

Вязкость растворов привитого сополимера, как и следовало ожидать, несколько выше, чем обоих составляющих гомополимеров, что объясняется более высоким молекулярным весом этого продукта.

Выводы

1. С целью повышения устойчивости растворов метилцеллюлозы (МЦ) при повышенных температурах синтезирован привитый сополимер МЦ — поливинилацетат, омылением которого получен привитый сополимер МЦ — поливиниловый спирт.

2. Разработана методика и проведена характеристика продуктов привитой сополимеризации; показано, что в принятых условиях реакции эффективность прививки составляет 40—60%, а конверсия МЦ достигает 72—74%; выделены свободные от обоих гомополимеров привитые сополимеры, содержащие 20—40% привитого поливинилового спирта.

3. Показано, что прививка поливинилового спирта к МЦ при сохранении высокой эмульгирующей способности последней значительно повышает стабильность растворов при повышенных температурах.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
16 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. K. Greminger, K. W. Swinchart, Industr. Engng Chem., **47**, 156, 1955.
2. K. L. Davidson, M. Sittig, Water-Soluble Resins, N. Y., 1962, p. 19.
3. Б. Казимира, РЖХим., 1963, № 17, 17T49.
4. F. L. Saunders, J. W. Saunders, J. Coll. Sci., **11**, 260, 1956.
5. Успехи химии целлюлозы и крахмала, под ред. Дж. Хонимена, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 267.
6. З. А. Роговина, И. И. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, ГНТИ, 1953, стр. 459—481.
7. E. Ott, Cellulose and Cellulose Derivatives, N. Y., 1954.
8. Б. П. Морин, Р. М. Лившиц, З. А. Роговина, Высокомолек. соед., **B9**, 842, 1967.
9. А. Н. Григорьев, Практикум по технологии полимеризационных пластмасс, изд-во «Высшая школа», 1964, стр. 74.
10. Р. И. Ковалюнас, Диссертация, 1966.
11. П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., **20**, 527, 1958.

УДК 661.728.84:678.01:53

О ХАРАКТЕРЕ ФИБРИЛЛЯРНЫХ СТРУКТУР ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН

*М. М. Ивлева, Г. А. Михеева, С. И. Бандурян,
Н. В. Михайлов, С. П. Папков*

Многие полимеры, предназначенные для формования таких изделий, как волокна, пленки, переводят в раствор, чтобы затем, осаждая полимер из раствора, получить его в конденсированном состоянии. Какие превращения претерпевает надмолекулярная структура полимеров на этом этапе — вопрос, по которому пока имеется очень мало сведений. Однако несомненно, что при фазовом переходе в результате введения в раствор «нерастворителя» должны иметь место структурные превращения. Исходя из этих соображений, мы начали электронно-микроскопические исследования про-

цесса структурообразования волокнообразующих полимеров в момент фазового перехода от раствора к «осажденному» полимеру. Некоторые результаты по указанному вопросу опубликованы ранее [1].

В данной работе сделана попытка проследить взаимосвязь между структурой осажденного полимера и структурой готового волокна.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

При изучении структуры осажденного полимера объектом исследования служила вискоза кордного типа с концентрацией целлюлозы 0,5—2%. Каплю вискозы наносили на поверхность осаждающей композиции (осадительной ванны), содержащей 0,1% серной кислоты, 0,1% сульфата цинка и 99,8% воды. Капля растекалась на поверхности осаждающей композиций, образуя тонкий слой, который «коагулировал» и через несколько секунд превращался в студень. Студень вылавливали на опорные электролитические сетки и просматривали под электронным микроскопом УЭМВ-100Б при увеличении 7000—10 000. Таким путем можно было наблюдать структуру, возникающую в результате перехода от раствора к студню, т. е. при переходе от однофазной системы к двухфазной, возникающей вследствие обменных диффузионных процессов между раствором и осаждающей композицией. Подробно структура, образующаяся при коагуляции вискозы, будет рассмотрена позднее, поэтому здесь мы приводим лишь один из типичных снимков сконсервированной вискозы (рис. 1). Снимок получен специально на сильно разбавленной вискозе (0,4% целлюлозы), чтобы можно было рассмотреть детали структуры. Как видно из рис. 1, сконсервированная вискоза представляет собою сетку, состоящую из фибрillоподобных образований диаметром 300—500 Å.

Такая сетчатая структура может быть превращена в хорошо ориентированную систему, если коагулирующий вискозный слой подвергнуть одноосному растяжению в 2—2,5 раза. Картина ориентированного вискозного студня приведена на рис. 2.

Проведенные эксперименты, моделирующие в известной степени основные стадии процесса получения вискозных волокон — осаждение полимера и предварительную ориентацию, — показывают, что структура определенного уровня закладывается уже на первых ступенях формирования волокна. Можно предполагать, что этот тип структурных образований, сравнительно грубых, будет играть известную роль в процессе дальнейшего формирования волокна.

С целью проверки этого предположения были изучены электронно-микроскопически ультратонкие сколы готового вискозного волокна. Структура представлена на рис. 3, из которого видна высокая степень порядка в расположении фибрillлярных образований диаметром 100—200 Å.

Сопоставление рис. 2 и 3 показывает, что типы структурных образований, которые позволяет наблюдать электронно-микроскопическая техника, аналогичны в случае осажденного полимера на начальных стадиях приготовления волокна и готового продукта.

Этот факт, на наш взгляд, имеет принципиальное значение, так как он дает возможность высказать предположение о том, что структурные превращения на стадиях получения волокон, следующих за осаждением полимера из раствора, сводятся, по существу, к совершенствованию укладки фибрilllopодобных надмолекулярных образований, которые возникли в момент фазового перехода от раствора к осажденному полимеру.

Таким образом, при рассмотрении связи между структурой и свойствами вискозных волокон следует учитывать не только те структурные преобразования, которые имеют место на молекулярном уровне и на уровне флюктуационных образований (типа пачек), но и на уровне более крупных надмолекулярных структур, возникающих в результате фазовых преобразований при осаждении полимера из раствора. До настоящего

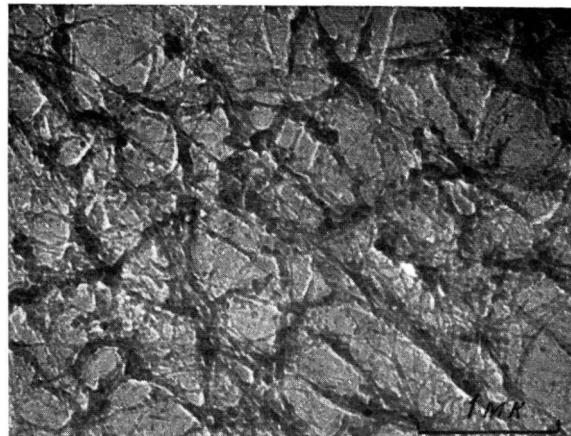


Рис. 1. Вискозный студень (концентрация полимера 0,4 %)

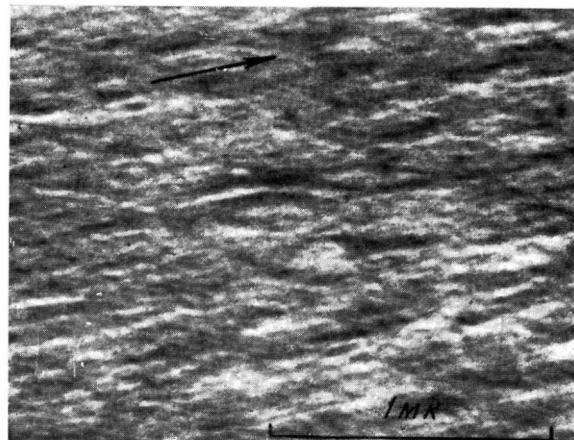


Рис. 2. Ориентированный 2%-ный вискозный студень (оттенение хромом, стрелкой указано направление вытяжки)

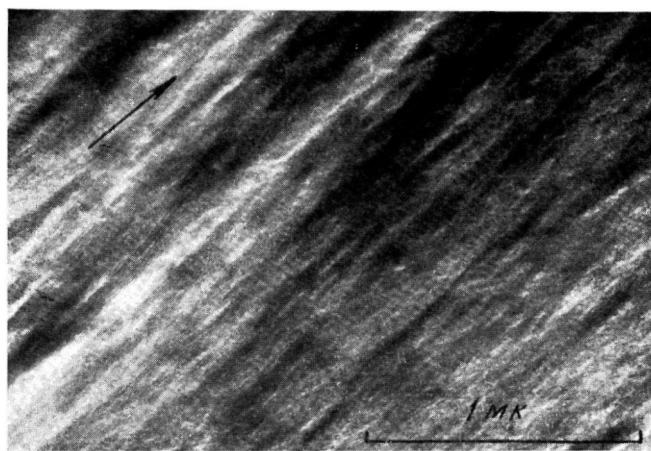


Рис. 3. Скол высокоориентированного вискозного волокна (оттенение хромом, стрелкой указана ось волокна)

времени это обстоятельство не учитывалось должным образом. Между тем, если принять во внимание, что структура ориентированных пленок, полученных при осаждении полимера, и ультратонких сколов высокоориентированных вискозных волокон однотипна, то из этого можно сделать заключение, что процессы ориентации скоагулированных вискозных волокон сводятся в существенной степени к упорядочению взаимного расположения (параллелизации) грубых надмолекулярных образований. В этом случае к анализу прочностных и некоторых других свойств волокон можно было бы применить те закономерности, которые относительно подробно изучены в механике анизотропных тел.

Очевидно, что внутри этих крупных надмолекулярных образований в процессе ориентации протекают и другие преобразования на более тонком надмолекулярном уровне, однако как в данном случае, так и в случае изучения других полимеров возникают существенные трудности методического характера при попытках расшифровать более тонкое строение фибриллярных образований.

Выводы

1. Электронно-микроскопическим методом показано, что сетчатая структура ультратонких вискозных пленок, получаемых при осаждении полимера из раствора, может быть превращена в ориентированную систему фибриллярного характера.

2. Получены ультратонкие сколы высокоориентированных вискозных волокон с четко выраженной фибриллярной структурой.

3. На основании сравнения электронно-микроскопических данных о структуре ультратонких вискозных пленок и сколов волокон высказано предположение, что упорядочение взаимного расположения фибриллоподобных надмолекулярных образований, сравнительно крупных по размерам, является частью общего процесса ориентации волокон.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
19 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Высокомолек. соед., **Б10**, 166, 1968.

УДК 66.095.26:678.744-13

О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С АМИНАМИ НА ЕЕ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. Ф. Николаев, В. М. Гальперин, Л. Н. Пирожная

Ранее [1] нами было показано, что электроно-донорные растворители приводят к заметному уменьшению активности метакриловой кислоты (МАК) в реакции сополимеризации со стиролом. В связи с этим возникла необходимость более подробного изучения этой проблемы и установления влияния строения возникающих комплексов различных третичных аминов с МАК на ее реакционную способность при гомо- и сополимеризации.