

фенолов. Отклонение от этой зависимости показывают поликарбонаты с высокой степенью кристалличности.

2. Температуры плавления большого ряда смешанных поликарбонатов приближенно описываются уравнением Флори. В случае изоморфного замещения температура плавления смешанного поликарбоната может быть рассчитана по правилу аддитивности.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
8 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, N. Y., 1964.
2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, Высокомолек. соед., 8, 703, 1966.
3. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., A9, 684, 1967.
4. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, С. И. Кузина, Высокомолек. соед., A10, 252, 1968.
5. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Сольман Тахир Сальман, Высокомолек. соед., A9, 1989, 1968.
6. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, В. А. Байрамов, Высокомолек. соед., A9, 2702, 1967.
7. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, Т. Г. Кричевская, Высокомолек. соед., A10, 96, 1968.
8. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., A10, 102, 1068.
9. А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Тезисы докл. научно-технической конференции аспирантов и молодых научных сотр., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967, стр. 31.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, 156, 880, 1964.
11. J. D. Rubin, J. Polymer Sci., A1, 1645, 1963.
12. П. В. Козлов, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., A9, 370, 1967.
13. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.

УДК 661.728:678.01:(53+54)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИВИВКОЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Т. С. Сыдыков, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин,
И. О. Муртазина, Д. Я. Цванкин*

Одним из основных методов модификации свойств целлюлозных волокон является прививка к ним синтетических полимеров, которая вызывает изменение структуры волокон. Поэтому исследование ее влияния на структуру модифицированных волокон представляет существенный интерес.

В данной статье приведены результаты рентгенографических исследований структуры целлюлозных волокон, модифицированных прививкой синтетических полимеров.

Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования. Объектами исследования служили вискозные волокна различной степени упорядоченности (невытянутое, обычное кордное и высокопрочное высокомодульное), модифицированные прививкой полиакрилонитрила (ПАН) и поливинилиденхлорида (ПВДХ). Прививку ПАН и ПВДХ проводили из водных растворов мономера по ранее описанной методике [1]. Рентгенограммы волокон получали в камере РКБ-86 на плоскую пленку на медном излучении с фильтром.

Большинство рентгенограмм было снято с первичным пучком, перпендикулярным оси волокна (рисунок, *a* — *e*). Для выведения в отражающее положение рефлекса 020 ПВДХ были получены наклонные текстуррентгенограммы (рисунок, *ж*). Первичный пучок в этом случае составлял с осью волокна угол 71°.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рисунка, в результате прививки на рентгенограммах модифицированных волокон кроме рефлексов целлюлозы (рисунок, *a*) появляются рефлексы для привитых полимеров. При прививке ПАН появляется кольцо с $d \approx 5,35 \text{ \AA}$, характерное для структуры малоупорядоченного ПАН (рисунок, *б*).

Интенсивность этого кольца на экваторе несколько больше, чем на меридаце. Рефлекс $d \approx 5,35 \text{ \AA}$ характеризует расстояния между цепями привитого ПАН в экваториальной плоскости. Увеличение интенсивности кольца на экваторе дает возможность сделать вывод, что существует небольшая преимущественная ориентация макромолекул ПАН вдоль оси волокна.

Сравнение рентгенограмм исходных и модифицированных волокон показывает, что экваториальные рефлексы гидратцеллюлозы значительно удлинились. Это указывает на понижение степени ориентации структурных элементов целлюлозы относительно оси волокна. Ранее опубликованные исследования [2—4] также позволяют судить о разрыхлении структуры целлюлозы.

Рентгенограммы волокон, модифицированных прививкой ПВДХ (рисунок, *в*, *ж*), свидетельствуют об образовании ориентированного кристаллического ПВДХ. Эти рентгенограммы фактически представляют собой наложение двух текстуррентгенограмм — вискозного волокна и ПВДХ (на рисунке, *ж* отмечены рефлексы гидратцеллюлозы и ПВДХ).

Характерно, что степень ориентации ПВДХ определяется ориентацией исходного волокна. Степень ориентации привитых цепей тем выше, чем больше ориентирована целлюлозная матрица.

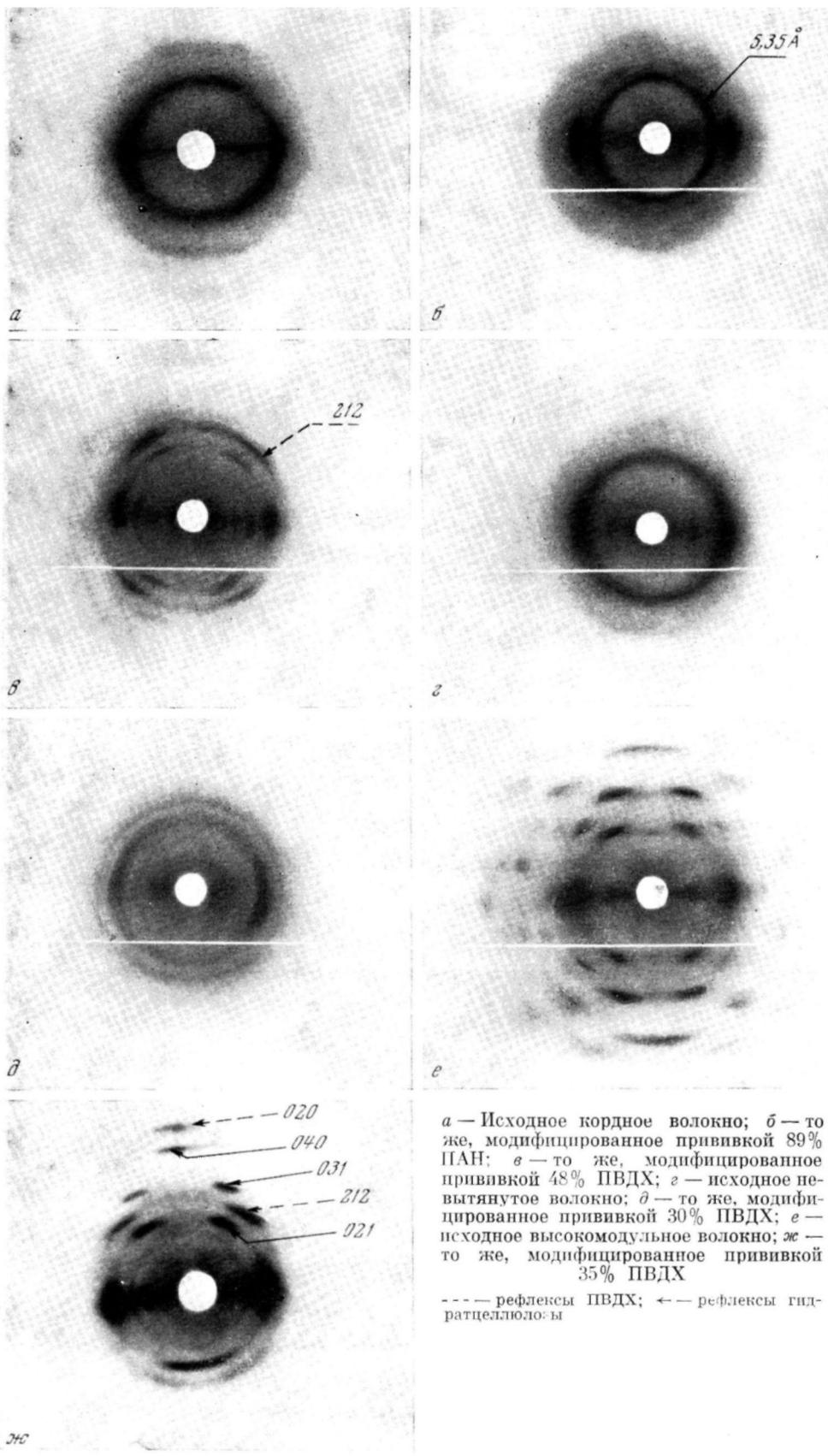
Так, очень слабая ориентация наблюдается у ПВДХ, привитого к невытянутому волокну (рисунок, *г*, *д*), и высокая степень ориентации отмечается у ПВДХ, привитого к высокомодульному вискозному волокну (рисунок, *ж*).

Степень ориентации у ПВДХ модифицированного вискозного кордного волокна занимает промежуточное положение. Образование ориентированного кристаллического ПВДХ наблюдалось также при газофазной прививке на синтетические волокна [5].

Ранее, на основании результатов исследования дихроизма в ИК-области волокон, модифицированных прививкой ПАН и полиметилметакрилата, был сделан вывод о том, что получение ориентированных структур определяется в первую очередь нерастворимостью привитого полимера в собственном мономере. Только в тех случаях, когда привитый полимер не растворяется в мономере и, таким образом, дезориентирующее влияние среды сводится к минимальному, имеет место образование ориентированных структур [6]. Этот вывод полностью подтверждается и в случае прививки к ориентированным волокнам нерастворимого в мономере ПВДХ.

Необходимо отметить, что степень ориентации привитого полимера зависит также и от его способности к кристаллизации. Этим, возможно, и объясняется большая степень ориентации ПВДХ по сравнению с ориентацией ПАН при прививке к ориентированным гидратцеллюлозным волокнам (рисунок, *б*).

Более высокая степень ориентации ПВДХ по сравнению с ПАН подтверждается также исследованием дихроизма в ИК-области (в то время как при прочих равных условиях дихроизм $\text{C}\equiv\text{N}$ -групп в ПАН около 0,7, дихроизм CCl_2 в ПВДХ достигает 0,33).



Выводы

1. Рентгенографическим методом исследована структура гидратцеллюлозных волокон различной степени упорядоченности модифицированных прививкой полиакрилонитрила и поливинилиденхлорида.

2. Показано, что целлюлозные волокна играют роль матрицы, под влиянием которой происходит ориентация привитых цепей. Степень их ориентации определяется ориентацией исходных волокон. Прививка ПАН вызывает уменьшение упорядоченности целлюлозы.

Московский текстильный институт
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1539, 1965.
2. Т. С. Сыдыков, Л. С. Антонюк, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1968, № 1, 42.
3. Т. С. Сыдыков, А. А. Гулина, Б. П. Морин, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1967, № 4, 76.
4. Т. С. Сыдыков, Э. Вершинина, Э. Файнберг, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1968, № 3, 25.
5. А. В. Власов, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цванкин, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, 161, 859, 1965.
6. З. А. Роговин, Т. С. Сыдыков, Р. М. Лившиц, М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 59, 46, 1968.

УДК 678.65:678.01:53

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП АТОМОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕН- И ПОЛИДИФЕНИЛЕНИМИНОВ

*Р. С. Балакирева, В. И. Никитина, Э. А. Згадзай,
Е. В. Кузнецов*

Ранее, в работах [1, 2] были синтезированы полифениленимины (ПФИ) и полидифениленимины и показано, что все полимеры обладают повышенной электропроводностью; обнаруживают сигналы ЭПР.

Продолжая эти исследования, мы пытались изучить влияние различных групп атомов $-\text{CH}_2-$; $\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $-\text{SO}_2-\text{OCH}_3$ на свойства полимеров.

В литературе имеются данные о том, что электропроводность таких полимеров зависит от химического строения макромолекул [3—7].

Экспериментальная часть

Методика получения полимеров и методика определения вязкости описаны в работе [1].

Синтез исходных веществ. 4,4'-Диаминодифенилметан и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметан получали по методике, описанной в [8]. 4,4'-Диаминодифенилсульфон перекристаллизовывали из этилового спирта. Гидрохинон перекристаллизовывали из дегазированной азотом воды. 4,4'-Диоксидифенилолпропан синтезировали по методике [9].

Очистку о-дианизидина проводили переосаждением водой из растворов его в ацетоне.

2,7-Диаминофлуорен перекристаллизовывали из водно-спиртовой смеси (1 : 1).

Очистку полимеров проводили экстрагированием исходных веществ соответствующими растворителями.

Спектры ЭПР снимали на установке типа РЭ-1301 при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. В качестве стандарта использовали ДФПГ.