, что направление и величина скорости движения $(\partial v / \partial \xi)_{\max}$ существенно зависят от отно-

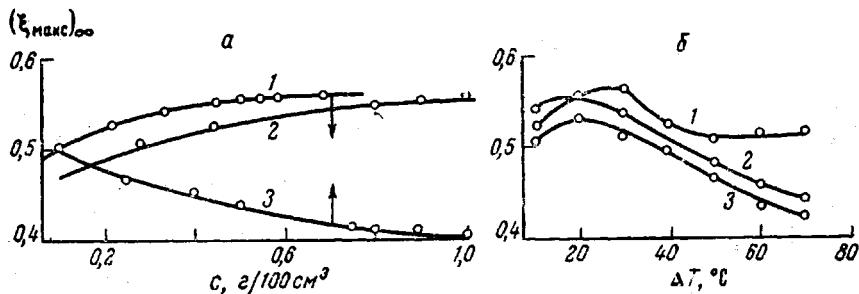


Рис. 1. Зависимость координаты $(\xi_{\max})_{\infty}$ максимума градиента концентрации $(\partial v / \partial \xi)_{\max}$, образовавшегося в однородном растворе в стационарном режиме для полизобутилена в гептане:

a — от первоначальной концентрации раствора при $T_1 = 10^\circ$ и $\Delta T = 40^\circ$; $M = 4 \cdot 10^6$ (1); $4 \cdot 10^5$ (2); $3 \cdot 10^4$ (3); *b* — от разности температур горячей и холодной стенок кюветы, $M = 4 \cdot 10^6$; $c_0 = 1$ (1), $0,16$ (2) и $0,28$ $g/100 \text{ cm}^3$ (3).

шения h_1 / h_2 , а при некотором значении $h_1 \neq 0$, $v = 0$ [6]. С целью выяснения причин, влияющих на величину и направление скорости движения границы растворов — растворитель в термодиффузионной кювете были проведены измерения v при $h_1 / h_2 \geq 1$, а также при $h_1 = a$ и рассмотрено распределение полимера по высоте кюветы в стационарном режиме для каждого из указанных случаев.

Представляют интерес результаты опытов с заполнением кюветы однородным раствором полимера — $h_1 = a$. В такой системе со временем развивается градиент концентрации, и в стационарном режиме в растворе отмечается наличие $(\partial v / \partial \xi)_{\max}$ с координатой относительно холодной стенки $(\xi_{\max})_{\infty}$. На рис. 1 приведены графики зависимости $(\xi_{\max})_{\infty}$ от первоначальной концентрации раствора (рис. 1, *a*) и разности температур горячей

Значение величин $(\xi_{\max})_{\infty}$ и $(\xi_{\max})_{\infty}'$

Однородный раствор			Раствор — растворитель				
M	начальная концентрация, $g/100 \text{ cm}^3$	$(\xi_{\max})_{\infty}$	M	концентрация полимера в слое, $g/100 \text{ cm}^3$	начальная координата границы, ξ_1	концентрация полимера в пересчете на весь объем	$(\xi_{\max})'_{\infty}$
$4 \cdot 10^5$	0,49	0,53	$1 \cdot 10^5$	0,8	0,61	0,49	0,52
	0,34	0,51		0,6	0,57	0,34	0,50
	0,32	0,51		0,6	0,53	0,32	0,49
	0,23	0,49		0,4	0,58	0,23	0,48
	0,12	0,47		0,2	0,62	0,12	0,45
$4 \cdot 10^6$	0,22	0,53	$4 \cdot 10^6$	0,68	0,34	0,22	0,52
	0,29	0,54		0,68	0,45	0,29	0,52
	0,25	0,53		0,68	0,37	0,25	0,51
	0,32	0,54		0,68	0,47	0,32	0,54
	0,34	0,54		0,68	0,52	0,34	0,52
	0,39	0,55		0,68	0,58	0,39	0,54

чей и холодной стенок кюветы (рис. 1, б) для растворов полизобутилена в гептане. Значение координаты $(\xi_{\max})_\infty$ зависит от вида кривой распределения полимера по высоте кюветы.

Неоднократная проверка показывает, что если при заполнении кюветы раствором и растворителем начальная координата границы ξ_1 совпадает с

координатой $(\xi_{\max})_\infty$, а масса полимера в слое раствора равна массе полимера в опыте с однородным раствором, то $(\partial v / \partial \xi)_{\max}$ не перемещается — выполняется условие $v = 0$. Если $\xi_1 \geq (\xi_{\max})_\infty$, то $(\partial v / \partial \xi)_{\max}$ движется со скоростью v , величина и направление которой зависит от значения h_1 / h_2 [6]. В стационарном режиме положение $(\partial v / \partial \xi)_{\max}$ характеризуется координатой $(\xi_{\max})_\infty'$. Из данных, представленных в таблице, можно видеть, что $(\xi_{\max})_\infty = (\xi_{\max})_\infty'$, если масса полимера в пересчете на весь объем растворителя одинакова при любом способе заполнения кюветы раствором.

Таким образом, конечное распределение полимера в кювете определяется количеством полимера в растворе, заполняющем кювету, при выбранном градиенте температуры.

Рис. 2. Зависимость коэффициента Соре от температуры для полизобутилена в гептане, $M = 4 \cdot 10^5$:
 (1, 2) и $3 \cdot 10^4$ (3):
 1 — 1; 2 — 0,16; 3 — $2 \text{ г}/100 \text{ см}^3$

В свою очередь, от распределения полимера в стационарном режиме зависит преимущественное направление массо-переноса на границе раствор — растворитель и, следовательно, направление движения $(\partial v / \partial \xi)_{\max}$.

Анализ теоретических кривых функций $v = f(\xi)$ и $\partial v / \partial \xi = f(\xi)$ для заданных значений $P = \frac{D_t}{D} \Delta T$ и $\xi = \frac{D}{a} \tau$ (где D — коэффициент обычной

диффузии, ΔT — разность температур холодной и горячей стенок кюветы) показывает, что в системах раствор — растворитель скорость движения $(\partial v / \partial \xi)_{\max}$ равна нулю, если $P = 1$. Отсюда следует, что условию $v = 0$ соответствует $P = 1$. Тогда на границе раствор — растворитель коэффициент Соре $\sigma = \frac{D_t}{D} = \frac{1}{\Delta T}$, если $v = 0$. Рис. 1 позволяет исследо-

вать зависимость α от T (рис. 2), так как каждая точка графика предполагает условие $P = 1$ на границе раствор — растворитель при соответствующем заполнении кюветы.

Данные рис. 1 и таблицы получены при экспериментировании с растворами в гептане полизобутилена молекулярных весов $3 \cdot 10^4$, $4 \cdot 10^5$, $4 \cdot 10^6$. Концентрация растворов меняется в пределах от 0,2 до $2 \text{ г}/100 \text{ см}^3$.

Высота термодиффузационной кюветы, использованной в работе, составляет 10 мм. Наименьшая температура холодной стенки $T_1 = 10^\circ$. Наибольшая разница температур стенок $\Delta T = 70^\circ$.

Автор выражает благодарность М. М. Кусакову и Ю. А. Кошевнику за полезные советы и внимательное отношение к работе.

Выводы

- Установлено, что в стационарном режиме распределение полимера по высоте термодиффузационной кюветы определяется начальной концентрацией раствора, разностью температур стенок кюветы и не зависит от способа заполнения кюветы раствором.

2. Описан способ определения координаты границы раствор — растворитель, при которой $P = 1$, а следовательно, коэффициент Соре $a = 1/\Delta T$.

3. Получена зависимость коэффициента Соре от температуры раствора для полизобутилена различного молекулярного веса в гептане.

Рыбинский вечерний
технологический институт

Поступила в редакцию
16 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Hoffmann, B. H. Zimm, J. Polymer Sci., 15, 405, 1955.
2. B. Rauch, G. Meyerhoff, J. Phys. Chem., 67, 945, 1963.
3. C. L. Herren, J. C. Ham, J. Chem. Phys., 35, 1479, 1961.
4. Y. Meyerhoff, H. Lutje, B. Rauch, Makromolek. Chem., 44, 1961.
5. P. Debye, A. M. Bueche, High Polymer Physics, ed. H. A. Robinson, N. Y. 1948, p. 497.
6. М. М. Кусаков, Д. Н. Некрасов, Е. В. Секурова, Высокомолек. соед., Б9, 94, 1967.

УДК 661.728.31:678.01 (53+54)

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ФОРМУ И РАЗМЕРЫ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНА

Э. Д. Тягай, К. Х. Раэиков, Х. У. Усманов

Проведенные ранее [1] электронно-микроскопические и ИК-спектроскопические исследования показали, что обработка целлюлозы щелочью с последующей инклюдацией изоамиловым или гептиловым спиртом способствует внутрифибриллярному разрыхлению целлюлозы, а обработка смесью глицерин — вода вызывает другой эффект — межфибриллярное разрыхление, при котором внутренняя структура упорядоченных надмолекулярных агрегатов (микрофибрилл, фибрилл) остается незатронутой.

Результаты исследований цианэтилированных препаратов, полученных на основе обработанных указанным выше способом целлюлоз, показали, что микроструктура ультратонких срезов цианэтилированных волокон целлюлозы зависит от первоначальной структуры образца, что свидетельствует о наличии взаимосвязи между тонкой структурой цианэтилированных препаратов и таковой исходных образцов целлюлозы.

Представляет интерес выяснение влияния вышеуказанных обработок и последующих процессов модификации (цианэтилирования и привитой сополимеризации с акрилонитрилом) на форму и размеры хлопковых волокон.

С этой целью нами с помощью светового микроскопа МБИ-6 были проведены исследования следующих образцов: I) исходного хлопкового волокна; II) хлопкового волокна, обработанного 18%-ным едким натром на холоду; III) хлопкового волокна, обработанного способом II с последующей инклюдацией изоамиловым спиртом; IV) хлопкового волокна, обработанного способом II с последующей инклюдацией гептиловым спиртом; V) хлопкового волокна, обработанного смесью глицерин — вода (1 : 1) при кипячении; VI) хлопкового волокна, обработанного способом V с последующей инклюдацией изоамиловым спиртом.

Методика проведения указанных обработок описана ранее [1].

Полученные таким путем целлюлозные препараты с различными структурными особенностями [1] далее подвергали химической модификации с