

ЛИТЕРАТУРА

1. V. K. Bergman, K. Nawotki, Kolloid-Z., 219, 132, 1967.
2. B. Schneider, H. Pivcová, D. Dockčilová, Macromolecules, 5, 120, 1972.
3. B. A. Марузин, А. И. Слущер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 7, 441, 1965.
4. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
5. R. F. Boyer, Macromolecules, 6, 288, 1973.
6. K. H. Illers, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 622, 1967.
7. D. W. Swan, J. Appl. Phys., 38, 5051, 1967.
8. T. J. Lewis, D. M. Taylor, J. Phys. D. Appl. Phys., 5, 1664, 1972.
9. В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.
10. A. N. Schweid, J. I. Steinfeld, J. Chem. Phys., 58, 844, 1973.
11. С. Г. Кирюшкин, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., А14, 1715, 1972.
12. P. Баррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.
13. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C9, 61, 1965.

УДК 541.64 : 539.2

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОФИБРИЛЛ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНА

*А. М. Бузнецова, А. М. Мухаммадиева, В. Н. Нарзуллаев
С. Н. Низамидинов, А. И. Слущер, А. А. Ястребинский*

Исследование фибриллярного строения хлопковых волокон имеет важное значение как для детализации представлений о структуре хлопка, так и для совершенствования технологии переработки и эксплуатационных режимов изделий из хлопка. В работах [1—6], где изучалась структура хлопковых волокон, установлено, что фибриллы вторичной стенки волокна состоят из микрофибрилл поперечником в сотни ангстрем. Эти данные получены методом электронной микроскопии, когда хлопковое волокно подвергалось глубокому препарированию. Естественно, представляет интерес зарегистрировать наличие микрофибрилл таким структурно-чувствительным методом, каким является рентгеновская дифракция при малых углах [7]. Поперечная гетерогенность волокна, создаваемая совокупностью прилегающих друг к другу фибрилл, должна была бы проявляться в наличии экваториальных малоугловых рефлексов. При изучении исходных хлопковых волокон подобные рефлекссы до сих пор не наблюдались, что вызвало недоумение у авторов, проводивших структурные исследования хлопка [8].

Наиболее естественной причиной отсутствия экваториальных малоугловых рефлекссов можно было предположить малый электронный контраст между микрофибриллами и разделяющими их прослойками. Если это справедливо, то, увеличивая этот контраст, можно было бы добиться возникновения рефлекссов и проявления микрофибрилл в рентгенодифракционной картине.

В данной работе сделана попытка увеличить электронный контраст набухания хлопковых волокон в растворе NaOH.

Использовали тонковолокнистый хлопок сорта 5595-В. Образец для рентгеновских исследований представлял собой пучок параллельно уложенных волокон весом ~60 мг. Набухание хлопковых волокон проводили выдерживанием его в течение 12 час. в 5%-ном водном растворе NaOH при 25°. Малоугловые рентгеновские измерения проводили в стандартной камере КРМ-1. При измерениях использовали излучение CuK_α . Образцы устанавливали параллельно щели, так что измеряли угловое распределение рассеянного излучения в направлении, перпендикулярном оси волокна (т. е. в экваториальном направлении).

Если сравнивать результаты измерения интенсивности дифракции просто на двух образцах: исходном (не набухшем) и сорбировавшем неко-

торое количество раствора щелочи, то судить об эффекте набухания трудно, поскольку изменится как интенсивность рассеяния образца, так и поглощение рентгеновых лучей в образце, содержащем раствор щелочи. Поэтому измерения производили дифференциальным методом, схема которого подробно описана в работе [9]. Оба образца имели одинаковую

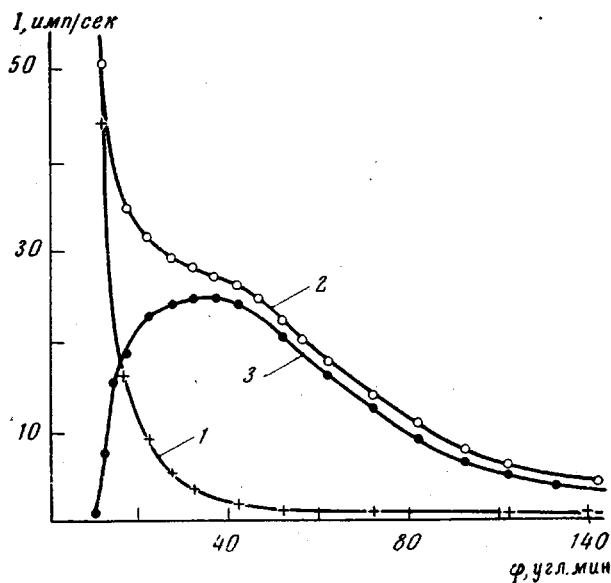


Рис. 1. Экваториальное малоугловое рассеяние хлопкового волокна, набухшего в 5%-ном растворе NaOH: 1 — измерение типа «а»; 2 — измерение типа «б»; 3 — результат вычитания

толщину (одинаковую навеску хлопкового волокна и одинаковую тонкую резиновую оболочку, устранявшую высыхание образца).

Результаты малоугловых дифференциальных измерений (за вычетом фона коллимационной системой) представлены на рис. 1. Видно, что для исходного волокна (кривая 1) наблюдается монотонно спадающее и для углов, больших $\sim 20'$, сравнительно слабое рассеяние. Дискретных экваториальных рефлексов не обнаруживается, что не позволяет делать заключение о наличии микрофибрилярности. Однако положение резко меняется для волокна, подвергнутого воздействию щелочи (кривая 2). Здесь рассеяние резко возросло по интенсивности (в области углов $20-100'$) и, что самое существенное, ход интенсивности перестал быть монотонным, а наметился явный «горб» — зародыш рефлекса. Аналогичный малоугловый экваториальный «горб» наблюдается и у хлопковых волокон, подвергнутых кратковременному набуханию в медноаммиачном растворе.

Проанализируем данные, представленные на рис. 1. Прежде всего расхождение кривых 1 и 2 с несомненностью свидетельствует о том, что набухание волокон прошло избирательным образом, т. е. не имеется равномерного распределения щелочи по объему волокна. Далее дифференциальный метод измерений [9] позволяет количественно выделить ту составляющую интенсивности рассеяния, которая обусловлена увеличением контраста между элементами структуры волокна. Для этого следует из кривой 2 вычесть кривую 1. Эти кривые практически сходятся в области самых малых ($\sim 10'$) и сравнительно далеких (более $120'$) углов. Можно полагать, что в этих крайних областях рассеяние вызвано факторами, на которые набухание практически не действует. И тогда при вычитании из

кривой 2 кривой 1 получаем очень хорошо разрешенный рефлекс (кривая 3). Центр тяжести этого рефлекса располагается под углом $\varphi_m \approx 35' \approx 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ рад}$. Наличие дискретного рефлекса в соответствии со свойствами дифракции свидетельствует о том, что в образце имеется более или менее регулярное чередование областей с различной электронной плотностью. Период этого чередования d может быть оценен по формуле [7] $d \approx \lambda / \varphi_m$. Из рис. 1 получаем $d \approx 150 \text{ \AA}$. Значение периода чередования, если связывать его с фибриллярностью, представляет собой усредненное расстояние между осями соседних фибрилл, или может быть поперечным размером фибриллы (включающим в себя как собственно диаметр фибриллы, так и толщину межфибриллярной прослойки).

Важно подчеркнуть, что найденное значение d хорошо совпадает со средней шириной фибрилл (100–150 \AA), полученной из снимков хлопкового волокна на электронном микроскопе.

Таким образом, есть все основания заключить, что достигнуто рентгенодифракционное выявление микрофибриллярной структуры хлопка и подтверждены данные электронной микроскопии. Рентгенодифракционное обнаружение фибрилл в хлопке открывает большие возможности изучения свойств фибриллярной структуры хлопка, ранее недоступных из-за специфики электронно-микроскопических методов. Так, например, можно наблюдать обратимость контрастирования фибриллярной структуры. Если отмыть в воде до нейтральной реакции набухшее в растворе щелочи хлопковое волокно и, не высушивая его, снять малоугловые экваториальные рентгенограммы, то малоугловой «горб» остается (рис. 2, кривая 1). Если же набухшее или отмытое хлопковое волокно высушить, то «горб» на рентгенограмме исчезает, и малоугловая экваториальная рентгенограмма приближается к рентгенограмме сухого исходного волокна (рис. 2, кривая 2).

Наиболее же интересное использование дифракционного проявления фибрилл может заключаться в возможности изучения структуры хлопковых волокон непосредственно под действием механической нагрузки. Работы подобного типа уже начались [10], но в них использовались лишь большеугловые рефлексы, дававшие возможность следить за поведением кристаллитов (упорядоченных участков). Теперь открывается возможность непосредственно следить за поведением микрофибрилл. Это позволит конкретизировать структурную механику хлопка, что представляется весьма важным.

В заключение отметим, что обнаруженная в набухшем природном целлюлозном волокне (хлопке) фибриллярная структура малоугловой рентгеновской дифракцией наблюдалась и для искусственных целлюлозных волокон. Так, у набухших в воде волокон фортизана [11–13] обнаружен экваториальный рефлекс, соответствующий периоду 70 \AA , который проявляется и у синтетических полимеров [14]. То обстоятельство, что хлопковые волокна стали в ряд с искусственными и синтетическими волокнами, свидетельствует об известной общности их строения.

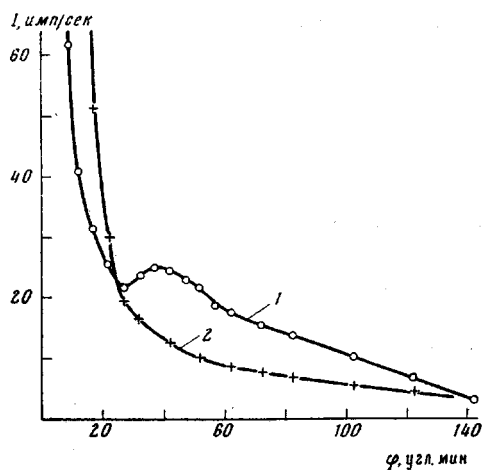


Рис. 2. Экваториальные рентгенограммы хлопкового волокна (измерения типа «б»), отмытого в воде (1) и высушенного (2)

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. У. Усманов, Г. В. Никонович, Электронная микроскопия целлюлозы, Изд-во АН УзССР, 1962.
2. К. Х. Разинов, Х. У. Усманов, У. А. Азизов, Высокомолек. соед., 6, 1959, 1964.
3. К. Х. Разинов, Э. Д. Тягай, П. П. Ларин, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А9, 393, 1967.
4. К. Х. Разинов, Э. Д. Тягай, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов, Ж. прикл. химии, 41, 2706, 1968.
5. К. Х. Разинов, Э. Д. Тягай, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А11, 1717, 1969.
6. К. Х. Разинов, А. Сидиков, Х. У. Усманов, А. Муратов, Высокомолек. соед., А15, 1111, 1973.
7. А. Гилье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 533.
8. H. Kissig, Papier, 7/8, 117, 1958.
9. В. А. Маришин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 7, 441, 1965.
10. А. М. Кузнецова, А. М. Мухаммадиева, Б. Н. Нарзуллаев, С. Н. Низамидинов, А. А. Ястребинский, Механика полимеров, 1973, 594.
11. D. Heikens, P. H. Hermans, A. Weidinger, Nature, 170, 369, 1952.
12. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 13, 30, 1954.
13. J. Heyn, J. Appl. Phys., 26, 519, 1955.
14. H. Rothe, Kolloid-Z., 151, 155, 1957.

УДК 541(64+515)

О РОЛИ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ

*Л. А. Оксентьевич, М. М. Бадаева, Л. С. Солуянова,
А. Н. Праведников*

Анализ экспериментальных результатов по исследованию термической деструкции полигетероариленов указывает на определенную общность механизма их термораспада.

Для всех полигетероариленов характерно высокое содержание ароматических циклов, связанных с гетероатомами или гетероциклами. Поскольку общим для этих структурных элементов цепи является высокая устойчивость к гомолитическому термическому расщеплению и способность сравнительно легко взаимодействовать с достаточно реакционно-способными свободными радикалами, можно предположить, что представление о цепном свободно-радикальном механизме термораспада с участием ароматических циклов, предложенное в работе [1], применимо ко всем полигетероариленам.

Образующиеся при разрыве связей арильного углерода с гетероатомом фенильные радикалы могут присоединяться к ароматическим циклам, инициируя цепной распад, в ходе которого выделяется атомарный водород или регенерируются фенильные радикалы. В случае многих полимеров эти процессы сопровождаются распадом гетероциклов и осложняются конкуренцией гетеролитических процессов. Основным деструктирующим агентом при термическом разложении полимеров по цепному механизму должен быть атомарный водород, источником которого являются ароматические циклы.

Цепной механизм позволяет объяснить экспериментальные величины скоростей термораспада, на несколько порядков превышающие величины, рассчитанные для мономолекулярного распада валентных связей. С выделением водорода связано появление ряда продуктов разложения, образование которых трудно объяснить с позиции молекулярного механизма процесса.

Несмотря на все большую популярность радикального механизма, ни в одной из работ, в том числе и в работе [2], не приведено доказательств радикального механизма термораспада полигетероариленов.

Настоящая работа посвящена выяснению роли свободно-радикальных