

4. Н. А. Адррова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. Мирзаев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., А14, 2166, 1972.
 5. R. M. Ikeda, J. Polymer Sci., B4, 353, 1966.
 6. G. A. Bernier, D. E. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 12, 593, 1968.
 7. E. Butta, S. DePetris, M. Pasquini, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1073, 1969.
 8. Г. А. Лущейкин, Б. С. Грингут, Высокомолек. соед., Б14, 53, 1972.
 9. Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Синтез, структура и свойства полимеров, под ред. М. М. Котона, «Наука», 1970.
 10. В. В. Коршак, В. М. Мамедов, Г. Е. Голубков, Высокомолек. соед., А14, 2329, 1972.
 11. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gag, C. E. Sroog, J. Polymer. Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
 12. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А13, 2006, 1971.
 13. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А9, 2185, 1967.
 14. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбауэр, В. Г. Шелгаева, Высокомолек. соед., Б9, 201, 1967.
 15. W. Wrasidlo, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1603, 1971.
 16. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 587, 1967.
 17. Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Э. Л. Участкина, М. Д. Френкель, П. М. Танумина, Л. Н. Емельянова, М. Л. Доброхотова, Высокомолек. соед., А14, 1087, 1972.
 18. А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Н. А. Адррова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., А15, 153, 1973.
 19. J. M. Barton, J. P. Critchley, Polymer, 11, 212, 1970.
-

УДК 539.2:547.458.81

«БОЛЬШЕПЕРИОДНАЯ» СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ш. Туйчиев, Д. Рашидов, Н. Султанов

Многими электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что в целлюлозе и ее производных наблюдаются большие периоды ~500–700 Å [1–3]. В [4] приведены малоугловые фоторентгенограммы для целлюлозных волокон таких, как опытный шелк и фортизан, в которых обнаружены большие периоды ~170–200 Å.

Цель настоящей работы – исследование большепериодной структуры в целлюлозе и ее производных.

В качестве объектов исследования использовали следующие целлюлозные материалы. Промышленное вискозное полифильтарное волокно (вискоза) со степенью полимеризации 400; промышленный натуральный шелк (НШ), очищенный от серцина. Пленки триацетатцеллюлозы (ДАЦ) отливали из 5%-ного раствора ДАЦ в диксане и циклогексаноне; затем для полного удаления растворителя их прогревали при 100° до постоянного веса образца; промышленные пленки триацетатцеллюлозы (ТАЦ) и нитроцеллюлозы (НЦ) марки РТ-1 и РМ-1.

Волокна из вискозы и НШ отжигали в термокамере при 150 и 170° 90 час. и затем выдерживали в кипящей воде 30–60 мин., после чего образцы высушивали при 50°.

Исходные пленки из НЦ, ДАЦ и ТАЦ вытягивали при 140° на 70%. После ориентационной вытяжки пленки ДАЦ и ТАЦ отжигали в термокамере. Температуру отжига варьировали в пределах 180–230°, время отжига – от 1 до 4 час. Затем отожженные образцы выдерживали в кипящей дистиллированной воде в течение 1 часа и высушивали. Пленки из НЦ также ориентировали при 140° на 70%, а затем отжигали их при 140° в течение 1 часа.

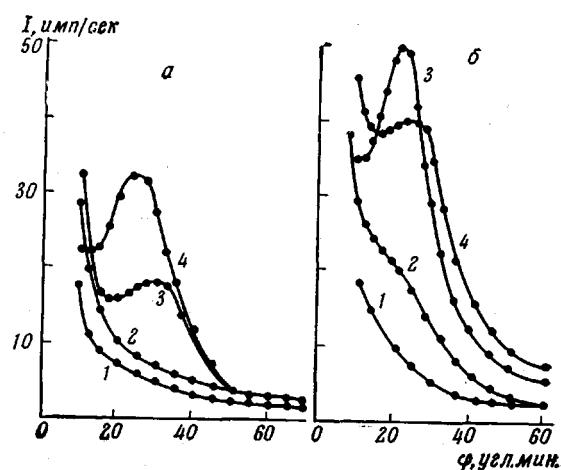
Большеугловые фото- и ионизационные рентгенограммы получали на установках УРС-55А и УРС-50И, малоугловые исследования проводили на стандартной рентгеновской камере КРМ-1 со щелевой коллимацией. Угловая ширина первичного пучка на половине его максимума интенсивности составляла 2'40''. Во всех исследованиях использовали Cu K_{α} -излучение, фильтрованное никелем.

Как видно из рисунка, на исходных неотожженных образцах не наблюдаются малоугловые рефлексы, и интенсивность рассеяния падает

монотонно с ростом угла рассеяния φ . Проведение термической обработки сопровождается частично кристаллизацией, и на большеугловых рентгенограммах наблюдается большое количество резких рефлексов, но малоугловая ионизационная рентгенограмма остается неизменной. После кипячения образцов в воде в течение 0,5 и 1 часа и последующего их высушивания на кривой рассеяния появляются довольно интенсивные малоугловые рефлексы с большим периодом d для вискозы, равным 170 Å; для НЦ — 300 Å и для ДАЦ и ТАЦ — 220 Å. На кривой малоуглового рассеяния набухающего НШ наблюдается протяженное плато в области дифракции 20–40°, что соответствует большим периодам 130–250 Å.

Малоугловые рентгенограммы вискозных волокон (а) и пленок из ТАЦ (б):

а: 1 — исходный образец; 2 — прогретый при 150° 90 час.; 3 — выдержаный в кипящей дистиллированной воде 1 час и высушенный; 4 — образец 3, сорбировавший 7 вес.% влаги; б: 1 — исходный образец; 2 — образец вытянут при 140° на 70% и отожжен при 220° 2 часа; 3 — образец вытянут при 140° на 70%, отожжен при 220° 2 часа и прокипячен в воде 1 час; 4 — образец 3, снят под углом 35° по отношению к первичному рентгеновскому пучку



Анализ полученных результатов позволяет предположить, что причина отсутствия малоуглового рефлекса заключается в основном в незначительном различии электронных плотностей кристаллических и аморфных участков. Термообработка при высоких температурах сопровождается протеканием реакции деструкции, охватывающей цепи в аморфных участках [4], что, в конечном счете, приводит к их разрыхлению. При последующем кипячении продукты термодеструкции «вымываются» из аморфных участков, чем создают главное условие для появления малоуглового рефлекса, а именно, рост разницы плотностей упорядоченных и неупорядоченных участков.

Следует отметить, что «большепериодная» структура наблюдается не только для одноосно растянутых целлюлозных пленок, но и при их переориентации под разными углами. Специфика структурных изменений в целлюлозных препаратах при переориентации является предметом дальнейших исследований.

Таким образом, можно предположить, что термическая деструкция приводит к образованию одномерной гетерогенности в структуре целлюлозы и ее производных, следствием чего является появление максимума на кривой распределения интенсивности малоуглового рассеяния.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
7 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hess, H. Kiessig, *Naturwissenschaften*, **31**, 17, 1943.
2. A. M. Hindeleh, D. J. Johnson, *Polymer*, **1**, 7, 1972.
3. R. St. J. Manley, *J. Polymer Sci.*, **9**, A-2, 105, 1971.
4. H. Kiessig, *Papier*, **12**, 117, 1958.