

ладающие значительно большей степенью упорядоченности. Как видно из рис. 5, образование дополнительных количеств морфологических форм в процессе поликонденсации обусловлено наличием промежуточного соединения. Минимум на рис. 3 можно объяснить полным исчерпанием промежуточного соединения и, кроме того, некоторой аморфизацией образующегося продукта. Последующее увеличение площадей эндотерм связано с протеканием кристаллизационных процессов. Экстрагированный нейлон-66 показывает более резкое изменение плотности, обусловленное образованием больших полимерных структур, обладающих значительной дефектностью. На основании полученных данных процесс твердофазной катализитической поликонденсации соли АГ можно разделить на три стадии. Первая стадия процесса — рекристаллизация соли АГ и образование промежуточного соединения — продолжается 30—60 мин.; вторая стадия — образование сравнительно дефектных полимерных структур — продолжается 2,5—3 часа; третья стадия — упорядочение полимерных образований с одновременной кристаллизацией — продолжается 3—5 час. и выражается небольшим увеличением плотности нейлона-66.

### Выводы

1. Исследован процесс твердофазной поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината (соли АГ) в присутствии 1 вес. %  $H_3BO_3$  при 185° методом дифференциального термического анализа.

2. Установлено, что в процессе поликонденсации образуются две морфологические формы нейлона-66, причем высокотемпературная форма при отжиге или в процессе продолжительной поликонденсации полностью переходит в низкотемпературную форму.

3. Выяснено, что процесс твердофазной поликонденсации соли АГ в присутствии 1 вес. %  $H_3BO_3$  состоит из трех основных стадий.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического волокна  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
27 VII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Wilhoit, M. Dole, J. Phys. Chem., 57, 14, 1953.
2. F. J. Hubart, J. D. Platt, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1449, 1967.
3. T. R. White, Nature, 175, 895, 1953.
4. J. P. Bell, P. E. Slade, J. H. Dumbleton, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1773, 1968.
5. Л. Г. Берг, Введение в термографию, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 225.

УДК 541.64:547.458.82

## ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НЕКОТОРЫХ ЕЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

*К. Х. Разиков, Х. Т. Перемкулова, Н. И. Афаки,  
У. А. Азизов, Х. У. Усманов*

Известно, что в полимерных растворах и расплавах существуют надмолекулярные образования, которые определяют возникновение сложных надмолекулярных структур в полимерных материалах. В зависимости от природы полимера эти структуры могут быть различными.

Исследование структуры растворов различных полимеров, в том числе и производных целлюлозы, существенно помогает выявлению некоторых закономерностей происхождения надмолекулярных структур волокон и

пленок. В связи с этим большое значение имеет применение прямых методов исследования структуры, в частности электронной микроскопии, поскольку при этом можно непосредственно наблюдать характер видоизменения надмолекулярных образований под влиянием различных факторов (концентрация раствора, природа растворителя и т. д.).

Вместе с тем следует отметить, что применение электронной микроскопии в исследовании структуры полимерных растворов затруднено из-за отсутствия эффективных методов препарирования. Известные же методы основаны на высыхании раствора, что приводит к возникновению процессов структурообразования.

Каргиным, Бакеевым и Факировым [1, 2] были разработаны оригинальные методы препарирования полимерных растворов для электронно-микроскопических исследований. Однако эти методы, при которых в качестве растворителя используют либо вещества с невысокой критической температурой (пропан, этилен и др.), либо вещества, легко застеклевывающиеся при охлаждении и обладающие температурой стеклования  $T_c$  выше комнатной, непригодны для изучения структуры растворов целлюлозы и ее производных.

В данной работе в качестве метода препарирования был использован метод «теплового прикрепления», разработанный Стефановым [3] для биологических препаратов. Этот метод по сравнению с другими известными методами препарирования, применяющимися при исследовании структуры растворов, основан на быстром удалении растворителя, в присутствии которого процесс структурообразования затруднен.

### Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили следующие триацетаты целлюлозы (ТАЦ).

1. ТАЦ из хлопковой целлюлозы со степенью этерификации  $\gamma = 300$ : ацетилирование проводили в гомогенной среде уксусным ангидридом (модуль 1 : 6) с катализатором серной кислотой (1% от веса целлюлозы) и разбавителем — метиленхлоридом.

2. ТАЦ привитого сополимера хлопковой целлюлозы с полиметилметакрилатом (ПММА). Хлопковую целлюлозу помещали в раствор метилметакрилата в метаноле (модуль 1 : 5,5) и проводили облучение системы  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  при дозе 1  $M\text{рад}$  и мощности 70  $r/\text{сек}$ . Следует отметить, что весовое соотношение целлюлозы и метилметакрилата в реакционной смеси было одинаковое (1 : 1). В полученном сополимере целлюлозы с ПММА после экстракции (промывка гомополимера) находили содержание привитого ПММА в сополимере (30,2%). В дальнейшем этот сополимер (целлюлоза — ПММА) подвергали процессу ацетилирования. Условия ацетилирования те же, что и при ацетилировании чистой хлопковой целлюлозы. Таким путем получали ТАЦ на основе привитого сополимера хлопковой целлюлозы и ПММА с  $\gamma = 300$ .

3. ТАЦ из привитого сополимера хлопковой целлюлозы с полистиролом (ПС),  $\gamma = 300$ . Содержание привитого ПС в сополимере 23,8%.

### Некоторые характеристики пленок ТАЦ

Образец, №	Условное название	Содержание привитого полимера в сополимере, %	$T_c$ , °C	Разрывная прочность, $\text{kG}/\text{cm}^2$	Удлинение, %	Сопротивление двойному изгибу, циклы
1	ТАЦ хлопковой целлюлозы (Ц)	0	160	886,0	9,2	128
2	ТАЦ из сополимера Ц — ПММА	30,2	135	770,6	11,2	204
3	ТАЦ из сополимера Ц — ПС	23,8	139	829,0	9,6	180

Следует отметить, что для получения ТАЦ была использована хлопковая целлюлоза, облученная  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  в условиях, при которых обычно получали привитые сополимеры целлюлозы с ПММА и ПС.

В процессе проведения реакции ацетилирования было установлено, что скорость реакции в случае привитых сополимеров значительно выше, чем в случае чистой

(непривитой) целлюлозы, причем привитый сополимер целлюлозы с ПС ацетилируется быстрее, чем с ПММА при одинаковом их содержании в сополимере.

Полученные ТАЦ хорошо растворяются в общих растворителях — метиленхлориде, хлороформе. Были также изучены некоторые физико-химические и механические характеристики полученных ТАЦ. Некоторые результаты исследований приведены в таблице.

Для электронно-микроскопического исследования были приготовлены растворы ТАЦ в хлороформе со следующими концентрациями: 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 и 1 %. Из этих растворов трех образцов ТАЦ указанных концентраций были приготовлены препараты методом теплового прикрепления [3]. Для контрастирования препаратов использовали метод оттенения палладием в вакуумной установке. Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью приборов УЭВМ-100 и Тесла-242 Е при прямых электронно-оптических увеличениях в интервале 8000—13 000.

### Результаты и их обсуждение

Многочисленные наблюдения показали, что продолжительность и температура теплового прикрепления (препарирования) практически не оказывают влияния на форму и ширину обнаруживаемых надмолекулярных частиц ТАЦ в растворе. Эти факторы влияют лишь на их число.

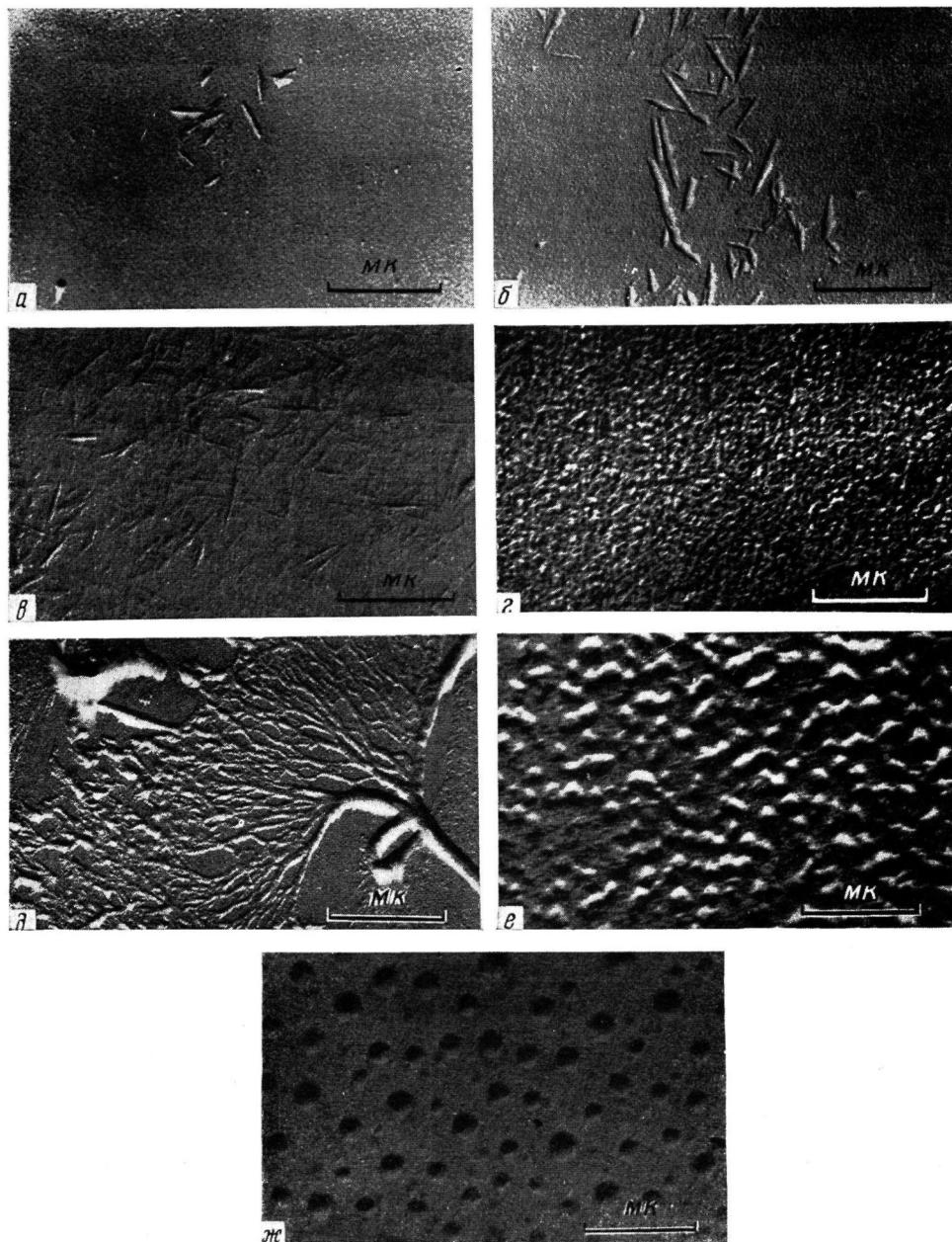
Электронно-микроскопическое исследование растворов ТАЦ (образец 1) различной концентрации при одних и тех же условиях препарирования (время теплового прикрепления 30 сек., температура 35°) показывает, что с повышением концентрации раствора наблюдается только увеличение общего количества надмолекулярных асимметрических частиц. Как видно из рисунка, *a*—*e*, формы и ширина последних постоянны независимо от концентрации раствора. Даже при более высокой концентрации раствора (1 %) можно отчетливо судить об их форме и размерах, хотя неупорядоченная часть (масса) полимера заметно обволакивает многие из них (рисунок, *e*).

Другая картина наблюдается при исследовании структуры растворов ТАЦ, полученного из привитого сополимера хлопковой целлюлозы с ПММА (образец 2).

На рисунке, *g*—*e* представлены характерные электронные микрофотографии структуры растворов ТАЦ — ПММА. В этом случае при концентрации раствора 0,001 % наблюдается однородная структура гранулярного типа (рисунок, *g*). При увеличении концентрации раствора примерно в 10 раз возникает неоднородность структуры. Наряду с мельчайшими гранулярными частицами обнаруживаются также не очень крупные, но не одинаковые по размерам надмолекулярные образования. При дальнейшем увеличении концентрации раствора до 0,1 % можно наблюдать возникновение даже фибриллярных образований (рисунок, *д*). Как будет показано ниже, фибриллярность не является характерной для образца ТАЦ, полученного из сополимера целлюлозы с ПММА. Приведенная электронная микрофотография указывает на возможность агрегации мелких частиц в более крупные, вплоть до фибрилл. Однако наиболее характерная картина при этой концентрации все же гранулярная. При 1 %-ной концентрации раствора (рисунок, *е*) наблюдается равномерное распределение крупных гранулярных частиц.

Структура растворов ТАЦ — ПС, как показали проведенные электронно-микроскопические исследования, совершенно отличается как от чистого ТАЦ, так и от ТАЦ — ПММА и обнаруживается в основном глобулярная структура. Результаты тщательных электронно-микроскопических исследований далее свидетельствуют, что в последнем случае независимо от различных факторов (продолжительность и температура теплового прикрепления, а также концентрация раствора) наблюдается однотипная (глобулярная) картина. На рисунке, *ж* представлена электронная микрофотография, типичная для структуры растворов ТАЦ привитого сополимера целлюлозы с ПС, которая в данном случае соответствует концентрации 1 % полимера. Следует указать, что, за исключением 0,001 %, во всех остальных концентрациях наблюдалась аналогичная глобулярная структура. Для

К статье К. Х. Разикова и др.



Микрофотографии образцов 1 (*a* — *e*), 2 (*z* — *e*) и 3 (*ж*) в хлороформе. Концентрация, %: *a*, *z* — 0,001; *б* — 0,01; *в*, *е*, *ж* — 1; *д* — 0,1%

0,001 %-ного раствора структура растворов не была обнаружена. Из приведенных электронных микрофотографий можно заключить, что в растворе ТАЦ — ПС содержатся различные по диаметру глобулы от 500 Å до 0,3 мк, которые не меняются с увеличением концентрации раствора вплоть до 1 %.

Таким образом, на примере исследованных образцов ТАЦ в широком диапазоне концентраций наблюдалась зависимость структуры растворов как от концентрации, так и от химической природы (состава и строения) компонентов. Если для исходного ТАЦ наблюдаются асимметричные частицы, то для ТАЦ из привитого сополимера целлюлозы с ПММА — гранулы несферической формы, а в случае с ПС — сферические глобулы. Такое различие наблюдаемых надмолекулярных структур объясняется увеличением гибкости ТАЦ вследствие прививки к макромолекулам целлюлозы ПС и ПММА, которая приводит в свою очередь к уменьшению межмолекулярного взаимодействия и изменяет конформацию макромолекул ТАЦ. В случае ТАЦ привитого сополимера целлюлозы с ПС эффект увеличения гибкости больше, чем с ПММА, которая ясно видна из представленных электронно-микроскопических картин.

Результаты исследования физико-механических и физико-химических свойств ТАЦ привитых сополимеров целлюлозы с ПС и ПММА, приведенных в таблице, также подтверждают вышесказанное. Действительно, ТАЦ привитых сополимеров целлюлозы с ПС и ПММА обладают повышенным сопротивлением двойному изгибу, удлинению и значительно низкими температурами стеклования. Такое объяснение полученных данных хорошо согласуется с результатами исследования различных свойств привитых сополимеров целлюлозы с ПС и ПММА и их триацетатов [4—6].

### Выводы

Синтезированы триацетаты целлюлозы (ТАЦ) из чистой хлопковой целлюлозы, из привитого сополимера хлопковой целлюлозы с полиметилметакрилатом (ПММА) и из привитого сополимера хлопковой целлюлозы с полистиролом (ПС). Изучены некоторые физико-механические характеристики пленок из ТАЦ и показано их различие.

Методом «теплового прикрепления» изучены растворы ТАЦ в хлорформе с концентрацией 0,001—1 %. Установлено, что в растворе ТАЦ имеются асимметричные частицы; для ТАЦ — ПММА — гранулярные частицы и для ТАЦ — ПС — глобулярная структура.

Показано, что продолжительность препарирования и температура не вносят существенных изменений в наблюдаемую структуру раствора.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологии хлопковой  
целлюлозы

Поступила в редакцию  
28 VII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964.
2. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, А. Л. Волынский, Докл. АН СССР, 162, 851, 1965.
3. С. Б. Стефанов, Биофизика, 6, 725, 1962.
4. Н. И. Афаки, У. А. Азизов, Х. У. Усманов, РЖХим., 17C415, 1969.
5. К. Х. Разиков, И. И. Исамухамедова, Х. У. Усманов, У. А. Азизов, М. У. Садыков, Узб. химич. ж., 1970, № 1, 35.
6. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, У. А. Азизов, И. И. Исамухамедова, Структура и модификация хлопковой целлюлозы, Ташкент, 1969, вып. 4, стр. 192.