если из-за невозможности реакции рекомбинации имеет место передача цепи на полимер и происходит разветвление макромолекул (этот эффект для ПИПЭТП исключается, поскольку его цепи имеют линейную структуру [2]) или с ростом длины макромолекул изменяется их конформация. В последнем случае гибель макрорадикалов по реакции рекомбинации не исключается, но она имеет большую вероятность при меньших длинах цепи. С этой точки зрения причина неоднородности ПИПЭТП по ММ связана с конформационными особенностями полимера. Действительно, как было показано [8], в исследованной области ММ конформация клубка ПИПЭТП не остается постоянной. При этом форма макромолекул с ростом ММ изменяется от асимметрично проницаемого до компактного гауссового клубка. На основании этого можно заключить, что обнаруженная неоднородность распределения ПИПЭТП еще не исключает возможности протекания рекомбинационного механизма обрыва растущей цепи, а может быть объяснена зависимостью вероятности гибели радикалов от их длины. Асимметрично проницаемая форма макромолекул увеличивает вероятность гибели растущей цепи, в то время как компактная гауссовая форма клубка уменьшает ее.

Таким образом, анализ молекулярно-массового распределения ПИПЭТП находится в согласии с ранее полученными результатами и указывает на высокую реакционную способность производных этинилпиперидола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Курманалиев О. Ш., Тульбаев Ш. С., Шайхутдинов Е. М., Ермаганбетов М. Е.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1980. № 4. С. 79.
2. *Халиков Д. Х., Кариева З. М., Маджлисова Г. А., Шанявский И. Г., Калонтаров И. Я., Марупов Р., Глазунова Е. М.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 164.
3. *Никитин В. И., Глазунова Е. М., Нарницкая М. А., Григина И. Н.* // Докл. АН ТаджССР. 1968. Т. 11. № 7. С. 33.
4. *Халиков Д. Х., Маджлисова Г. А.* // Аналитическое ультрацентрифугирование в химии и биологии. Душанбе, 1987. С. 78.
5. *Гудрич Ф. К.* // Фракционирование полимеров. М., 1971. С. 363.
6. *Френкель С. Я.* Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л., 1965. С. 56.
7. *Халиков Д. Х., Шанявский И. Г., Калонтаров И. Я., Санюкович Г. С.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1132.
8. *Халиков Д. Х., Маджлисова Г. А.* М., 1988. 14 с.– Деп. в ВИНИТИ 06.04.88, № 2629-В88.

Институт химии им. В. И. Никитина
АН ТаджССР

Поступила в редакцию
24.01.89

УДК 541.64:539.2:547.458.81

© 1989 **Ш. Туйчиев, В. В. Лаврентьев, А. М. Кузнецова, Б. М. Гинзбург**

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ ЕСТЕСТВЕННОГО БИОСИНТЕЗА

Методами большеугловой и малоугловой рентгеновской дифракции в сочетании с тепловым воздействием исследована трансформация структуры хлопковых волокон в процессе биосинтеза. Рентгенограмме хлопка зрелости 5 и 10 сут соответствует рентгенограмма целлюлозы III, а для хлопка большей зрелости характерна рентгенограмма целлюлозы I. Этим различным модификациям целлюлозы соответствуют различные термические коэффициенты линейного расширения кристаллических решеток. Результаты подтверждены электрофизическими измерениями.

В процессе естественного биосинтеза хлопка отложение целлюлозы в первичной и вторичной стенках сопровождается генерированием фибриллярной структуры. При этом образуется кристаллическая модификация

целлюлозы I [1—3]. Генезис данной структуры происходит уже при зрелости 10—15 сут от начала цветения хлопчатника [3]. Молекулярная морфология природной целлюлозы на ранних стадиях биосинтеза изучена недостаточно, и имеющиеся по данному вопросу литературные данные противоречивы. В связи с этим цель настоящей работы — исследование трансформации структуры целлюлозы в условиях ее естественного роста.

Использовали хлопковые волокна селекционных сортов 5595-В и 108-Ф сбора различных лет с разной степенью зрелости. Образцы с минимальной степенью зрелости (5 и 10 сут от начала цветения) выдерживали в дистиллированной воде и в 3%-ном растворе NaOH. После промывания водой их высушивали на стеклянной подложке до постоянного веса и проводили рентгенографические и электрофизические измерения. Рентгенографические исследования в сочетании с тепловым воздействием в цикле нагревание – охлаждение осуществляли на дифрактометрах ДРОН-2.0 и КРМ-1. Скорость нагревания составляла 2 К/мин; при достижении заданной температуры опыта образцы выдерживали при этой температуре в течение 0,5 ч, а затем производили съемку большеугловых и малоугловых рентгенограмм. В рентгеновских исследованиях использовали CuK_α-излучение, фильтрованное никелем.

Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь tg δ измеряли на частоте 1 кГц на мосту Р-5079, а величину напряжения возникновения ионизационных процессов $U_{ип}$ на частоте 400 Гц по методике [4], при скорости подъема температуры 2 К/мин.

Как показали проведенные исследования, дифрактограмма целлюлозы на ранних стадиях созревания (5—10 сут) идентична дифрактограмме целлюлозы III; она хорошо индицируется, если принять для кристаллов моноклинную ячейку с параметрами a=7,74; b=10,30; c=9,84 Å и β=58°, что соответствует данным работы [1]. Для волокон с высокими степенями зрелости (>15 сут) снятые дифрактограммы показывают наличие только целлюлозы I, причем с увеличением времени биосинтеза наблюдается рост степени кристалличности образцов (до 60%) при постоянстве продольных (160 Å) и поперечных (40 Å) размеров структурных элементов — кристаллитов [5].

Необходимо отметить тот факт, что в хлопковых препаратах зрелости 10 сут содержатся два типа образцов, которые отличаются по внешнему признаку: первый — аморфноподобный, второй — уже сформировавшиеся волокна. Образцы первого типа дают довольно размытую картину рассеяния, характерную для аморфных веществ. После обработки по описанной выше методике получается картина рассеяния, соответствующая неориентированной целлюлозе III (на большеугловой рентгенограмме наблюдаются кольцевые рефлексы). Второй тип образцов дает текстуррентгенограмму целлюлозы I.

На различие в структурных модификациях целлюлозы также указывают и температурные исследования образцов. Как видно из рис. 1, для зрелых хлопковых волокон характерно единообразное изменение температурного смещения рефлексов (002) и (10$\bar{1}$), свойственное целлюлозе I; термические коэффициенты линейного расширения кристаллических решеток составляют $\alpha_{002}=1{,}75\cdot10^{-4}$ К$^{-1}$ и $\alpha_{10\bar{1}}=1{,}37\cdot10^{-4}$ К$^{-1}$. Для незрелых образцов температурные смещения характерных рефлексов целлюлозы III (002) и (112) велики: $\alpha_{002}=3{,}5\cdot10^{-4}$ и $\alpha_{112}=2{,}6\cdot10^{-4}$ К$^{-1}$. Следует отметить, что для целлюлозы III исчезновение рефлексов (002) и (112) на дифрактограммах наблюдается при 90 и 120°, что гораздо ниже, чем для целлюлозы I.

Из сравнения кривых *1* и *2* (рис. 1) и значений термических коэффициентов α_{hkl} видно, что исследуемые препараты характеризуются различной термостабильностью структуры, а следовательно, и степенью совершенства и порядка во взаиморасположении молекул.

Малоугловые рентгеновские исследования показали, что картина рассеяния для незрелых и зрелых волокон является диффузной. При температурных исследованиях в цикле нагревание — охлаждение распределение

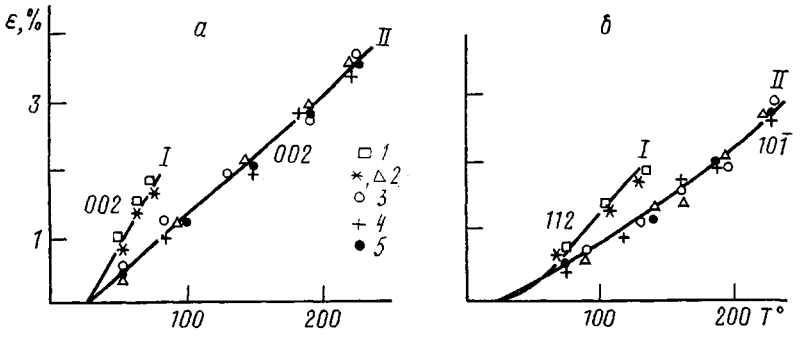

Рис. 1

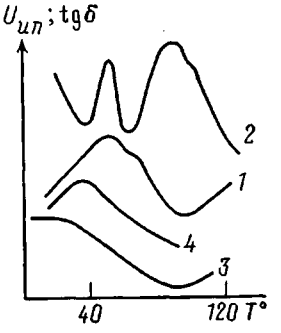

Рис. 2

Рис. 1. Температурные смещения рефлексов 002 (*а*), 112 и 10$\bar{1}$ (*б*) незрелого (I) и зрелого (II) хлопкового волокна. Зрелость волокна составляет 5 (*1*), 10 (*2*), 15 (*3*), 20 (*4*) и 35 сут (*5*)

Рис. 2. Температурные зависимости tg δ (*1*, *3*, *4*) и напряжения возникновения ионизационных процессов (*2*) для целлюлозы III (*1*, *2*), I (*3*) и II (*4*). Ось ординат показана в качественной форме

интенсивности остается неизменным, лишь увеличивается интенсивность диффузного рассеяния при нагревании и уменьшается при охлаждении.

Полученные результаты позволяют предположить, что процесс биосинтеза хлопка сопровождается полиморфным превращением целлюлозы, т. е. на ранних стадиях созревания образуется целлюлоза III, а затем она превращается в целлюлозу I. Это предположение также подтверждается результатами проведенных нами электрофизических исследований.

На температурной зависимости tg δ незрелого хлопка (рис. 2, кривая *1*) наблюдается совмещенный максимум дипольно сегментальных потерь в области 50—70°. Применение ионизационного метода исследования релаксационных свойств полимеров позволило выявить мультиплетность данного перехода (рис. 2, кривая *2*). Смещение максимумов $U_{ип}$ относительно tg δ в область более низких температур объясняется релаксационным характером наблюдаемого перехода.

Для зрелого хлопкового волокна (целлюлоза I) температура tg $\delta_{макс}$ смещается в область низких значений (0—10°). Регенерированная целлюлоза (целлюлоза II) характеризуется максимумом потерь, находящимся между tg $\delta_{макс}$ зрелого и незрелого хлопка.

Анализ полученных результатов в целом позволяет предположить, что во время биосинтеза хлопка процессы синтеза, накопления, отложения целлюлозы и генерирование фибриллярной структуры происходят одновременно, причем первоначально возникает модификация целлюлозы III, которая в последующем при росте стенок хлопкового волокна трансформируется в целлюлозу I.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Целлюлоза и ее производные. Т. 1./Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М., 1974. 500 с.
2. *Тарчевский И. А., Марченко Г. Н.* Биосинтез и структура целлюлозы. М., 1985. 280 с.

3. *Paralinkar K. M.* // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1986. V. 24. № 2. P. 419.
4. *Лаврентьев В. В.* А. с. 1013836 СССР // Б. И. 1983. № 15.
5. *Мухаммадиева А. М., Нарзуллаев Б. Н., Рахматов А. Ш., Ястребинский А. А.* // Изв. АН ТаджССР. Отд-ние физ.-мат., хим. и геол. наук. 1970. № 4 (38). С. 24.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Душанбинский государственный педагогический
институт им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
03.02.89

УДК 541.64:536.7:539.199

© 1989 **А. В. Семаков, Е. К. Борисенкова, Б. С. Ходырев, Д. Р. Тур, В. Г. Куличихин**

ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ НА ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИ-*бис*-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНЕ

Исследованы вязкоупругие свойства образцов поли-*бис*-трифторэтоксифосфазена с различной предысторией получения. Показано, что возникающие различия в структуре отражаются на сдвиге температур стеклования, точек вторичного (низкотемпературного) релаксационного перехода и на температурах плавления кристаллических фаз.

Поли-*бис*-трифторэтоксифосфазен (**ПФ**) имеет чрезвычайно лабильную структуру, подвергающуюся трансформациям на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Так, для этого полимера обнаружены следующие переходы по шкале температур: стеклование ~213 К, переход из кристаллического в мезофазное состояние T_1 343—363 К, плавление мезофазы ~523 К [1, 2]. Кроме того, буквально в последнее время для ПФ был зарегистрирован еще один переход при ~453 К из одного типа мезофазы в другую [3].

О лабильности структуры ПФ свидетельствует и тот факт, что предыстория получения и термической обработки приводит не только к изменению степени кристалличности полимеров, но и типа структурной решетки. Так, полимер, выделенный из реакционного раствора, имеет неравновесную α-орторомбическую структуру и степень кристалличности, не превышающую 30—40%. Образец ПФ, прогретый хотя бы один раз выше температуры T_1, при охлаждении кристаллизуется с образованием γ-орторомбической структуры, причем степень кристалличности такого образца будет зависеть от глубины прогревания и существенно превышать соответствующую величину для исходного образца [4, 5]. Ожидая, что столь сильное изменение структуры ПФ скажется и на механических свойствах полимера, в настоящей работе в широком интервале температур 83—453 К исследовали вязкоупругие свойства двух образцов ПФ. ПФ-1, отлит из раствора в виде пленки, толщиной $3{,}7\cdot10^{-4}$ м. ПФ-2 получен экструзией образца ПФ-1 при $T=498$ К (диаметр экструдата $1{,}5\cdot10^{-3}$ м). ПФ-1 был синтезирован по методу, описанному в работе [6], имел $M=2{,}3\cdot10^7$ и узкое ММР ($\overline{M}_w/\overline{M}_n=1{,}3$).

Экспериментальная установка для исследования твердых образцов полимеров представляла собой обратный крутильный маятник, работающий в режиме автогенератора с постоянной малой амплитудой деформации [7]. Модернизация способа крепления образцов позволяла осуществлять относительную деформацию растяжения — сжатия на уровне 10^{-3}—10^{-4}. Скорость подъема температуры образца ~1,5 град/мин.

На рис. 1 представлены температурные зависимости модуля потерь E'' для ПФ-2, а также тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta$ для ПФ-1 и ПФ-2. Проанализируем эти зависимости начиная с области низких тем-