

ры отфильтровывали, промывали спиртом и сушили в вакууме при 50°. Полиамидо-кислоту подвергали термической циклизации при нагревании до 300° и остаточном давлении $10^{-3} - 10^{-4}$ мм.

Синтез полиамидиомидов поликонденсацией в расплаве. В конденсационную пробирку, снабженную вводом и выводом азота, загружали эквимольные количества 4-карбоноксинафтальевого ангидрида и соответствующего диамина (по 0,005 моля). Смесь нагревали до 250° и выдерживали при этой температуре в течение 6 час.

Синтез полимеров высокотемпературной поликонденсацией в витробензоле осуществляли в токе азота при 200° и продолжительности реакции 8 час.

Термогравиметрический анализ на воздухе выполнен на дериватографе со скоростью нагревания 4,5 град/мин.

Термомеханические испытания полимеров проводили на приборе Цетлина при постоянно действующей нагрузке 0,8 кГ/см².

ИК-спектры полимеров снимали на двухлучевом спектрофотометре UR-10 с использованием таблеток с KBr.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
8 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 321, 1969.
2. Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Е. В. Гуцалюк, Высокомолек. соед., Б13, 208, 1971.
3. А. Е. Порай-Кошиц, Ж. общ. химии, 7, 604, 1937.
4. А. Е. Порай-Кошиц, И. С. Павловенко, Ж. общ. химии, 17, 1789, 1947.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Авт. свид. 183383, 1963; Бюлл. изобретений, 1966, № 13, 77.
6. З. Ю. Плонка, В. М. Альбрехт, Высокомолек. соед., 7, 2177, 1965.
7. S. Nishisaki, Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 1756, 1965.
8. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А10, 1561, 1968.
9. M. Kurihara, N. Joda, J. Polymer Sci., C6, 875, 1968.
10. M. Kurihara, J. Macromol. Chem., B10, 84, 1967.
11. F. E. Arnold, R. L. Van Deusen, Macromolecules, 2, 497, 1969.
12. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А12, 938, 1970.
13. Словарь органических соединений, под ред. И. Хейльброна, Г. М. Бенбери, Изд-во иностр. лит., 1964.

УДК 541.64 : 539.3 : 547.458.81

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ ОТ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ ГИДРАТЦЕЛЛЮЗНЫХ ВОЛОКОН

Н. В. Михайлов, Т. А. Белоусова, В. А. Платонов,
Г. Д. Литовченко, Р. И. Костина

Получение высокопрочных гидратцеллюзных волокон является одной из первоочередных задач промышленности химических волокон.

Повышение прочности свежесформованного волокна достигается за счет ориентации полимера в пластифицированном состоянии. Основным методом пластификации свежесформованного вискозного волокна является повышение температуры до 90–100° [1]. Вытяжка волокна в таких условиях приводит к ориентации молекул и надмолекулярных образований [2], о чем свидетельствуют многочисленные исследования по оценке ориентации рентгеновским методом [3].

Изучению ИК-спектров целлюлозы и ее производных посвящена обширная литература [4]. В результате исследований установлены спек-

тральные различия модификаций целлюлозы, роль межмолекулярного взаимодействия и влияние различных химических и термических воздействий на целлюлозу [5].

В ряде работ [6–9] изучен дихроизм целлюлозных пленок и волокон. Исследование ИК-дихроизма ориентированных целлюлозных волокон позволило [7] сделать отнесение многих полос поглощения к определенным типам колебаний молекулярных групп целлюлозы.

Авторы [8] обнаружили, что полосы 1275, 1312, 1375, 2890 и 2925 см^{-1} высокопрочного и высокомодульного вискозных волокон обладают заметным дихроизмом. По величине дихроизма валентных колебаний СН-групп

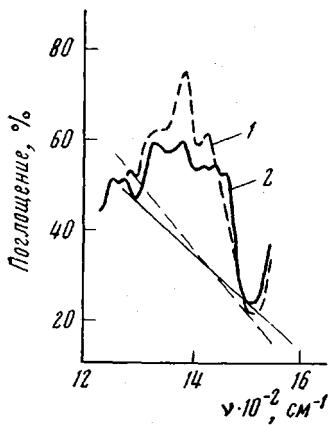


Рис. 1

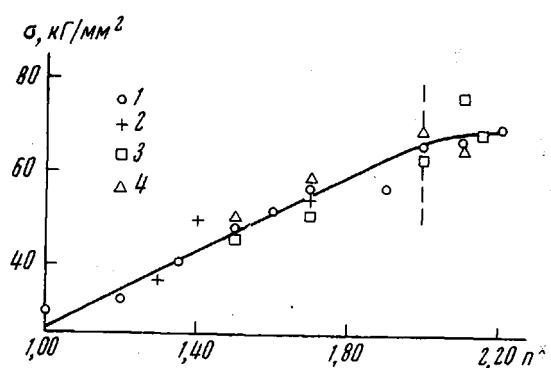


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектр гидратцеллюлозного волокна, вытянутого в два раза, в поляризованном свете:

1 — электрический вектор параллелен и 2 — перпендикурен оси волокна

Рис. 2. Зависимость прочности от кратности вытяжки для модельного волокна (1), опытного волокна, вытянутого при 25 (2), 100 (3) и 140° (4)

установлено [9], что степень ориентации целлюлозных цепей у волокон разная.

Особый интерес представляет исследование изменения дихроизма определенного колебания в зависимости от кратности вытяжки волокна данного типа. Такие исследования по ИК-дихроизму вискозных волокон отсутствуют.

В данной работе предпринята попытка изучить характер зависимости дихроизма полосы 1380 см^{-1} [4–7] от кратности вытяжки модельного вискозного волокна.

При обычном режиме формования гидратцеллюлозного волокна [10] процесс пластификационной вытяжки ведется с кратностью 2,0–2,35.

Для приготовления модельной серии невытянутое свежесформованное волокно из осадительной ванны принимали на жесткую рамку с постоянной скоростью и последующие отделочные операции осуществляли на этой же рамке. Отрезки этого волокна вытягивали с кратностью 1,2–2,2 на динамометре ZT-10 с использованием зажимов «кулитка». При вытяжке исходный образец увлажняли несколькими каплями дистиллированной воды и скорость деформации (растяжения) поддерживали постоянной.

После достижения заданной вытяжки волокно высушивали в зажимах при комнатной температуре. Об окончании сушки судили по прекращению падения напряжения в волокне. Некоторые условия приготовления образцов и их физико-механические показатели приведены в таблице *.

Для получения ИК-спектров элементарные волоконца укладывали на пластинку из КВг. В качестве иммерсионной среды использовали гексахлорбутадиен [11]. Для компенсации поглощения иммерсионной жидкостью в сравнительный канал помещали гексахлорбутадиен между пластинками КВг. Примененный селеновый поляриза-

* В получении образцов принимала участие Л. В. Белова.

Условия получения и некоторые физико-механические показатели волокна

| n * | Длина образца, мм | | Скорость вытягивания, мм/сек | $\sigma, \text{кГ/мм}^2$ | Разрывное удлинение $\xi, \%$ |
|------|-------------------|-----------|------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| | конечная | начальная | | | |
| — | 500 | 500 | — | 30,1 | 49,9 |
| 1,20 | 600 | 500 | 2,5 | 32,8 | 29,1 |
| 1,35 | 675 | 500 | 2,5 | 40,6 | 23,2 |
| 1,50 | 750 | 500 | 2,5 | 49,0 | 21,4 |
| 1,60 | 640 | 400 | 2,0 | 52,2 | 17,1 |
| 1,70 | 510 | 300 | 1,5 | 56,6 | 16,1 |
| 1,90 | 380 | 180 | 1,0 | 57,0 | 13,4 |
| 2,00 | 400 | 200 | 1,0 | 66,6 | 12,8 |
| 2,10 | 420 | 200 | 1,0 | 67,2 | 12,5 |
| 2,20 | 440 | 200 | 1,0 | 70,5 | 12,1 |

тор давал 97% поляризованного света. Спектры записывали на дуалучевом спектрофотометре UR-10. Величину дихроизма полосы 1380 см^{-1} рассчитывали как $d = D_{\parallel}/D_{\perp}$, где D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности при параллельной и перпендикулярной поляризации вектора излучения. На рис. 1 приведен участок ИК-спектра одного из образцов, где показаны базисные линии, относительно которых рассчитывались оптические плотности.

Влияние величины вытяжки на прочность и другие физико-механические показатели вискозных волокон исследовали в ряде работ [1—3]. Авторы этих работ указывают, что увеличение прочности вискозных волокон сопровождается ростом ориентации молекулярных цепей и упорядочением взаимного расположения структурных элементов, образующих надмолекулярный уровень полимерной системы.

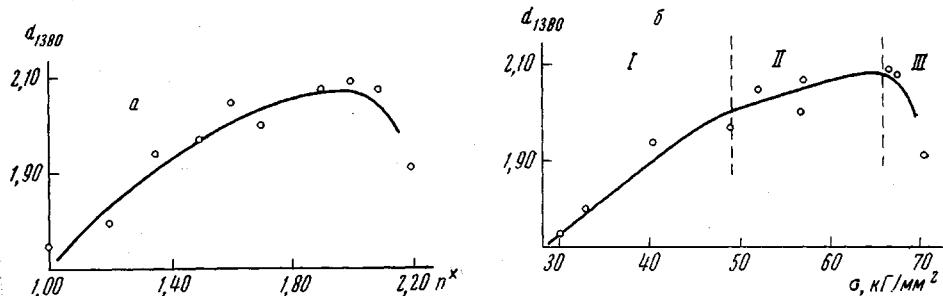


Рис. 3. Зависимость дихроизма от кратности вытяжки (a) и от разрывной прочности (б)

Зависимость между прочностью σ и кратностью вытяжки n^* изученных волокон (рис. 2) совпадает с аналогичными зависимостями, полученными ранее [1—3].

Как видно из рис. 2, зависимости прочности от кратности вытяжки волокон, вытянутых при различных условиях, хорошо совпадают, несмотря на то, что в опытных сериях волокно вытягивали сразу после выхода из осадительной ванны, а модельные образцы получали из промытого и высушенного волокна при 20° после хранения в течение года.

Этот факт позволяет предполагать, что величина предельно допустимой вытяжки задается условиями образования первоначальной структуры, а способность волокна данной структуры к максимальным вытяжкам сохраняется в целлюлозе длительное время.

Приведенные на рис. 3 функциональные зависимости дихроизма от величины ориентационной вытяжки и дихроизма от разрывной прочности

оказываются более чувствительными к изменению свойств волокна, чем зависимость прочности от кратности вытяжки, показанная на рис. 2. Из этого рисунка следует, что функциональная зависимость $\sigma = f(n^*)$ до вытяжки $1,9^*$ достаточно хорошо соответствует прямолинейному ходу. Между тем, зависимости $d = f(n^*)$ и $d = f(\sigma)$ в этом интервале вытяжек имеют другой ход кривой, в котором видно отклонение от прямолинейности с четко выраженным перегибом на кривой рис. 3, б. Кроме того, на обеих кривых при кратности около $2,0^*$ наблюдается экстремальное значение.

Прямолинейный ход зависимости прочности от кратности вытяжки следует считать недостаточно ясным, поскольку при заданной конечной длине растягиваемого образца скорость деформации зависит от кратности вытяжки. Поэтому здесь также следовало ожидать отклонения от прямолинейного хода, но этого не наблюдается.

Так, например, для достижения одних и тех же кратностей вытяжек в опытной серии образцов, полученных на стенде, свежесформованное волокно вытягивали со скоростью около 250 мм/сек , а модельное волокно растягивали на динамометре со скоростью $1-2,5 \text{ мм/сек}$ (рис. 1, таблица). В этом случае кинетический фактор — скорость вытягивания — различался на два порядка.

Зависимость дихроизма от вытяжки определяется общей молекулярной ориентацией полимера и не зависит от того, каким было начальное и конечное состояние полимера. Естественно, что связь дихроизма с прочностью носит более сложный характер и определяется структурным состоянием полимера, которое связано с кинетикой ориентационных процессов.

Отмеченные выше отклонения от линейности на кривой, выражающей связь дихроизма с прочностью (рис. 3, б), позволяют выделить на ней три участка, соответствующих кратностям вытяжки до $1,5^*$, $1,5-2,0^*$ и $2,0-2,2^*$. Такое изменение дихроизма при переходе от одной области прочности к другой может быть связано с различными механизмами ориентации структурных элементов.

Резкое увеличение дихроизма на первом участке кривой, по-видимому, связано с ориентацией упорядоченных надмолекулярных структурных элементов без их разрушения, пространственная перестройка которых требует меньших энергетических затрат и дает значительный вклад в общую ориентацию. Последующая вытяжка сопровождается повышением ориентации молекул главным образом внутри структурных элементов, и, возможно, связана с их перестройкой, как это наблюдалось на полиэтилентерефталате [12], достаточно жесткоцепном полимере, как и целлюлоза. Такая перестройка полимера характеризуется меньшим изменением дихроизма.

При максимальных вытяжках, по-видимому, происходит возникновение и развитие дефектов, связанных со структурным молекулярным разрушением соответствующих элементов и, следовательно, падением дихроизма.

По дихроизму оценивается общая молекулярная ориентация. Произвести раздельную оценку вкладов в величину дихроизма молекулярного и надмолекулярного уровней полимерной системы не представляется возможным. Изменение величины дихроизма может характеризовать эффективность ориентационной вытяжки. Таким образом, в процессе вытяжки должны проявляться два механизма: с одной стороны, вытяжка сопровождается ориентацией упорядоченных надмолекулярных структурных элементов и, следовательно, всей структуры волокна в целом, что приводит к повышению прочности, а с другой — накоплением в структуре волокна дефектов, снижающих прочность. Конкуренция этих механизмов определяет изменение свойств полимера при вытяжке. Поэтому изменение знака производной dd / dn^* или $dd / d\sigma$ может служить критерием предела эффективности ориентационной вытяжки.

Следовательно, детальное рассмотрение характера изменения дихроизма полосы 1380 см^{-1} в зависимости от кратности вытяжки волокна пока-

зывает, что этот параметр является чувствительным к ориентационной перестройке полимерной системы и может быть использован для оценки эффективной кратности ориентационной вытяжки волокна данного типа.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
8 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

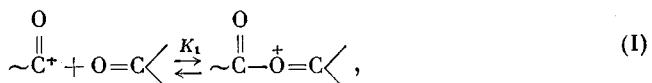
- Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, IV конференция по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1948, стр. 138.
- Н. В. Михайлов, Диссертация, 1946.
- Н. В. Михайлов, Е. М. Лев, Текст. пром-сть, 1950, № 10, 12; № 11, 21; С. П. Папков, Физико-химические основы переработки полимеров, «Химия», 1971, стр. 283; Г. А. Будницкий, А. А. Роговина, Т. П. Веретеникова, А. Т. Серков, Химич. волокна, 1971, № 3, 39; Н. А. Grassig, Lenzinger Berichte, 24, 66, 1967; J. Centola, F. Riva, Cell. Chem. and Technol., 1, 59, 1967.
- Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, Минск, 1964; И. П. Ермоленко, Спектры в химии окисленных целлюлоз, Минск, 1959; Ю. Т. Ташпулатов, Диссертация, 1970; P. Bourriot, F. Delestang, Bull. Inst. Text. France, 18, 757, 1964.
- M. Wahba, Arkiv Kemi, 29, 390, 1968.
- C. J. Liang, R. H. Margessault, J. Polymer Sci., 43, 85, 1960.
- M. Tsuboi, J. Polymer Sci., 25, 159, 1957.
- Э. З. Файнберг, М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Сб. Химические волокна, «Химия», 1968, стр. 141.
- P. Bourriot, Bull. Inst. Text. France, 16, 1197, 1962.
- Н. В. Михайлов, В. И. Майдорода, В. Т. Тверикин и др. Авт. свид. 182846, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 12, 71.
- М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1963, № 6, 56.
- Ж. Г. Василенко, Н. В. Михайлов, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., A10, 2405, 1968.

УДК 541.64 : 547(27 + 26'11)

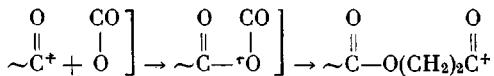
КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β -ПРОПИОЛАКТОНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков

В предыдущей работе [1] кинетическим методом исследована катионная полимеризация β -пропиолактона (ПЛ) и предложен механизм, согласно которому активные центры полимеризации — это ацильные ионы, концентрация которых определяется исходными концентрациями катализатора и мономера в соответствии с уравнением



а акт роста осуществляется путем атаки ацильным ионом эфирного кислорода мономера по реакции



Скорость процесса при этом (при $K_1[M]_0 \gg 1$) выражается следующим образом

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p[M]c}{K_1[M]_0},$$

где $[M]_0$ и $[M]$ — исходная и текущая концентрация мономера, c — концентрация катализатора, k_p и K_1 — константа скорости роста цепи и константа равновесия* или

$$\ln([M]_0 / [M]) = k_p c t / K_1 [M]_0, \quad (1)$$

где $\tg \alpha = k_p c / K_1 [M]_0 \quad (2)$

— тангенс угла наклона кинетической прямой к оси абсцисс.

* Как отмечалось ранее [1], предполагается, что K_1 одинакова для равновесий с участием молекул мономера и мономерных звеньев полимера.