

показывают результаты данной работы, оказываются не конкурирующими теориями, а существующими на отдельных этапах стадиями превращений более сложно протекающего процесса при пиролизе этого полимера.

### Выводы

1. Измерены спектры люминесценции полиакрилонитрила в видимой области спектра в процессе его превращений при пиролизе в атмосфере воздуха.

2. Показано, что превращения полиакрилонитрила при пиролизе начинаются со сшивания его цепей. На втором этапе превращений, который протекает при температуре не ниже  $120^{\circ}$ , происходит образование цепей непрерывного сопряжения с одновременным дополнительным сшиванием по новому механизму. При более высоких температурах пиролиза ( $\sim 200^{\circ}$  и выше) увеличивается длина непрерывного сопряжения и развиваются глубокие деструктивные процессы.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VIII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. N. Grassie, J. N. Hay, *J. Polymer Sci.*, **56**, 189, 1962.
2. R. Houtz, *Text. Res. J.*, **20**, 786, 1950.
3. W. Fester, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, p. 99.
4. I. Schurz, *Verschiedene Vorträge*, 1954.
5. W. Skoda, I. Schurz, H. Baumer, *Zeitschr. phys. Chem.*, **210**, 35, 1959.
6. В. Ф. Гачковский, *Ж. структ. химии*, **8**, 69, 1967; **9**, 1018, 1968; *Ж. физ. химии*, **42**, 3011, 1968.

УДК 678.544:66.063.72

## МЕЖСТРУКТУРНАЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*О. Г. Тараканов, З. Д. Тульгук, Р. А. Милинская*

В настоящее время хорошо известно, что надмолекулярная структура полимеров оказывает значительное влияние на их физико-механические свойства.

В ряде работ показано, что введение в полимер небольших количеств несовместимых с ним веществ приводит к изменению структурной упорядоченности и подвижности на надмолекулярном уровне, что, в свою очередь, вызывает изменение механических и термомеханических свойств полимерного материала [1—9].

В большинстве случаев в результате межструктурной пластификации наряду с другими эффективно улучшаются усталостные свойства, причем это обнаружено как для жесткоцепных [1—7], так и для гибкоцепных полимеров [8, 9].

Имеется ряд работ, посвященных изучению межструктурной пластификации триацетата целлюлозы (ТАЦ) [2—6]. Несмотря на то, что вторичный ацетат целлюлозы по химической природе довольно близок ТАЦ, однако в сравнении с ним он нерегулярен [10], поэтому для этих полимеров имеют, по-видимому, место различия в эффективности межструктурной пластификации.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние низкомолекулярных межструктурных пластификаторов на физико-механические свойства вторичного ацетата целлюлозы и оценить возможность улучшения его усталостных свойств за счет добавок межструктурных пластификаторов.

## Экспериментальная часть

Объектами исследования служили пленки и волокна, для изготовления которых был использован ацетат целлюлозы (АЦ) с содержанием связанной уксусной кислоты 54,5% и  $M = 83\ 000$ .

Пленки, содержащие различный весовой процент пластификатора, формировали из 8%-ного растворов АЦ и пластификатора в ацетоне методом формования на стеклянную поверхность.

Пластифицированное ацетатное волокно с метрическим номером №-150 получали на опытной установке.

При приготовлении прядильного раствора в водно-ацетоновой смеси предварительно растворяли необходимое количество пластификатора, а затем АЦ. После тщательного перемешивания и фильтрования раствор подавали на формование сухим способом. Формование проводили по технологическому режиму, принятому для данного ассортимента волокна. Получение контрольной пробы волокна проводили в аналогичных условиях. Для пластификации использовали бутилстеарат (БС), касторовое масло (КМ), трифенилfosфат (ТФФ), триацетин (ТА), этилстеарат (ЭС), этилолеат (ЭО).

Определение основных физико-механических свойств ацетатной нити осуществляли по стандартным методам. Устойчивость нити к двойным изгибам определяли на приборе ДП-5/3 при напряжении 2,5  $\text{kG}/\text{мм}^2$ , угол изгиба соответствовал 90°. Термомеханические свойства пленок и нитей изучали на установке, описанной в работе [11] при постоянном растягивающем напряжении 200  $\text{Г}/\text{мм}^2$ , рассчитанном на начальное попечечное сечение, рабочая длина образцов составляла 30  $\text{мм}$ . Линейная скорость нагрева печи соответствовала 2 град./мин.

Изометрический нагрев нитей осуществляли по методике [12] при линейной скорости нагрева печи 2 град./мин. Первоначальное напряжение  $\sigma_0$  задаваемое образцу, равнялось 12  $\text{kG}/\text{см}^2$ .

Изучение структуры поверхности волокна проводили посредством получения с них двухступенчатых угольных реплик, оттененных хромом, которые просматривали с помощью электронного микроскопа ЭМ-7.

### Результаты исследования и их обсуждение

На основании изучения термомеханических свойств пленок в зависимости от содержания в них вышеуказанных пластификаторов (0,05—8,0%) было выяснено, что ТА и ТФФ пластифицируют АЦ по типу межмолекулярного пластификатора, растворимого в ней. Однако ТФФ по сравнению с ТА растворим в АЦ хуже, и для него пропорциональное снижение температуры стеклования ( $T_c$ ) в зависимости от содержания пластификатора наблюдается не во всей области концентраций, которая была исследована нами.

Остальные пластификаторы — КМ, БС, ЭС, ЭО — практически не снижают  $T_c$  АЦ, нерастворимы в ней, а лишь смачивают ее, т. е. пластифицируют по типу межструктурных пластификаторов. С некоторыми пластификаторами было сформовано ацетатное волокно и изучены его основные физико-механические свойства, которые для волокна с межмолекулярными пластификаторами при их содержании в волокне от 0,5 до 1° оставались равнозначными контролльному образцу. Введение в ацетатное волокно межструктурных пластификаторов не изменило его прочности на разрыв и удлинения, но изменило усталостные свойства.

Как видно из таблицы, заметное повышение устойчивости нити к двойным изгибам наблюдается для ацетатного волокна, содержащего 0,1% БС. Дальнейшее повышение содержания БС в волокне приводит к понижению этого показателя. По-видимому, избыток свободного пластификатора ухудшает условия образования надмолекулярных структур при формировании волокна.

В результате того, что межструктурный пластификатор располагается на поверхностях раздела элементов надмолекулярной структуры и выполняет роль пограничной смазки, облегчая подвижность структурных элементов полимера, эффективность его действия зависит от его поверхностной активности, которая возрастает с увеличением углеводородной части молекулы пластификатора [3, 13].

*К статье О. Г. Тараканова и др.*

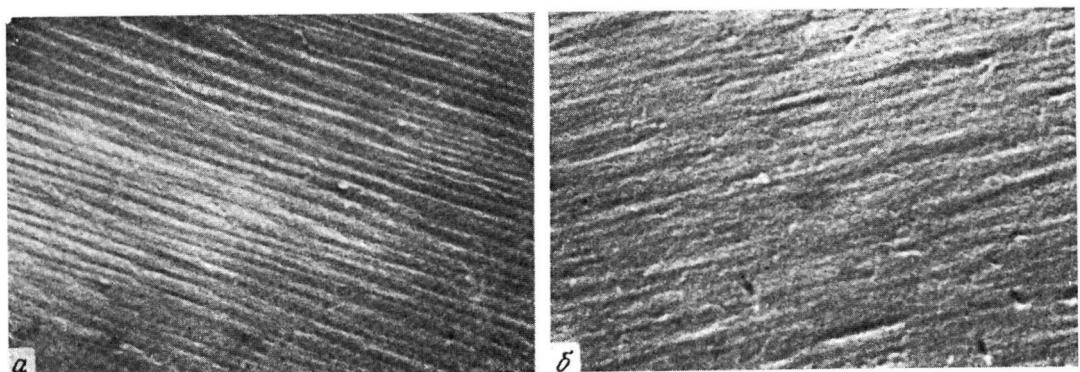
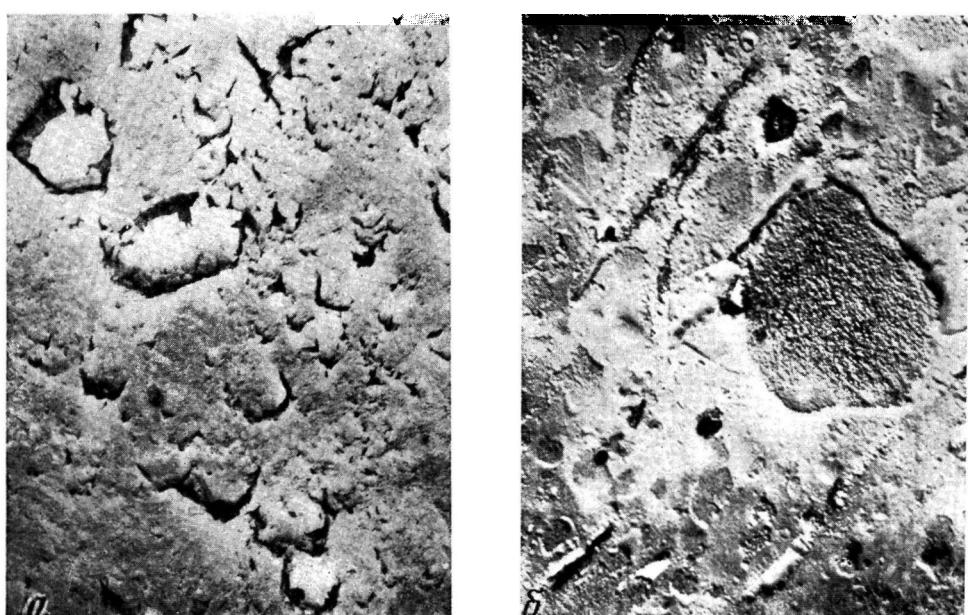


Рис. 2. Микрофотографии поверхности ацетатного волокна ( $\times 14\,000$ ), содержащего 0,1% БС (а) и не пластифицированного (б)

*К статье В. Е. Гуля и др., к стр. 439*



Микрофотография двухступенчатой углеродной оттененной платиной реплики, полученной с поверхности протравленного серной кислотой шлифа эпоксидной смолы, наполненной каолином, до (а) и после термообработки (б) ( $\times 15\,000$ )

Из рассматриваемых нами пластификаторов молекулы ЭС и ЭО имеют сравнительно малую длину углеводородной части и, по-видимому, их неэффективность в качестве межструктурного пластификатора объясняется этим фактором. Внутреннее состояние волокна, пластифицированного БС, особенно наглядно проявляется на кривых изометрического нагрева (рис. 1).

Значительно большее напряжение и меньшая температура в точке максимума кривой изометрического нагрева пластифицированного волокна указывают на разукрупнение надмолекулярных структур вследствие уменьшения сил взаимодействия между ними и увеличения подвижности более мелких образований [14].

Следует подчеркнуть, что некоторое несоответствие  $T_c$  ацетатного волокна, найденное из термомеханической кривой (таблица) и кривой изометрического нагрева (рис. 1), объясняется, скорее всего, неравновесностью режима испытаний [15]. Вероятно, что рельеф поверхности пластифицированного волокна вследствие повышенной подвижности структурных элементов в процессе формования приобретает четко выраженную направленность (рис. 2). Повышенная подвижность структурных элементов пластифицированного волокна обеспечивает более полную реализацию релаксационных процессов при его формировании, уменьшает

#### $T_c$ и устойчивость ацетатной нити к двойным изгибам в зависимости от содержания в ней межструктурного пластификатора

Пластификатор	Содержание пластификатора в волокне, %	Устойчивость нити к двойным изгибам, % к контрольному образцу	$T_c$
Контрольный образец	—	100	190
БС	0,05	103	187
	0,1	150	185
	0,5	92	185
	1,0	85	185
ЭС	0,1	83	185
ЭО	0,1 0,5	112 95	185

время релаксации напряжения при знакопеременной деформации и в результате этого увеличивает устойчивость ацетатной нити к двойным изгибам.

#### Выводы

Изучена межструктурная пластификация пленок и волокна из вторичного ацетата целлюлозы и показана эффективность межструктурной пластификации для ацетатного волокна в случае применения в качестве пластификатора бутилстеарата.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол  
Энгельсский комбинат химического  
волокна

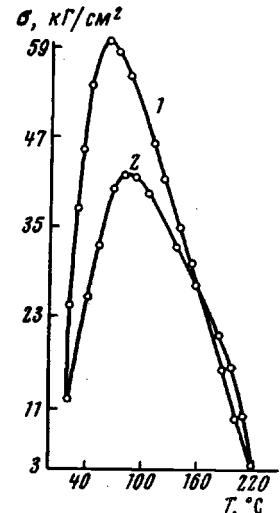


Рис. 1. Кривые изометрического нагрева ацетатного волокна, содержащего 0,1% БС (1) и непластифицированного (2)

Поступила в редакцию  
20 I 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Аниньева, Докл. АН СССР, **135**, 357, 1960.
2. Л. В. Розенталь, Высокомолек. соед., **3**, 1406, 1961.
3. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин. Докл. АН СССР, **148**, 886, 1963.
4. В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 167.
5. В. Г. Тимофеева, В. Т. Зайцева, Г. М. Бартенев, П. В. Козлов, Там же, стр. 181.
6. В. Г. Тимофеева, Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, П. В. Козлов, Там же, стр. 174.
7. Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, С. М. Вторыгин. Высокомолек. соед., **4**, 554, 1962.
8. Е. В. Резцова, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 308, 1967.
9. Е. В. Резцова, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, П. Ф. Баденков, Докл. АН СССР, **187**, 1343, 1969.
10. Н. Н. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 218.
11. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., **26**, 100, 1960.
12. Л. С. Герасимова, А. Б. Пашквер, Текстильн. пром-сть, **14**, 59, 1965.
13. А. И. Суворова, А. А. Тагер, Н. И. Новиков, М. Н. Годырев, В. И. Есаров, З. Г. Коновалова, Высокомолек. соед., **8**, 1692, 1966.
14. Л. С. Герасимова, А. Б. Пашквер, Л. А. Вольф, Г. Н. Афанасьева, Сб. Карбоцепные соединения, изд-во «Химия», 1966, стр. 236; Л. С. Герасимова, В. Д. Фихман, В. М. Алексеева, А. Б. Пашквер, Там же, стр. 231.
15. Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Высокомолек. соед., **8**, 2082, 1966.

УДК 541.64:66.094.3:678.744

## КИНЕТИКА КАТАЛИЗИРОВАННОГО ИОНАМИ СЕРЕБРА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Н. М. Бейлерян, Р. П. Меликсян, О. А. Чалтынян*

Ранее нами была изучена кинетика реакции персульфата калия (ПК) поливиниловым спиртом (ПВС) в интервале температур 20–80° [1, 2] в отсутствие катионов переменной валентности. Было установлено, что скорость указанной реакции выражается уравнением:

$$w = k_{\text{эфф}}[\text{ПК}][\text{ПВС}]^{1/2} \quad (1)$$

Предполагалось, что реакция эта радикально-цепная, инициируемая гомолитическим распадом персульфата; эффективная энергия активации 18,3 ккал/моль. Было установлено также, что можно полностью пренебречь скоростью термического распада ПК в водных растворах по сравнению со скоростью индуцированного распада ПК под действием радикалов ПВС.

Известно, что ионы серебра катализируют гомолиз персульфата калия и не образуют алкоголятов, в частности с ПВС. Исходя из этого, представлялось интересным изучить кинетику реакции персульфата калия с ПВС в присутствии катализаторов, способных увеличить скорость генерации первичных радикалов и не затрагивающих молекул эмульгатора.

### Методика эксперимента и результаты

Применили пятикратно перекристаллизованный из бидистиллята персульфат калия; иодометрически определенная чистота полученного препарата больше 99,9%. Нитрат серебра — марки х.ч.; сульфат меди дважды перекристаллизован из бидистиллята. Средний молекулярный вес ПВС 22 000; содержание остаточных апетатных групп в нем — примерно 1%. Температуру термостата поддерживали постоянной с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . За скорость реакции следили по убыли концентрации персульфата иодометрически [1, 2]. Объем реакционного раствора 40 мл.

На рис. 1 приведены кинетические кривые реакций ПК и ПВС при 30°. Малые количества ионов серебра заметно увеличивают скорость расхода персульфата в присутствии ПВС (кривая 2).