

2. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, соотношения исходных компонентов и степени замещения тозиловых эфиров на содержание фосфора в получаемых производных целлюлозы.

3. Показано, что при взаимодействии тозиловых эфиров целлюлозы с триалкилфосфитами содержание фосфора в конечном продукте не зависит от степени замещения тозилата; при реакции с диалкилфосфитами натрия содержание фосфора повышается с увеличением степени замещения тозилата.

Институт химии и технологии  
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
16 VIII 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Юлдашев, У. М. Муратова, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., 7, 1923, 1965.
2. У. М. Муратова, А. Юлдашев, Высокомолек. соед., Б10, 163, 1968.
3. Т. С. Muers, S. Preis, E. V. Jensen, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4172, 1954.
4. З. А. Роговин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 154, 1962.
5. Д. А. Предводитель, М. А. Тюганова, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Ж. прикл. химии, 40, 170, 1967.

УДК 678.01 : 53

#### ОПТИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ И СВЕРХБОЛЬШИЕ ПЕРИОДЫ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

*С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Т. И. Волков,  
Л. Г. Шалтыко*

Как было показано в предыдущих сообщениях [1—3], малоугловая поляризационная дифрактометрия позволяет выявить в организованных полимерных системах более или менее развитые формы периодической упорядоченности, связываемые соответственно с корреляционным или координационным ориентационным порядком [2, 4]. В [8], посвященном исследованию надмолекулярной организации в ориентированных «сферолитных» полипропиленовых пленках, было продемонстрировано возникновение различных типов продольной упорядоченности в зависимости от величины и, в особенности, режима вытяжки. В частности, при больших степенях вытяжки (500—800 %),  $H_v$ -дифрактограмма напоминает малоугловую рентгенограмму ориентированного кристаллизующегося полимера с очень размазанными в направлении оси ориентации рефлексами (рис. 1). Расчет периодичности по формуле Брэгга дает величину порядка 3 мк, что хорошо согласуется с микроскопическими наблюдениями полосатых структур в сильно растянутых пленках полипропилена [5]. Полученные результаты были интерпретированы с позиций общей концепции В. А. Каргина о надмолекулярной структуре полимеров в терминах перестроек, протекающих на относительно автономных уровнях надмолекулярной организации.

Ниже, с привлечением дополнительных экспериментальных данных, предлагается детализированная интерпретация, основанная на представлении о существовании сверхбольших периодов, регистрируемых оптическим малоугловым рассеянием.

## Экспериментальная часть

Как и в первых сообщениях этой серии [1, 2, 6], был использован принцип оптических аналогий, причем вместо хоземановских моделей [7] применяли реальные жидкокристаллические системы с предвидимой или непосредственно наблюдаемой в поляризационный микроскоп структурой. На уже испытанный «калибровочной» системе — поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамате (ПБГ) ( $M_w \approx 10^5$  при узком молекулярновесовом распределении) ставили опыты двух типов.

1. Жидкокристаллическую структуру с координационным порядком переносили в твердую фазу посредством отливки пленок из концентрированных растворов ПБГ в диоксане. Далее, на реодифрактометре [8] исследовали эффект деформации пленки в направлении, перпендикулярном оси периодичности. Такая деформация равносильна нарушению ориентационного порядка.

2. Более подробно, чем в работе [3], на спектродифрактометре с автоматической регистрацией исследовали различные стадии ориентационного плавления в концентрированных растворах ПБГ в дихлоруксусной кислоте [9]. Эти опыты были необходимы для установления степени автономности уровня организации с координационным порядком и структурных элементов, из которых этот уровень «собирается».

### Результаты и обсуждение

На рис. 2, а — г показаны поляризационные микрофотографии и  $H_v$ -дифрактограммы ПБГ до и после деформации. Переход от координационной к корреляционной дифрактограмме становится особенно очевидным при сравнении с рис. 2, д — з [1], относящимся к последним стадиям установления жидкокристаллического порядка в концентрированном растворе ПБГ в диоксане.

На рис. 3, а — в приведены микрофотография и две  $H_v$ -дифрактограммы концентрированного раствора ПБГ в дихлоруксусной кислоте. Для лучшего понимания рис. 3, г на рис. 3, а приведена «квазидебаеграмма», т. е.  $H_v$ -дифрактограмма слегка перемешанного или подогретого раствора. Кольцо на этой диаграмме соответствует координационному порядку, а центральное пятно (нулевой порядок дифракции) — рассеянию от произвольно ориентированных независимых структурных элементов.

На рис. 4 приведены кривые ориентационного плавления. Координационный порядок исчезает при  $75^\circ$ , а сами структурные элементы — примерно, на  $20^\circ$  выше. Исчезновение координационного порядка сопровождается резким увеличением интенсивности в центральном пятне, т. е. первое ориентационное плавление носит характер разборки периодической структуры с высвобождением самостоятельно рассеивающих структурных элементов низшего порядка. Их исчезновение вблизи  $95^\circ$  следует рассматривать как аналогию обычного плавления, например жидкокристаллических роев.

Главным результатом сопоставлений картин микроскопической и дифракционной периодичности (рис. 2—3) является, на наш взгляд, необходимость отказа от ранее предложенной (и трудно объяснимой) аналогии дифрактограмм типа рис. 2, б, з или 3 с картинами широкоугловой рентгеновской дифракции от ориентированных кристаллических полимеров в пользу более естественной аналогии с картинами малоуглового рентгеновского рассеяния. Решающим в этом плане нам представляется эксперимент, представленный на рис. 2, а — г.

Чем совершеннее периодический порядок, независимо от его природы, тем больше порядков дифракции удается наблюдать. Известно, что в малоугловом рентгеновском рассеянии от коллагена наблюдается приблизительно 10 дифракционных порядков. Наоборот, чем менее совершенен периодический порядок, тем меньше удается наблюдать рефлексов и тем диффузнее сами рефлексы.

Сходство рис. 1 с рис. 2, б, з и 3, б свидетельствует о том, что в результате ориентации в полипропиленовой, первоначально сферолитной, пленке возникли оптические или сверхбольшие периоды. Следует подчеркнуть, что, в отличие от малоугловых рентгеновских периодов, возни-

кающих в результате кристаллизации, протекающей независимо от ориентации, оптические периоды представляют собой следствие одноосной ориентации. По предварительным данным, аналогичные результаты получаются и на полипропиленовых волокнах [11]. Растворимость рефлексов свидетельствует о статистическом характере выявленной периодичности

(можно говорить лишь о средней величине периода).

Таким образом, нет прямой корреляции между рентгеновским и оптическим уровнями надмолекулярной организации ориентированных полимеров. Если, как яствует из работ школы С. Н. Журкова (например [12]), рентгеновский (или электронно-микроскопический) уровень однозначно задается величиной вытяжки, то оптический уровень в значительной мере определяется динамикой вытяжки. Продолжая использовать метод аналогий и обращаясь к рис. 4, можно допустить, что от температуры и темпа вытяжки зависит, успеет ли образоваться устойчивый твердофазный аналог организованной структуры типа рис. 3, б или нет. Можно предположить далее, что ниже температуры обычного плавления в ориентированных кристаллических полимерах может существовать структурный переход, связанный с исчезновением сверхбольших периодов.

Эти результаты имеют определенное значение и в технологическом плане. Тенденция (экономически и технологически выгодная) к повышению скоростей на всех стадиях формования волокон может войти в конфликт с природой ориентационного процесса, ибо представ-

Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния от температуры для раствора ПБГ в дихлоруксусной кислоте (1 — центральный и 2 — первый рефлексы)

ляется достаточно очевидным, что оптический уровень надмолекулярной организации волокон, задаваемый динамикой вытяжки, может оказывать на механические свойства влияние, во всяком случае не меньшее, чем рентгеновский уровень, для которого уже получены некоторые структурно-механические корреляции.

В заключение заметим, что, вопреки распространенному заблуждению, ПБГ является не только модельным биополимером или калибровочной модельной системой, но и очень удобным волокнообразующим полимером из группы нейлонов 2. Удобство его для прямых экспериментов в области изучения процессов формования заключается в том, что отправная система (прядильный раствор) может быть подготовлена в различных полиморфных формах, что существенно для установления структурно-технологических корреляций. Фирмой Курто (Англия) запатентованы способы получения волокон типа нейлон 2 из а, L-полипептидов, т. е. аналогов ПБГ.

Авторы выражают искреннюю признательность К. А. Гаспаряну и А. А. Шепелевскому, принимавшим участие в экспериментах, положенных в основу настоящей дискуссии.

### Выводы

- Сопоставление поляризационных микрофотографий и  $H_v$ -дифрактограмм полосатых пленок и жидкокристаллических растворов ПБГ, а также дифрактограммы ориентированной полипропиленовой пленки, показывает реальное существование оптических больших периодов в ориентированных кристаллизующихся полимерах.

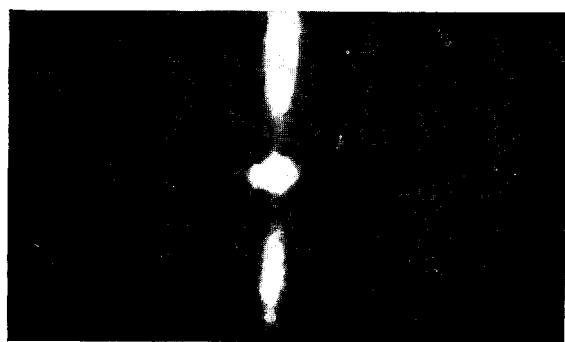


Рис. 1.  $H_v$ -дифрактограмма пленки изотактического полипропилена, вытянутой на 500% при комнатной температуре

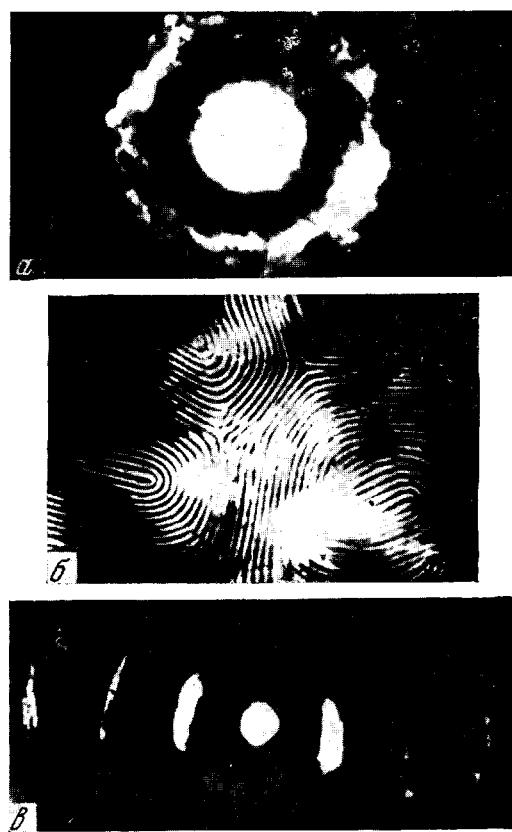


Рис. 3. Микрофотография (б) и  $H_v$ -дифрактограммы раствора ПБГ в дихлоруксусной кислоте; а — слегка перемешанный раствор; в — неперемешанный раствор

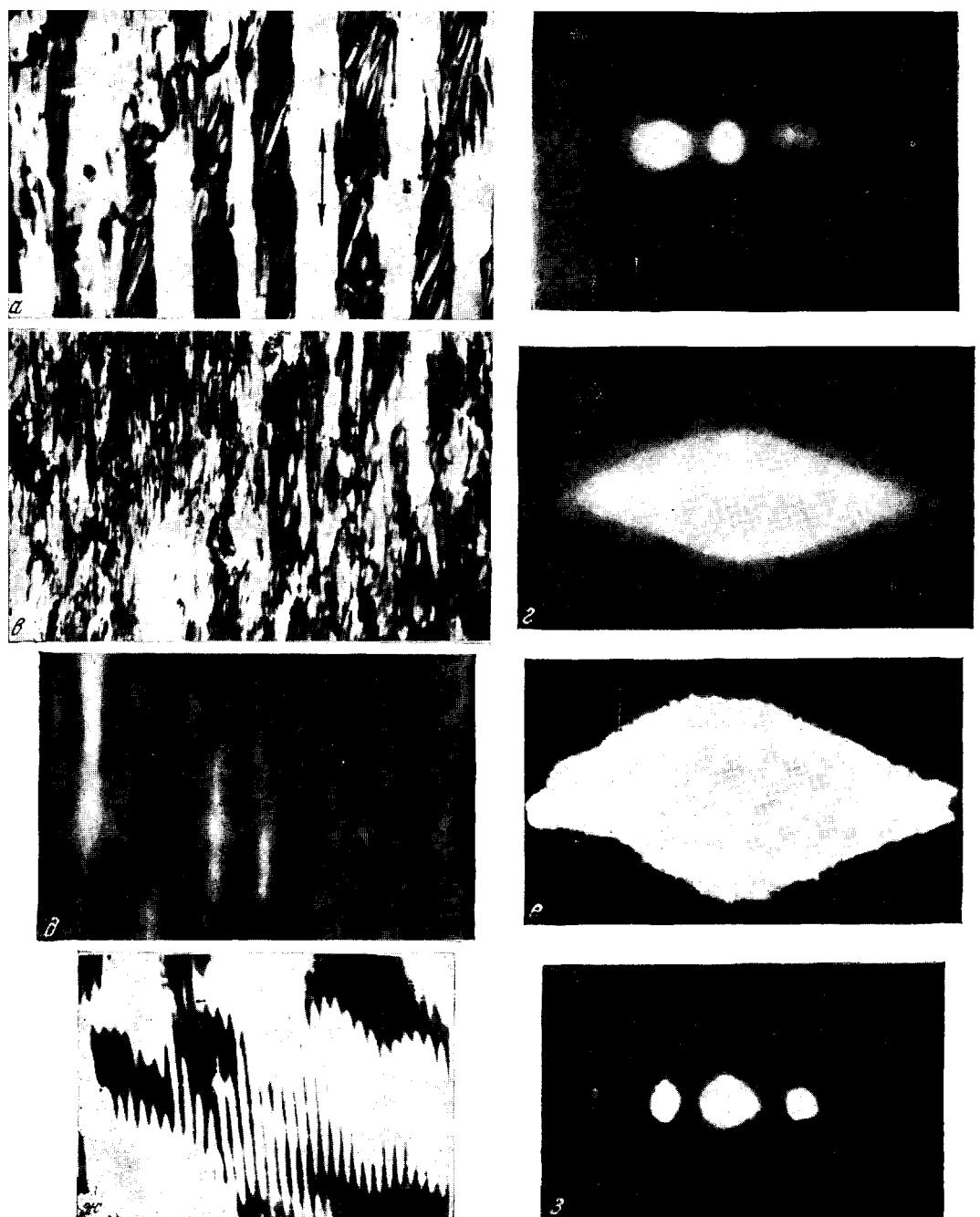


Рис. 2. Микрофотографии и  $H_v$ -дифрактограммы пленки и растворов поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамата. Недеформированная пленка, полученная из раствора в диоксане (а) и ее дифрактограмма (б); микрофотография (в) и дифрактограмма (г) пленки ПБГ, деформированной на 20% (стрелкой указано направление растяжения); микрофотография (д) и дифрактограмма (е) 16%-ного раствора ПБГ в диоксане; микрофотография (ж) и дифрактограмма (з) 30%-ного раствора ПБГ в диоксане

2. Наличию оптических больших периодов соответствует появление  $H_v$ -дифрактограмм, связанных с возникновением координационного ориентационного порядка. В отличие от рентгеновских больших периодов, оптические большие периоды в пленках или волокнах возникают именно в результате ориентации.

3. Высказано предположение, что связанный с оптическими большими периодами уровень надмолекулярной организации может исчезать ниже обычной температуры плавления.

4. Обсуждены возможные технологические следствия существования оптических больших периодов.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29 VI 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 162, 836, 1965.
2. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 7, 1565, 1965.
3. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Би Жу-чан, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 8, 957, 1966.
4. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 171.
5. Г. Г. Кардаш, Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 166, 1155, 1966.
6. С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., 7, 854, 1965.
7. R. Nosemann, Acta Crystallogr., 4, 520, 1950.
8. К. А. Гаспарян, Я. Голоубек, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А10, 86, 1968.
9. Л. Г. Шалтыко, А. А. Шепелевский, С. Я. Френкель, Тезисы докл. XIV конференции Ин-та высокомолекулярных соединений АН СССР, 1967.
10. R. S. Bear, O. E. A. Bolduan, J. Appl. Phys., 22, 191, 1951.
11. Т. И. Волков, Высокомолек. соед., А9, 2751, 1967.
12. А. Е. Громов, А. И. Служке, Высокомолек. соед., 4, 2534, 1962.

УДК 678.742:678.01:53

#### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

*А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Л. В. Демидова*

В настоящее время известно, что для систем полимер — растворитель типичным является наличие как верхней (ВКТ), так и нижней (НКТ) критических температур смешения [1—3]. Обнаружение особого типа НКТ смешения, лежащей выше температуры кипения более летучего компонента, заставило пересмотреть основные положения теории растворов полимеров. В связи с этим появилась необходимость в изучении температурной зависимости термодинамических параметров растворения полимеров, в особенности таких параметров, как теплота и энтропия смешения, знак которых непосредственно связан с наличием верхней или нижней критических температур смешения. До последнего времени в литературе такие данные для растворения эластических полимеров практически отсутствовали, если не считать двух работ, в которых было показано, что теплота растворения натурального каучука не зависит от температуры [4, 5]. Следует заметить, что сами тепловые эффекты при растворении эластических полимеров очень малы, измерения теплот рас-