

организации происходят изменения в элементарных кристаллических образованиях. Зависимость χ от относительной деформации носит экстремальный характер с минимумом в области предела текучести на деформационной кривой.

Физико-механический институт
АН УССР

Поступила в редакцию
10 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Stein, J. Polymer Sci., C 15, 185, 1966.
2. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C 15, 427, 1966.
3. В. И. Герасимов, В. Д. Смирнов, Высокомолек. соед., А18, 1034, 1976.
4. В. Е. Read, R. S. Stein, Macromolecules, 1, 116, 1968.
5. В. В. Жиженков, П. М. Пахомов, Е. А. Егоров, Б. Е. Корсуков, Высокомолек. соед., А18, 1349, 1976.
6. С. И. Велиев, В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, Л. Ф. Шалаева, И. И. Новак, Механика полимеров, 1971, 387.
7. Г. П. Андрианова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 234.
8. J. L. Koenig, S. W. Cornell, D. E. Wittenhafer, J. Polymer Sci., 5, A-2, 301, 1967.
9. D. Peiffer, S. D. Hong, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 13, A-2, 1945, 1975.
10. H. Hendus, G. Schnell, Kunststoffe, 51, 69, 1961.
11. T. Okada, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 5, A-2, 239, 1967.

УДК 541.64:539.26

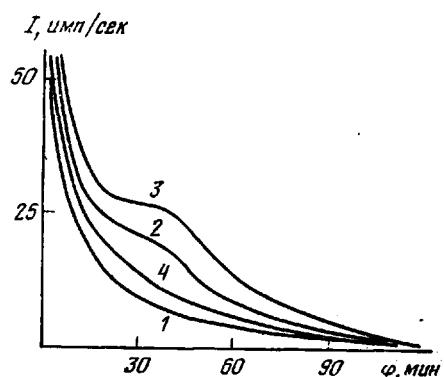
О ПОЯВЛЕНИИ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РЕФЛЕКСА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Добровольская И. П., Варшавский В. Я., Утевский Л. Е.

Изменение интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса при нагревании волокон и пленок в различных газовых средах отмечалось в работах [1–4]. Руландом [1] впервые было высказано предположение о том, что причина возникновения малоуглового рефлекса при циролизе гидратцеллюлозного волокна связана с преимущественным разложением на начальной стадии процесса аморфных участков структуры, что приводит к падению их плотности. Известно [2, 5], что интенсивность малоуглового рефлекса является функцией разности плотностей аморфных и кристаллических участков. Стабильность кристаллитов гидратцеллюлозы на начальных стадиях разложения была подтверждена в работах [2, 3].

В работе [4] наблюдалось уменьшение интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса в процессе окисления пленок полипропилена, что объясняется ростом плотности аморфных участков вследствие предпочтительного накопления в них кислородсодержащих групп. Несомненный теоретический и практический интерес [6] представляет выяснение особенностей структурных изменений на начальной стадии окисления поликарбонитрильного волокна, для которого характерно отсутствие малоуглового рефлекса [7].

Окисление волокна проводили непрерывно в среде воздуха. Исходное волокно с питающего устройства поступало в печь и, пройдя ее, принималось на приемное устройство. Для получения образца волокно на выходе из печи обрезали и за 1–2 сек. выводили из печи в сторону питающего устройства. Исследование проводили на участке волокна, которое в момент вывода находилось в печи; глубина



Малоугловые рентгеновские дифрактограммы исходного поликарбонитрильного волокна (1) и волокон с разной степенью окисления (2–4); плотность волокон, $\text{г}/\text{см}^3$: 1,125 (1); 1,147 (2); 1,248 (3); 1,314 (4)

его окисления плавно изменялась вдоль длины. Таким образом обеспечивалась возможность исследования участков волокна с любой степенью окисления. Степень окисления оценивали по плотности волокна [8], которую определяли флотационным методом [9]. Структуру образца исследовали с помощью дифракции рентгеновых лучей под большими и малыми углами на установках КРМ-1 и ДРОН-1,5, используя $\text{Cu}K\alpha$ -излучение с длиной волны $\lambda=1,54 \text{ \AA}$.

Малоугловые дифрактограммы показывают, что увеличение степени окисления волокна до плотности $1,147 \text{ g/cm}^3$ приводит к появлению малоуглового рефлекса (рисунок, кривая 2), отсутствующего на исходном волокне (кривая 1). С ростом степени окисления до плотности $1,248 \text{ g/cm}^3$ интенсивность рефлекса увеличивается (кривая 3). Возникновение малоуглового рефлекса свидетельствует о появлении в волокне регулярного чередования областей с разной плотностью — больших периодов размером $\sim 150 \text{ \AA}$. При этом, как показали данные большеугловой рентгеновской дифракции, размер и ориентация кристаллитов в волокне не изменились. Следовательно, процесс окисления поликарилонитрильного волокна начинается в аморфных участках структуры, вследствие чего их плотность растет и становится большей, чем плотность кристаллитов.

Дальнейшее увеличение степени окисления (до плотности $1,314 \text{ g/cm}^3$) приводит к исчезновению большеугловых рентгеновских рефлексов, что указывает на распространение процесса окисления на кристаллические области. Плотность кристаллитов и аморфных участков выравнивается и малоугловой рефлекс исчезает (кривая 4).

Ленинградский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
и проектного института
искусственного волокна

Поступила в редакцию
23 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Ruland, J. Polymer Sci., C 28, 143, 1969.
2. И. П. Добровольская, Л. И. Слуцкер, Л. Е. Утевский, З. Ю. Черейский, Высокомолек. соед., А17, 1555, 1975.
3. И. П. Добровольская, Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, М. В. Шаблыгин, Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., Б14, 723, 1972.
4. Б. А. Громов, Ю. А. Зубов, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин, Н. Я. Рапопорт, В. И. Селихова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б15, 580, 1973.
5. C. Reinold, E. W. Fisher, A. Peterlin, J. Appl. Phys., 35, 71, 1964.
6. А. А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, «Химия», 1974.
7. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Надмолекулярная структура полимеров, «Химия», 1977, стр. 94.
8. М. Т. Азарова, А. А. Конкин, В. М. Бондаренко, Н. Ф. Коннова, Г. Д. Литовченко, Т. К. Михайлова, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, стр. 56.
9. Н. В. Михайлов, Н. Н. Завьялова, В. О. Горбачева, Химич. волокна, 1960, № 1, 19.

УДК 541.64:539.2

ДВА ТИПА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ С АМИДНЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

**Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П.,
Шibaев В. П.**

Внутримолекулярное структурирование на уровне изолированных макромолекул обсуждалось в ряде работ при исследовании гребнеобразных полимеров методами поляризованной люминесценции, дипольной поляризации, ИК-спектроскопии [1–3]. В работе [3] на основании анализа данных по ИК-спектроскопии были предложены модели внутримолекулярной