

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

использованием реакций цианэтилирования и радиационно-привитой сополимеризации с акрилонитрилом. В результате были получены образцы модифицированных (цианэтилированных и привитых с полиакрилонитрилом) целлюлоз. Эти препараты отличались друг от друга как в случае цианэтилирования, так и при привитой сополимеризации различным содержанием азота (см. таблицу). Объясняется это неодинаковой доступностью реагентов в исходных препаратах целлюлозы (I—VI) во время проведения вышеуказанных химических превращений.

**Выход модифицированных препаратов хлопковой целлюлозы после обработки**

Образец	Содержание азота, %	
	цианэтилированные препараты	образцы, привитые с ПАН
I	2,8	1,6
II	5,0	2,0
III	7,5	7,0
IV	7,8	8,7
V	3,2	3,4
VI	3,5	3,8

толщины волокон в зависимости от вида их структурных и химических превращений. Гистограммы исследуемых волокон были построены на основании многократных прямых микроскопических измерений их толщины при помощи оптического микротметра. В среднем для каждого случая проводили около 100 измерений.

Из представленных микрофотографий поперечных срезов видно, что обработка едким натром на холodu вызывает значительное набухание хлопкового волокна (рис. 1, *a*, *b*). Прямое наблюдение же самих волокон I и II показало, что из плоской, сильно извитой ленты они становятся цилиндрическими, т. е. скрученная форма полностью исчезает. Однако среднее значение их толщины, как показали результаты микроскопических измерений (рис. 4, *a* и *b*), имеет ту же самую величину, что и у исходных волокон.

Инклудация хлопкового волокна изоамиловым (рис. 1, *c* и 4, *c*) или гептиловым (рис. 1, *г* и 4, *г*) спиртом также вызывает значительное набухание его, причем в случае гептилового спирта этот эффект выражен несколько сильнее. Инклудированные волокна, как и мерсеризованные, имеют цилиндрическую форму.

В случае обработки смесью глицерин — вода наблюдается совершенно иная картина (рис. 1, *д* и 4, *д*). Происходит незначительное набухание волокна, но скрученная форма его сохраняется. Это связано с межфибрillярным набуханием, которое имеет место в этом случае [1].

Инклудация изоамиловым спиртом волокна, обработанного смесью глицерин — вода (рис. 1, *е* и 4, *е*), как и следовало ожидать, вызывает несколько большее набухание его по сравнению с V, и волокно в большинстве случаев приобретает цилиндрическую форму. Здесь имеет место как бы наложение межфибрillярного и внутрифибрillярного набухания.

Как видно из рис. 2 и гистограммы (рис. 5), как для исходного цианэтилированного волокна, так и для предварительно обработанных цианэтилированных волокон наблюдается увеличение толщины срезов. Прямое микроскопическое наблюдение цианэтилированных волокон показывает, что в тех случаях, где предварительная обработка вызывала внутрифибрillярное набухание, извивость исчезает, а там, где имело место межфибрillярное набухание, извивость волокна сохраняется.

В случае хлопковых волокон, к которым привит полиакрилонитрил, наблюдается тот же общий характер изменений, что и в случае цианэтилированных образцов, а именно: происходит еще большее увеличение тол-

чины волокон I—VI нами также были изучены их цианэтилированные и привитые с полиакрилонитрилом (ПАН) образцы.

На рис. 1—3 приведены соответственно микрофотографии поперечных срезов предварительно обработанных хлопковых волокон I—VI, а также их цианэтилированных и привитых с ПАН образцов.

На основании микроскопических наблюдений и измерений толщины исследуемых волокон были построены гистограммы (рис. 4—6), показывающие изменение толщины волокон в зависимости от вида их структурных и химических превращений. Гистограммы исследуемых волокон были построены на основании многократных прямых микроскопических измерений их толщины при помощи оптического микротметра. В среднем для каждого случая проводили около 100 измерений.

Из представленных микрофотографий поперечных срезов видно, что обработка едким натром на холodu вызывает значительное набухание хлопкового волокна (рис. 1, *a*, *b*). Прямое наблюдение же самих волокон I и II показало, что из плоской, сильно извитой ленты они становятся цилиндрическими, т. е. скрученная форма полностью исчезает. Однако среднее значение их толщины, как показали результаты микроскопических измерений (рис. 4, *a* и *b*), имеет ту же самую величину, что и у исходных волокон.

Инклудация хлопкового волокна изоамиловым (рис. 1, *c* и 4, *c*) или гептиловым (рис. 1, *г* и 4, *г*) спиртом также вызывает значительное набухание его, причем в случае гептилового спирта этот эффект выражен несколько сильнее. Инклудированные волокна, как и мерсеризованные, имеют цилиндрическую форму.

В случае обработки смесью глицерин — вода наблюдается совершенно иная картина (рис. 1, *д* и 4, *д*). Происходит незначительное набухание волокна, но скрученная форма его сохраняется. Это связано с межфибрillярным набуханием, которое имеет место в этом случае [1].

Инклудация изоамиловым спиртом волокна, обработанного смесью глицерин — вода (рис. 1, *е* и 4, *е*), как и следовало ожидать, вызывает несколько большее набухание его по сравнению с V, и волокно в большинстве случаев приобретает цилиндрическую форму. Здесь имеет место как бы наложение межфибрillярного и внутрифибрillярного набухания.

Как видно из рис. 2 и гистограммы (рис. 5), как для исходного цианэтилированного волокна, так и для предварительно обработанных цианэтилированных волокон наблюдается увеличение толщины срезов. Прямое микроскопическое наблюдение цианэтилированных волокон показывает, что в тех случаях, где предварительная обработка вызывала внутрифибрillярное набухание, извивость исчезает, а там, где имело место межфибрillярное набухание, извивость волокна сохраняется.

В случае хлопковых волокон, к которым привит полиакрилонитрил, наблюдается тот же общий характер изменений, что и в случае цианэтилированных образцов, а именно: происходит еще большее увеличение тол-

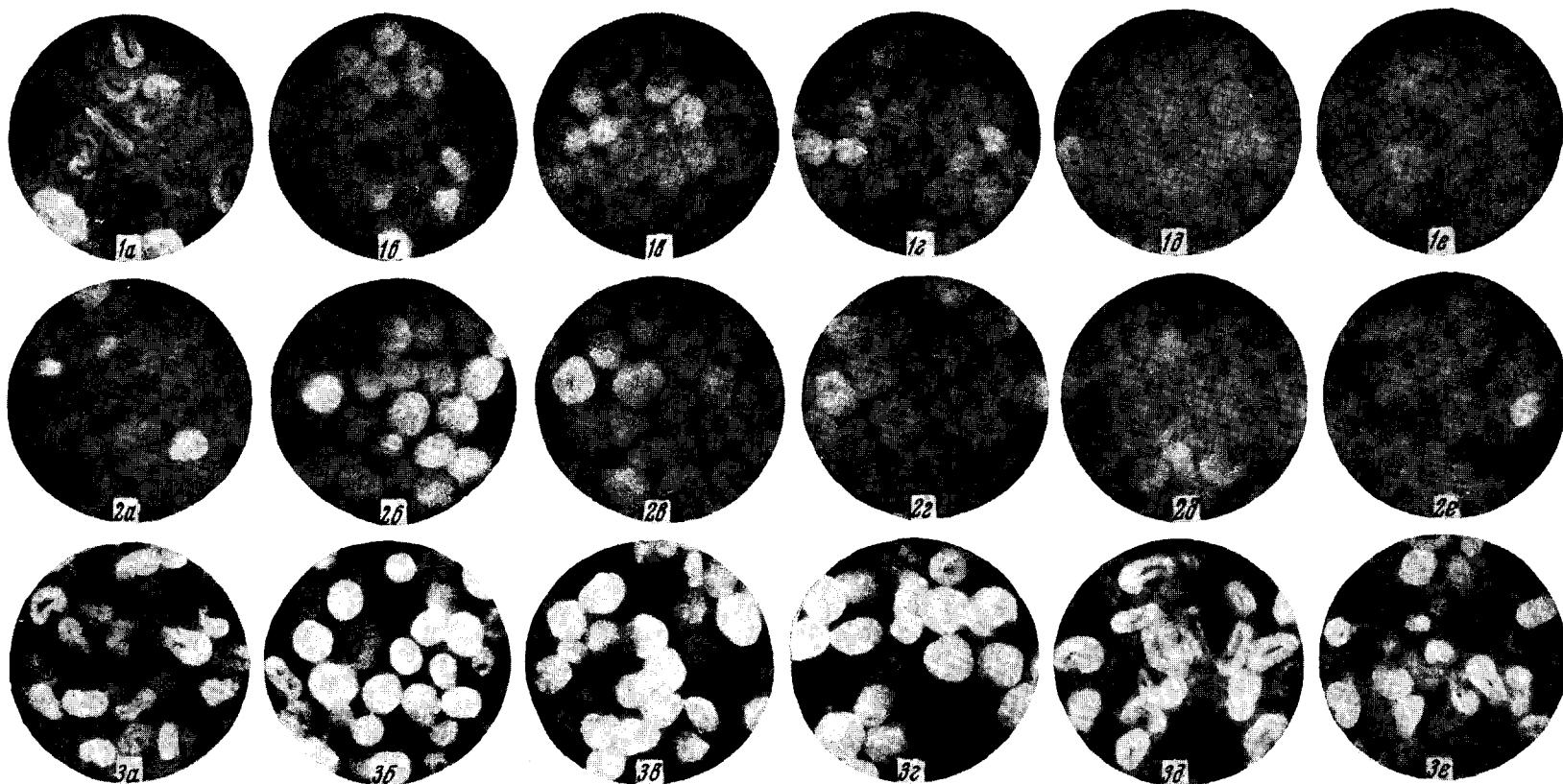


Рис. 1—3. Микрофотографии поперечных срезов хлопковых волокон I—VI; предварительно обработанных (1а—1е), подвергнутых цианэтилированию (2а—2е) и подвергнутых привитой сополимеризации с акрилонитрилом (3а—3е) ( $\times 500$ )

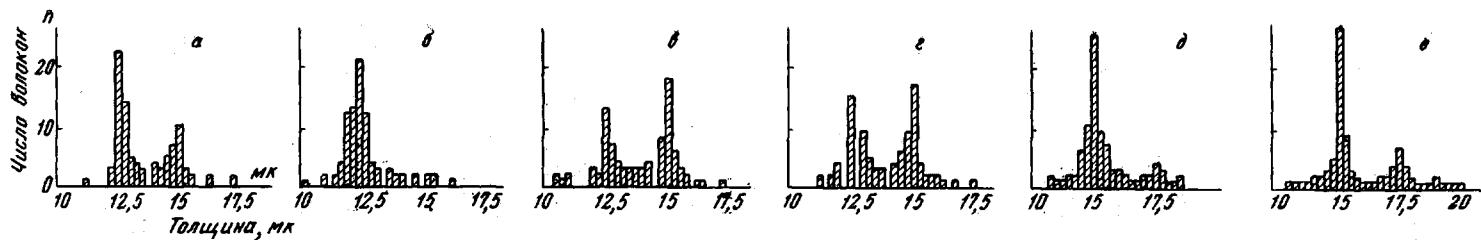


Рис. 4

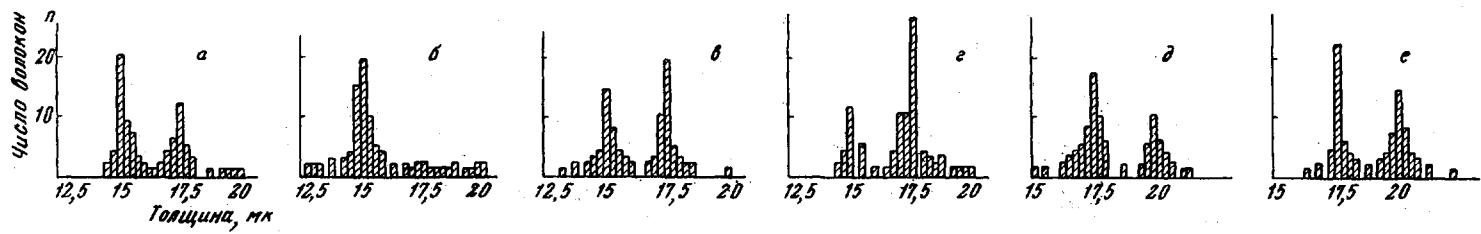


Рис. 5

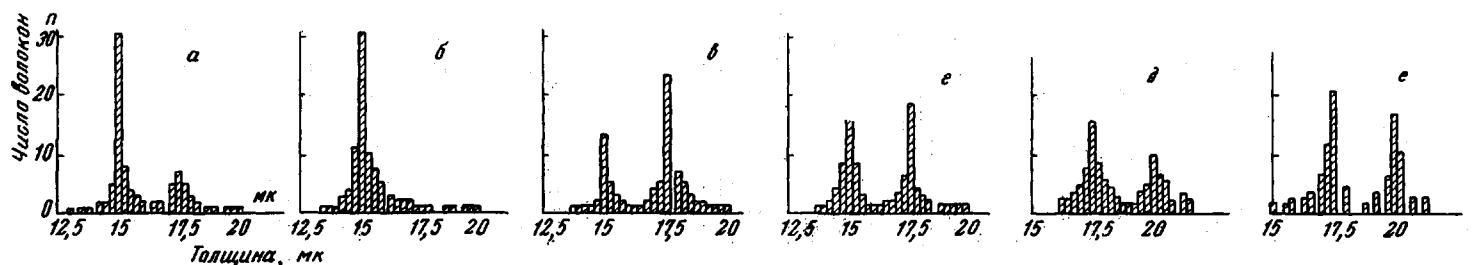


Рис. 6

Рис. 4—6. Гистограммы распределения волокон I—VI по толщине: подвергнутых обработке (4, а—е); цианэтилированных (5, а—е) и привитых волокон (6, а—е)

шины срезов и изменение формы волокна в зависимости от вида предварительной обработки (рис. 3 и 6). То обстоятельство, что в одних случаях наблюдается извитость волокна, а в других она исчезает, можно объяснить следующим образом.

Известно [2], что фибриллярные агрегаты целлюлозы имеют специфические особенности тонкой структуры, которые выражаются в неодинаковом характере распределения межмолекулярных взаимодействий по всей их длине, что в свою очередь обусловлено наличием чередующихся упорядоченных и неупорядоченных участков. Очевидно, из-за этих и некоторых других обстоятельств фибриллярные агрегаты имеют скрученную спиралевидную форму. Именно скрученная форма надмолекулярных структур и придает волокну извитость.

При обработке хлопкового волокна щелочью и инклюдирующими реагентами происходит набухание фибриллярных агрегатов [1]. В этом случае происходит разупорядочение плотных участков и выравнивание в распределении межмолекулярных взаимодействий по всей длине фибриллярных агрегатов и, следовательно, исчезает их скрученная форма. Такое состояние надмолекулярной структуры прочно закрепляется благодаря росту межфибриллярных взаимодействий в таких препаратах. В результате этого хлопковое волокно, обработанное вышеуказанными реагентами, уже не имеет скрученной формы.

В случае же обработки смесью глицерин — вода эффект внутрифибриллярного набухания отсутствует [1], и волокна, обработанные этим способом, естественно сохраняют извитую форму. При инклюдации же такого препарата извитая форма волокна наблюдается в меньшей степени из-за наложения эффекта внутрифибриллярного набухания.

Тот факт, что форма волокна во всех случаях (рис. 1—3) зависит от характера предварительной обработки, говорит о корреляции между исходными препаратами и их модифицированными образцами.

Таким образом, проведенные с помощью светового микроскопа исследования подтверждают то обстоятельство, что между структурными и химическими превращениями целлюлозы существует тесная взаимосвязь.

## Выводы

1. Микроскопическими наблюдениями показано, что обработка щелочью и инклюдация вызывают изменение формы поперечного сечения хлопкового волокна и исчезновение его извитости. При обработке же смесью глицерин — вода изменения в форме волокна не наблюдается.

2. Установлено, что при химических превращениях целлюлоз с различной физической структурой наблюдается еще большее изменение формы волокон и их поперечных сечений.

3. Результатами микроскопических исследований подтвержден факт взаимосвязи структурных и химических превращений в целлюлозе.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
19 VI 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, П. П. Ларин, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А9, 393, 1967.
2. W. V. Ballis, H. A. Hancock, Proc. Roy. Soc., B93, 426, 1922.