

гидрофобных взаимодействий [15]. При ослаблении дополнительного взаимодействия, например добавлением органического растворителя (20% ацетона для СДВ-Т), десорбция усиливается от 0 до 60%.

Выводы

1. Рассмотрены особенности взаимодействия белка инсулина с синтетическими полиэлектролитами различной химической и физической структуры. Показано, что проницаемость белковой молекулы в матрицу полимера (емкость сорбции) в первую очередь определяется физической структурой зерна ионита, наличием микро- или макропор, по которым осуществляется диффузия инсулина к сорбционным центрам.

2. При взаимодействии инсулина с гелевыми (набухающими) трехмерными полиэлектролитами, как правило, образуется более прочный комплекс, чем с макропористыми. Прочность (стабильность) такого комплекса обусловлена электростатическим взаимодействием с наложением непулоновских, вероятно, гидрофобных связей.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. N. K. Boardman, J. Biol. Chem., 18, 290, 1955.
2. N. K. Boardman, S. W. Partige, Biochem. J., 59, 543, 1955.
3. R. D. Cole, J. Biol. Chem., 235, 2294, 1960.
4. Г. В. Самсонов, Р. Б. Пономарева, Биохимия, 24, 63, 1959.
5. H. N. Antoniages, A. S. Renold, Proc. Soc. Exptl. Biol. med., 103, 667, 1960.
6. Г. В. Самсонов, М. Д. Фадеева, Биохимия, 21, 403, 1956.
7. Л. А. Либерман, Л. В. Дмитренко, Ю. А. Ярошевский, Вопросы мед. химии, 1962, № 4, 420.
8. H. N. Antoniages, K. Gundersen, Endocrinology, 70, 95, 1962.
9. Авт. свид. 213256, 1965; Бюлл. изобретений, 1968, № 10.
10. O. H. Lowry, Y. RoseBrough, a Lewis Farr, R. J. Randall, J. Biol. Chem., 193, 265, 1951.
11. К. Б. Мусабеков, В. А. Динабург, Г. В. Самсонов, Ж. прикл. химии, 42, 82, 1969.
12. Г. В. Самсонов, Б. В. Москвичев, В. С. Юрченко, А. Ш. Генеди, Б. Ш. Чокина, Сб. Ионный обмен и иониты, изд-во «Наука», 1970, стр. 142.
13. Г. В. Самсонов, А. Ш. Генеди, К. Б. Мусабеков, Г. Э. Елькин, Ж. прикл. химии, 41, 1450, 1968.
14. Е. И. Люстгартен, А. Б. Пашков, Т. И. Давидова, Н. Б. Скальская, Сб. Химически активные полимеры и их применение, изд-во «Химия», 1969, стр. 28.
15. Г. В. Самсонов, Л. В. Дмитренко, Сб. Термодинамика ионного обмена, изд-во «Наука и техника», 1968, стр. 184.
16. А. С. Тевлина, Г. С. Колесников, Г. В. Самсонов, Л. В. Дмитренко, А. Е. Чучин, Сб. Химически активные полимеры и их применение, изд-во «Химия», 1969, стр. 24.

УДК 541.64:532.77

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ВОЛОКНИСТО-ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

*М. М. Иовлева, О. И. Начинкин, С. П. Папков,
Э. Б. Дьяконова, С. И. Бандурян, И. Г. Рубан*

Известно, что добавление «осадителя» (нерасторовителя) к однофазному гомогенному раствору полимера приводит к распаду раствора на две фазы: высококонцентрированную по полимеру (условно обозначаемую как полимерная фаза) и низкоконцентрированную. Последняя представляет собой раствор с очень малым содержанием полимера.

Форма выделения полимерной фазы в существенной степени определяет особенности свойств материалов, в основе получения которых лежит

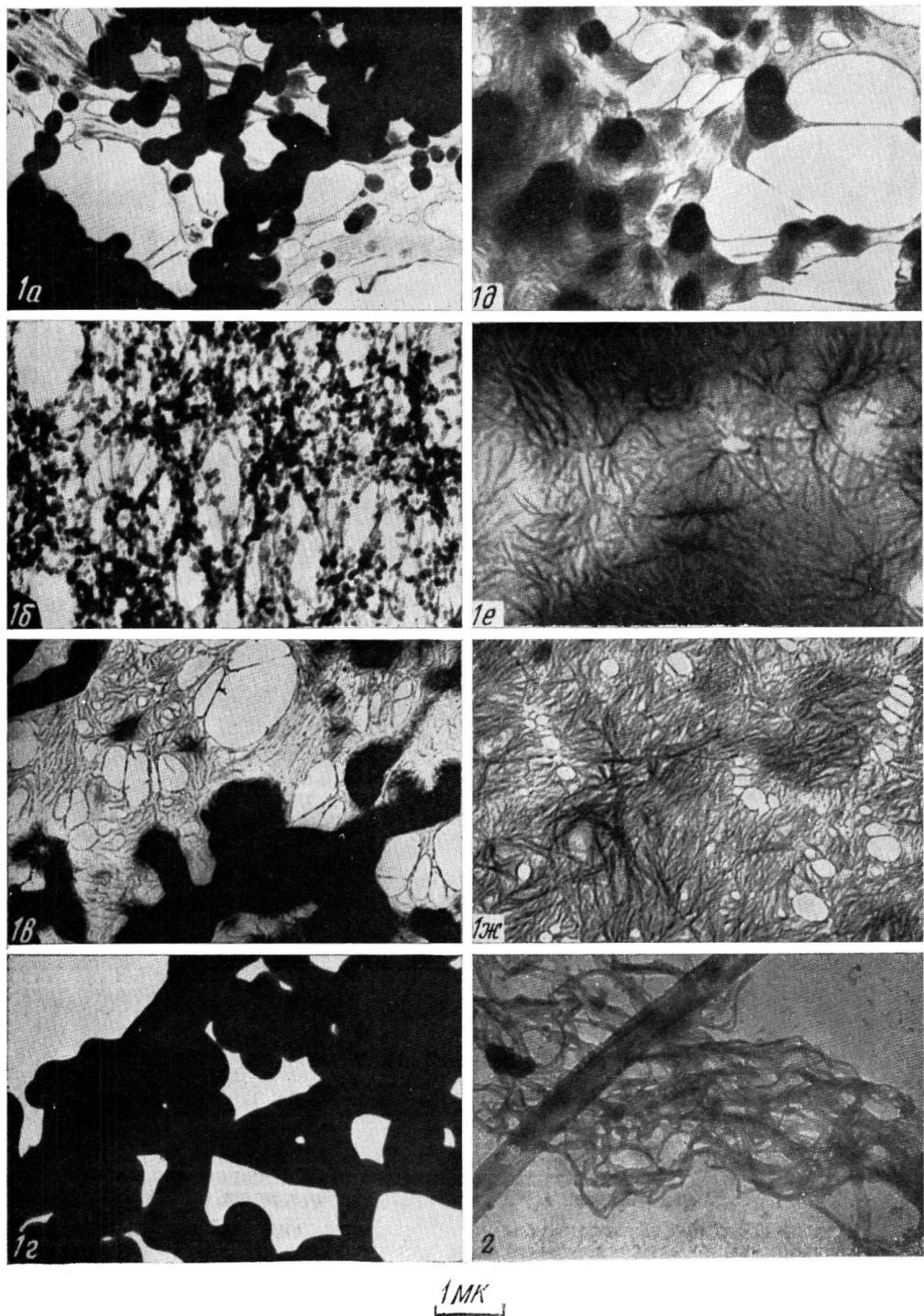


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии осажденных полимеров:

ПАС из смеси этилового спирта и глицерина (а); фенилон из ДМФ (б); ПАС из этиленгликоля (в); полигурутан из ДМФ (г); ПАС из ДМФ (д) на глицерине; ПАС из серной кислоты (е) и из смеси этилового спирта и глицерина (ж) на воде

Рис. 2. Фибриды на подложке из капли водной суспензии полиакрилонитрила

процесс фазового разделения, т. е. волокон и пленок, формуемых из растворов полимеров в осадительную ванну. Это в полной мере относится и к случаю формования волокнисто-пленочных полимерных связующих (ВПС) или фибрид, используемых для получения бумаги. ВПС получают, например, методом выделения полимера при смешении потоков осадителя и раствора полимера, и они представляют собой набор анизодиаметрических образований различной формы (короткие волоконца, «закрученные» и «раскрытые» пленки и т. п. [1]).

В настоящей работе изучены электронно-микроскопическим методом структурные особенности выделения полимеров в ряде систем, используемых для получения ВПС, и эти данные сопоставлены со способностью этих систем к образованию ВПС.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили системы полимер — растворитель — осадитель, приведенные в таблице.

Использован фенилон с удельной вязкостью 0,70 (0,5%-ный раствор в ДМФ), синтез проведен эмульсионным методом из метафенилендиамина и хлорангидрида изо-фталевой кислоты; полиакрилонитрил с удельной вязкостью 1,44 (0,5%-ный раствор в

Исследованные системы

Полимер, №	Название полимера	Растворитель	Осадитель
1	Фенилон (полимета-фениленизофтал-амид)	Диметилформамид (ДМФ)	Глицерин
2	Полиакрилонитрил	»	»
3	Полиуретан	»	»
4	Полиамидная смола 548 (ПАС)	Этанол — глицерин (8 : 2)	»
5	То же	Этанол — хлороформ (6 : 4)	»
6	»	Этиленгликоль	»
7	Фенилон	ДМФ	Этиленгликоль
8	ПАС	Этанол — глицерин (8 : 2)	Вода
9	»	ДМФ	»
10	»	»	Глицерин
11	»	Этиленгликоль	Вода
12	»	Серная кислота	»

ДМФ); полиуретан с удельной вязкостью 0,38; полиамид П-548, представляющий собой продукт синтеза солей АГ, СГ* и ε-капролактама. Системы подобраны таким образом, что некоторые из них (таблица, полимеры 1—7) хорошо образуют ВПС, другие (полимеры 8—12), наоборот, плохо или совсем не образуют ВПС.

Для изучения структурных особенностей выделения полимера в результате фазовых превращений в растворе под действием осадителя был использован электронно-микроскопический метод в сочетании с методикой препаратирования из капли [2]. Каплю 2%-ного раствора наносили на поверхность осадителя, капля растекалась в тонкий слой, в котором в результате диффузии осадителя происходил процесс фазового распада раствора. Затем участки такого тонкого слоя вылавливали на опорные электролитические сетки без подложки и просматривали под электронным микроскопом УЭМБ-100 ($\times 5000$ —6000).

Обсуждение результатов

На рис. 1, а—г приведены наиболее типичные снимки для систем полимер — растворитель — осадитель, которые характеризуются хорошей способностью к образованию ВПС. Структурно-морфологической особенностью «осажденных» полимеров на приведенных снимках является глобулярная форма структурных элементов, возникающих при фазовом переходе от раствора к осажденному полимеру. Глобулизация может прояв-

* АГ — соль гексаметилендиамина и адипиновой кислоты. СГ — соль гексаметилендиамина и себациновой кислоты.

ляться в одних системах очень отчетливо (рис. 1, а, б), в других — менее отчетливо (рис. 1, в, г). Глобулярная форма структурных элементов, образующихся при фазовом распаде раствора под влиянием осадителя, может быть следствием того, что высококонцентрированная полимерная фаза имеет высокую пластичность и подвижность. Под действием сил поверхностного натяжения эта полимерная фаза легко принимает глобулярную форму (см. вклейку к стр. 841).

Аналогичные электронно-микроскопические снимки были получены ранее на ряде систем полимер — растворитель — осадитель, используемых для формования волокон в так называемых «мягких» условиях, которые обычно создаются добавлением растворителя в осадитель и которые обеспечивают повышенную пластичность формируемого волокна [3]. Системы такого рода в макрообъемах, как правило, при определенных условиях способны давать жидкое расслоение.

Следует отметить, что на рис. 1, а и в видны наряду с темными глобулами и их агрегатами участки тонкой пленки. Такая двухслойность ультратонких пленок, формирующихся на поверхности осадителя, наблюдалась нами ранее [4] и особенно четко она проявляется, когда фазовый распад раствора происходит в мягких условиях.

На рис. 1, д—ж представлены микрофотографии осажденных полимеров из систем, которые плохо или совсем не образуют ВПС. Обращает на себя внимание тот факт, что все упомянутые микрофотографии демонстрируют структуру сферолитного характера. Это означает, что в осажденном полимере имела место кристаллизация, что подтверждают результаты рентгенографического изучения пленок. При этом есть основания считать, что процесс разделения на аморфные фазы является первичным, а кристаллизация — вторичной [5]. Исходя из этого предположения, можно объяснить присутствие глобулярных образований в системе ПАС — ДМФ — глицерин (рис. 1, д). Глобулы, существующие наряду с кристаллической сферолитной формой, являются, по-видимому, результатом предшествующего кристаллизации разделения системы на аморфные фазы. Они имеют размеры до нескольких десятых микрона, большую плотность, и в указанных условиях электронно-микроскопического просмотра их внутренняя структура не разрешается.

Сопоставляя данные электронной микроскопии с данными о способности к образованию ВПС систем полимер — растворитель — осадитель, можно высказать предположение, что процесс быстрой кристаллизации, происходящий непосредственно после распада раствора на аморфные фазы, является неблагоприятным, если осаждение полимера проводят с целью получения ВПС. Действительно, если осажденный полимер кристаллизуется, образуя элементы сферолитного типа, видимые в электронный микроскоп (рис. 1, д—ж), то ВПС получаются плохо или совсем не получаются.

Наиболее благоприятным, как уже отмечалось выше, при получении ВПС является случай распада раствора при действии осадителя на аморфные жидкие фазы.

Полезным дополнением ко всему изложенному относительно взаимосвязи между способностью системы к образованию ВПС и физической формой осажденного полимера могут быть сведения о морфологической форме самих ВПС. Как показывает просмотр капли суспензии фибридов под оптическим и электронным микроскопом, ВПС представляют собой фибрillизованные пленки достаточно больших размеров (рис. 2). Для формирования таких образований наиболее благоприятные условия создаются, если в процессе фазового распада раствора на первых стадиях возникает полимерная фаза жидкой консистенции, которая под действием гидромеханических сил может быть преобразована в тонкие пленки. Эти образования в дальнейшем при избытке осадителя отверждаются, сохранив форму пленок, причем свертывание их приводит к возникновению анизодиаметрических, сходных с волокнами, частиц.

Приведенные данные показывают, что электронно-микроскопический метод, несмотря на применение его в модельных условиях, дает возможность представить физическую сущность процессов, лежащих в основе получения ВПС.

Выводы

1. Электронно-микроскопическим методом изучены структурные особенности выделения (осаждения) полимеров в ряде систем, используемых для получения волокнисто-пленочных связующих.
2. Показано, что возможно обнаружить известную корреляцию между структурно-морфологической картиной осажденного полимера и способностью системы полимер — растворитель — осадитель к образованию волокнисто-пленочных связующих.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
23 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Марк, Ш. Атлас, Химия и технология полимеров, 1967, № 6, 36; О. И. Начинкин, И. Г. Рубан, Г. М. Горский, Л. В. Макатун, Химич. волокна, 1969, № 5, 10.
2. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Химич. волокна, 1968, № 3, 34.
3. М. М. Иовлева, С. П. Папков, Возникновение структурных особенностей искусственных волокон на первичных стадиях их формирования, ВНИИВ, Мытищи, 1969.
4. С. П. Папков, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б12, 153, 1970.
5. З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Успехи химии, 24, 249, 1955.

УДК 541.64 : 543.422.4 : 547.458

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК АЦЕТАЦЕЛЛЮЗЫ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ

*Р. Г. Жбанков, Р. В. Зуева, В. П. Комар,
В. А. Кулаков, А. В. Козлова, П. В. Козлов*

Данная работа посвящена исследованию структурных превращений, определяемых изменениями ИК-спектров, при одноосной ориентации пленок из ацетатов целлюлозы. Полученные результаты по ИК-спектрам сопоставлены с данными по двулучепреломлению.

Исследовали пленки из ацетатов целлюлозы, содержащих 62,5 (ТАЦ) и 60% (АЦ-60) связанной уксусной кислоты, полученных в гетерогенных условиях этерификации и частичного омыления. Пленки подвергали одноосной вытяжке на 10—90%. Условия приготовления пленок, их ориентационной вытяжки и записи спектров приведены в [1].

По мере увеличения вытяжки ацетатцеллюзных аморфных пленок увеличивается интенсивность полосы 920 см^{-1} (рис. 1), в то время как в ИК-спектрах закристаллизованных пленок имеются новые полосы 525 и 440 см^{-1} , а полоса 480 см^{-1} расщепляется на две 495 и 475 см^{-1} [1]. Приведенные в данной работе измерения дихроизма полосы 920 см^{-1} и соседней с ней полосы 905 см^{-1} показывают, что дихроизм этих полос близок к единице и не зависит в пределах ошибки измерений от величины ориентационной вытяжки. Это дает основание предполагать, что изменения интенсивности полос 920 и 905 см^{-1} обусловлены структурными превраще-