

2. В исследованном интервале давлений и температур не обнаружено расщепления дисперсионной области на две, соответствующие α - и β -релаксации.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
физико-технических
и радиотехнических измерений

Поступила в редакцию
17 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 128, 127, 1959.
2. J. Koppelman, J. Gielesse n, Kolloid-Z., 175, 97, 1961.
3. J. M. O'Reilly, J. Polymer Sci., 57, 429, 1962.
4. P. Heydemann, Kolloid-Z., 195, 122, 1964.
5. G. Williams, Trans. Faraday Soc., 60, 1556, 1964.
6. G. Williams, Trans. Faraday Soc., 62, 2091, 1966.
7. S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, K. Yada, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1297, 1968.
8. H. Sasabe, S. Saito, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1401, 1968.
9. Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., А10, 2713, 1968.
10. Е. Б. Файнштейн, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., А11, 1150, 1969.
11. Ю. А. Атанов, М. И. Шахпаратов, Ж. физ. химии, 43, 1711, 1969.
12. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйриング, Теория абсолютных скоростей реакции, Изд-во иностр. лит., 1948.

УДК 548.458.8 : 539

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНА С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АКТИВИРОВАННЫХ ВОЛОКОН

*К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, Ю. Т. Ташпулатов,
Т. Сайдалиев, Х. У. Усманов*

Проведенные ранее исследования [1, 2] показали, что процессы набухания хлопкового волокна в водных растворах щелочи, глицерина, а также инклюзия высшими спиртами приводят к различным по характеру эффектам разрыхления его надмолекулярной структуры, т. е. к различным степеням его активации.

Очевидно, предварительные обработки должны оказать специфическое воздействие на протекание последующего процесса модификации (прививки акрилонитрила (АН)), а также на структуру полученных сополимеров.

Цель данной работы — изучение надмолекулярной структуры привитых поликарбонитрилом (ПАН) волокон хлопка, полученных на основе предварительно обработанных волокон, а также зависимости такой структуры от характера предварительной обработки.

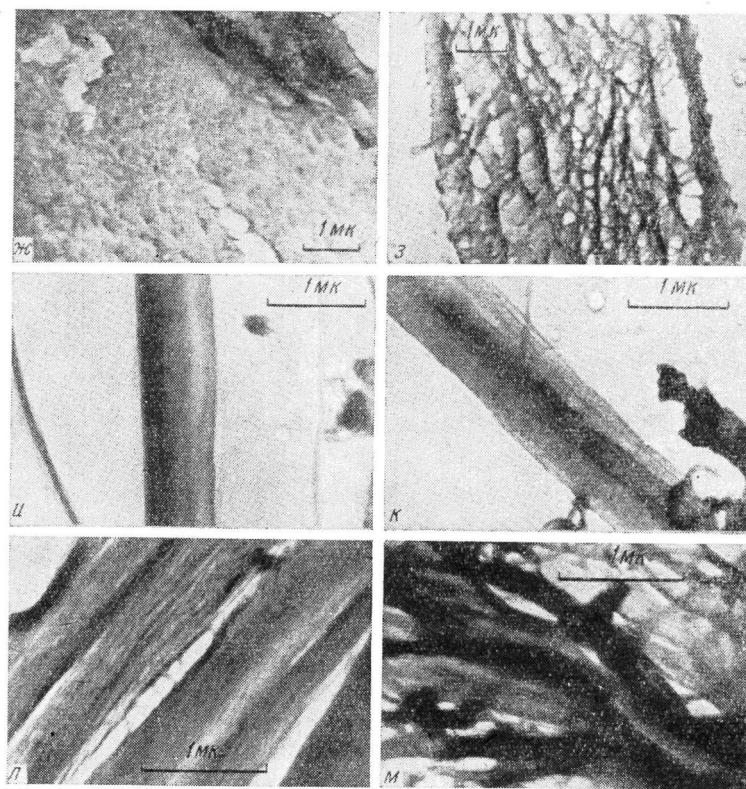
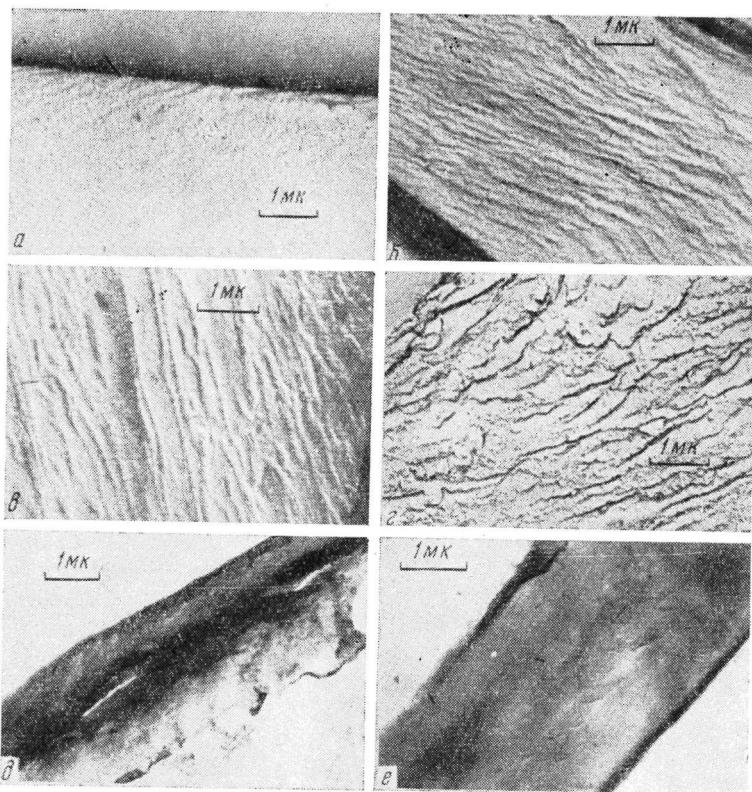
В качестве объектов исследования были взяты привитые ПАН волокна хлопка, полученные на основе исходного (необработанного) волокна (образец 1), а также на основе волокон, предварительно обработанных 18%-ным раствором едкого натра (образец 2); инклюдированных изоамиловым (образец 3) или гентиловым (образец 4) спиртом; смесью глицерин — вода (1 : 1) (образец 5); то же с последующей инклюзией (образец 6).

Условия проведения этих обработок описаны ранее [1].

Радиационно-химическую привитую сополимеризацию хлопкового волокна с АН проводили в газовой фазе γ -лучами Co^{60} при дозе $1 \cdot 10^6$ р и мощности облучения 70 р/сек [3].

Исследованные образцы изучали методами световой и электронной микроскопии, рентгенографии и ИК-спектроскопии.

Рис. 1. Электронные микрофотографии реплик с поверхности (а—г), продольных ультратонких срезов (д—з) и диспергированных препаратов (и—м) привитых ПАН волокон для образцов 1 (а, д, и); 2 (б, е, к); 3 (с, ж, л) и 5 (г, з, м)



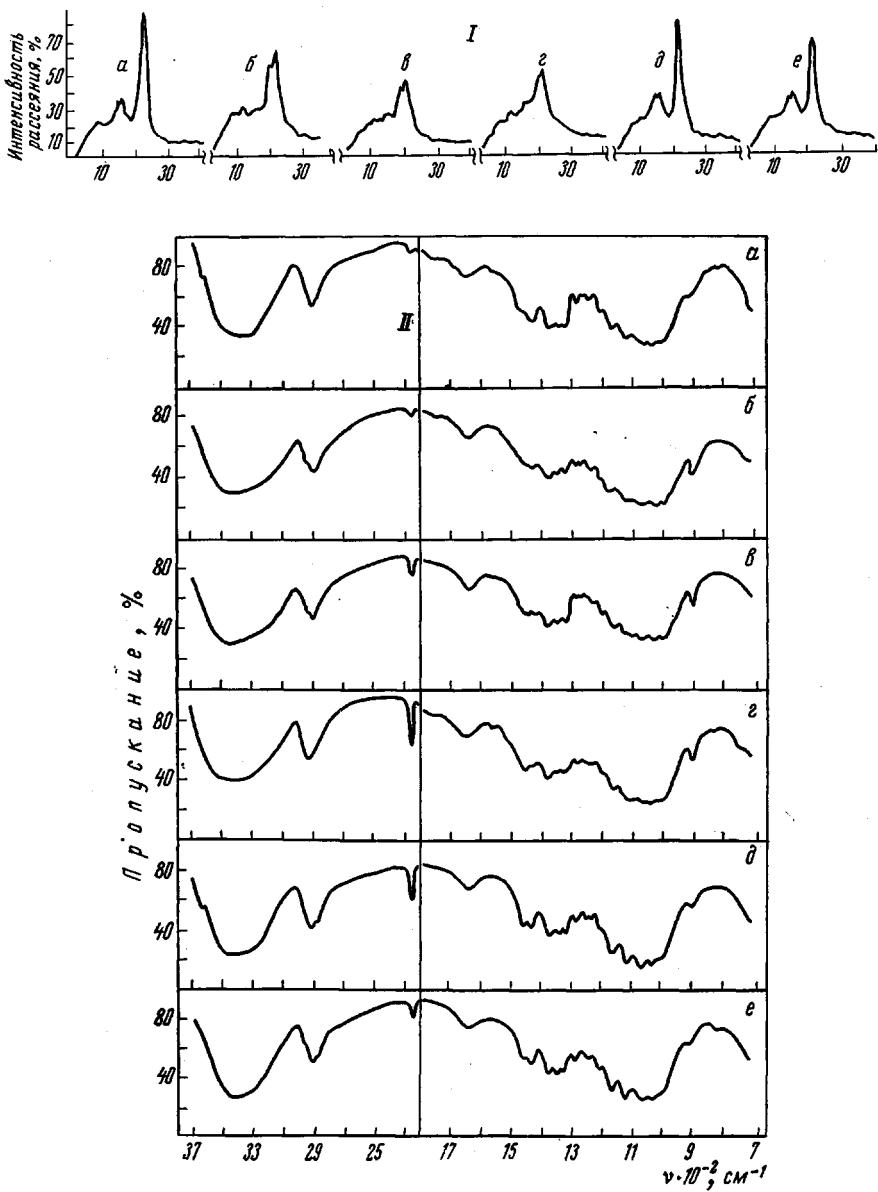


Рис. 2. Рентгенограммы (I) и ИК-спектры (II) привитых ПАН волокон для образцов 1 (a); 2 (б); 3 (в); 4 (г); 5 (д); 6 (е)

Микроскопические исследования образцов показали, что прививка ПАН к предварительно обработанным волокнам вызывает заметное увеличение диаметра их поперечных срезов; степень набухания зависит от характера предварительной обработки.

Электронно-микроскопические исследования реплик поверхности привитых ПАН волокон (рис. 1) показали, что эти волокна имеют более гладкую поверхность по сравнению с исходными. Однако в зависимости от степени прививки картина поверхностной структуры этих образцов меняется.

Исходное хлопковое волокно, привитое ПАН (рис. 1, a), обладает однородной, гладкой поверхностью с заметно выраженной фибрillярной структурой.

Предварительно мерсеризованное, а затем привитое ПАН волокно (рис. 1, б) имеет заметно сглаженную поверхность, но с сохранением складок. Структурные элементы поверхности выражены менее отчетливо из-за их набухания.

Поверхность предварительно инклюдированного привитого ПАН волокна (рис. 1, в) тоже сохраняет складчатый характер; фибрillлярность поверхности проявляется очень слабо.

В случае образца 5 (рис. 1, г) фибрillлярный характер поверхности выявляется довольно отчетливо.

Для ультратонких срезов привитого сополимера хлопкового волокна с ПАН (рис. 1, д) характерно набухание структурных элементов во вторичной стенке волокна, обусловленное прививкой цепочек ПАН в целлюлозной цепи. Прививка ПАН в этом случае происходит, очевидно, в наиболее доступных участках волокна: межслоевых, межсубслоевых, межфибрillлярных ($N = 1,6\%$).

К хлопковым волокнам, предварительно обработанным едким натром на холоду, прививка ПАН идет гораздо интенсивнее, чем к исходному волокну ($N = 2,0\%$). Электронно-микроскопические исследования (рис. 1, е) показали, что для таких волокон характерна плотная упаковка набухших структурных элементов во вторичной стенке волокна. Это объясняется тем, что предварительная обработка волокна едким натром при низкой температуре привела к сильному набуханию микрофибрill и их плотных участков. Поэтому прививка ПАН в этом случае протекает, по-видимому, как в рыхлых, так и в плотных участках микрофибрill, что приводит к сравнительно плотной упаковке набухших микрофибрill и их слоев.

Хлопковое волокно, инклюдированное гептиловым спиртом, имеет более рыхлую упаковку структурных элементов во вторичной стенке волокна, что повышает содержание азота после прививки ПАН до $8,7\%$. Это сказывается и на структуре ультратонких срезов (рис. 1, ж). Ввиду более сильного предварительного набухания, процесс прививки протекает более интенсивно как в рыхлых, так и в плотных участках целлюлозных микрофибрill. Поэтому в этом случае набухание структурных элементов более значительно по сравнению с образцом 2.

На электронных микрофотографиях ультратонких срезов хлопкового волокна, обработанного смесью глицерина с водой, после прививки ПАН сохраняется эффект межслоевого и межфибрillлярного набухания, вызванный предварительной обработкой (рис. 1, з). В этом случае прививка ПАН идет, в основном, к тем целлюлозным цепям, которые расположены на поверхности микрофибрill и их агрегатов ($N = 3,44\%$). Происходит как бы обволакивание микрофибрill цепочками ПАН.

Механизм протекания процесса прививки для исследованных активированных образцов, описанных выше, подтверждается и при рассмотрении электронных микрофотографий их диспергированных препаратов (рис. 1, и — м).

Предварительно активированные хлопковые волокна, привитые ПАН, устойчивы к кислотному гидролизу, что объясняется, очевидно, экранирующим действием цепей ПАН.

Проведенные электронно-микроскопические наблюдения свидетельствуют о зависимости надмолекулярной структуры привитых ПАН волокон от типа предварительной обработки.

Результаты микроскопических исследований хорошо согласуются с данными рентгенографии и ИК-спектроскопии.

Характер рассеяния рентгеновых лучей от привитых ПАН образцов отличается от такого для исходных (активированных) образцов. Характер рентгенограмм этих образцов (рис. 2, I) указывает на то, что в случае прививки ПАН к целлюлозе на рентгенограмме происходит смещение дифракционных максимумов и уменьшение интенсивности рассеяния рентгеновых лучей, а также расширение максимума в интервале углов отраже-

ния $2\theta = 20 - 22^\circ$ — здесь резче проявляется дублет, почти исчезают максимумы углов отражения в области $2\theta = 14 - 16^\circ$, соответствующие отражению от плоскостей 101 и $10\bar{1}$.

Рентгенограммы образцов 1 и 4 очень близки между собой: видны основные максимумы, соответствующие отражению от плоскостей 002 , 101 и $10\bar{1}$. Это указывает на то, что в рассмотренных образцах отсутствует сильное нарушение в упаковке их макромолекул в наиболее плотных и высокоупорядоченных областях волокна (микрофибриллах).

На рис. 2, II приведены ИК-спектры исследуемых образцов.

При прививке ПАН к волокнам хлопка в ИК-спектре появляется характерная полоса поглощения в области 2250 см^{-1} , обусловленная колебаниями нитрильной группы [4]; причем эта полоса в исследуемых сополимерах имеет различную интенсивность, т. е. содержание ПАН в них изменяется в зависимости от предварительной обработки целлюлозы. Наибольшая интенсивность этой полосы поглощения наблюдается для предварительно инклюдированных образцов; полоса поглощения при 1460 см^{-1} здесь также максимальна. Следовательно, для этих образцов наблюдается наибольший эффект прививки.

ИК-спектр сополимера хлопкового волокна, обработанного смесью глицерин — вода, с АН имеет сходство со спектром исходной целлюлозы, за исключением полос поглощения, характерных для ПАН.

Некоторые характеристики исходных и привитых ПАН препаратов, полученные на основе рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований

Образец, №	Хлопковое волокно	N в привитых образцах, %	СУ, %		$I_{1430 \text{ см}^{-1}}/I_{900 \text{ см}^{-1}}$		I_{CN} см^{-1}	
			ПАН					
			исходный	привитый	исходный	привитый		
1	Исходное	1,6	79	73	2,17	2,26	3,5	
2	Обработанное 18%-ным раствором NaOH	2,0	57	53	1,27	1,26	5,0	
3	Инклюдирование гептиловым спиртом	8,7	51	37	1,44	1,27	31,0	
4	Обработанное смесью глицерин — вода	3,4	79	70	—	2,34	22,5	

В таблице приведены значения степеней упорядоченности $\Sigma U = (I_{002} - 1) / I_{002}$ для активированных и привитых ПАН образцов [5], найденные рентгенографическим методом, и отношение интенсивностей полос 1430 см^{-1} и 900 см^{-1} , найденное методом ИК-спектроскопии [6]. В таблице приведены также значения интенсивностей CN-групп.

Из данных таблицы следует, что наибольшие изменения СУ происходят в предварительно инклюдированных препаратах. Обработка волокна смесью глицерина с водой не приводит к значительным изменениям его степени упорядоченности.

Выводы

1. Выявлены специфические особенности надмолекулярной структуры привитых сополимеров хлопкового волокна с поликарилонитрилом (ПАН), полученных на основе активированных волокон.

2. Показано, что при предварительном набухании волокна в щелочи, а также при инклюдации его высшими спиртами, процесс прививки затрагивает плотные участки целлюлозных микрофибрилл — происходит набухание структурных элементов. В случае обработки волокна смесью гли-

церин — вода прививка ПАН протекает только в его наиболее доступных участках.

3. Комплексом структурных методов исследования показана зависимость надмолекулярной структуры привитых ПАН волокон от характера их предварительной обработки.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
18 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Х. РАЗИКОВ, Э. Д. ТЯГАЙ, П. П. ЛАРИН, Х. У. УСМАНОВ, Высокомолек. соед., **A9**, 393, 1967.
2. К. Х. РАЗИКОВ, Э. Д. ТЯГАЙ, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов, Ж. прикл. химии, **41**, 2706, 1968.
3. М. САДЫКОВ, Диссертация, 1967.
4. У. АЗИЗОВ, Х. У. Усманов, Ю. П. ПУТИЕВ, Ю. Т. Ташпулатов, Физика и химия природных и синтетических полимеров, вып. I, Изд-во АН УзбССР, 1962, стр. 29.
5. L. Segal, J. Greely, A. Martin, J. Congrad, Text. Res. J., **29**, 789, 1959.
6. Х. У. Усманов, Т. Сайдалиев, Ю. Т. Ташпулатов, Сб. Химия и физико-химия природных и синтетических полимеров, вып. 2, Ташкент, 1964, стр. 5.

УДК 541.64:532.77-3

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, ИМЕЮЩИХ ВЕРХНИЕ И НИЖНИЕ КРИТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СМЕШЕНИЯ

*А. А. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева,
С. А. Вшивков **

Теория Пригожина, получившая развитие в работах Паттерсона [1], предсказывает наличие для любой системы полимер — растворитель как верхней, так и нижней критических температур смешения (ВКТС и НКТС), которые для ряда систем были экспериментально обнаружены [2—4]. Однако для некоторых полимерных растворов удается наблюдать только НКТС, а при охлаждении вплоть до температуры замерзания растворителя расслоения не происходит. Примером является система поливинилацетат (ПВА) — этилацетат [3]. Нами было высказано предположение о том, что такое явление должно иметь место для полимерных систем, компоненты которых близки по химическому строению. В то же время разница в химическом строении и размерах молекул смешиваемых компонентов должна приводить к существованию обоих типов критических температур смешения (КТС) [3].

С этой точки зрения для системы ПВА — метанол следовало ожидать наличия как ВКТС, обнаруженной ранее [3], так и НКТС. В этой связи представляло интерес изучение диаграммы состояния системы ПВА — метанол в широкой области температур и исследование процессов, предшествующих расслоению в системах ПВА — метанол и ПВА — этилацетат.

В качестве объектов исследования были взяты две фракции ПВА с молекулярными весами (M) $1 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^5$ (определен методом светорассеяния).

Были изучены диаграммы состояния системы ПВА — метанол и температурная зависимость релеевского светорассеяния и вязкости растворов ПВА в метаноле и этилацетате.

Методики фракционирования, очистки растворителей и растворов, изучения диаграмм состояния и светорассеяния описаны в [3, 5].

* В экспериментальной части принимала участие Н. Ланцева.