

$$P_t(BC) + P_t(CB) = \frac{2}{2+r_B z+r_C z} \quad (8)$$

$$P_t(CC) = \frac{r_C z}{2+r_B z+r_C z} \quad (9)$$

В табл. 2 приведены вычисленные константы вероятности образования (использованные для расчета значения поправочных коэффициентов даны в табл. 3 в скобках). Видно, что вероятность образования гомодимеров сильно зависит от соседних звеньев и возрастает, если димер окружен звеньями второго сомономера. Вероятность образования гибридных димеров относительно низка.

На основании вычисленных для данного сополимера значений констант вероятности образования k по уравнениям (4)–(6) можно рассчитать поправочные коэффициенты $K_1^{\text{выч}} - K_3^{\text{выч}}$, которые использованы для расчета концентраций диад $P_{\text{выч}}$ для образцов различного состава по уравнениям (1)–(3). Все эти значения приведены в табл. 3.

Воспроизводимость экспериментальных величин проверяли по данным трех-пяти опытов, ошибка составила в среднем 5–10 отн. %. Однако надежность определения искомых величин ограничена точностью значений констант сополимеризации r .

Близость вычисленных описанным методом концентраций диад к теоретическим значениям указывает на применимость теории пограничного эффекта к сополимерам ВЦГ со стиролом. Это подтверждает тот факт, что исследованные сополимеры являются действительно истинными статистическими сополимерами, подчиняющимися статистике цепей Маркова первого порядка.

Вычисленные в работе константы вероятности образования и поправочные коэффициенты могут использоваться при определении концентраций гомо- и гетеродиад в сополимерах ВЦГ со стиролом любого состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schulten H.-R., Lattimer R. P. // Mass Spectrometry Reviews. 1984. V. 3. № 2. P. 231.
2. Kharas G. B., Kissin Yu. V., Kleiner V. I., Krentsel B. A., Stotskaya L. L., Zakharyan R. Z. // Europ. Polymer J. 1973. V. 9. № 4. P. 315.
3. Заикин В. Г., Марданов Р. Г., Клейнер В. И., Кренцель Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1014.
4. Nagaya T., Sugimura Y., Tsuge S. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 2. P. 353.
5. Okumoto T., Tsuge S., Yamamoto Y., Takeuchi T. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 3. P. 376.
6. Kálal J., Zachoval J., Kubát J., Švec F. // J. Anal. Appl. Pyrol. 1979. V. 1. № 2. P. 143.
7. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 256 с.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
18.12.89

УДК 541.64:539.2:547.458.81

© 1990 г. Л. Г. Лущик, Д. Д. Гринишпан, В. Г. Воронков

ОБРАЗОВАНИЕ СФЕРОЛИТНЫХ СТРУКТУР В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ХЛОРИДЕ ЦИНКА

Изучены концентрированные растворы хлопковой, сульфитной, микрокристаллической целлюлозы и вискозного волокна в водных растворах хлорида цинка. В исследуемых растворах обнаружено образование упорядоченных надмолекулярных структур сферолитного типа — кристаллосольватов с размерами от десятков микрометров до миллиметров.

При изучении процессов растворения целлюлозы в водных растворах $ZnCl_2$ нами обнаружено образование в ее концентрированных растворах сферолитных структур. Концентрированные растворы готовили при 70–

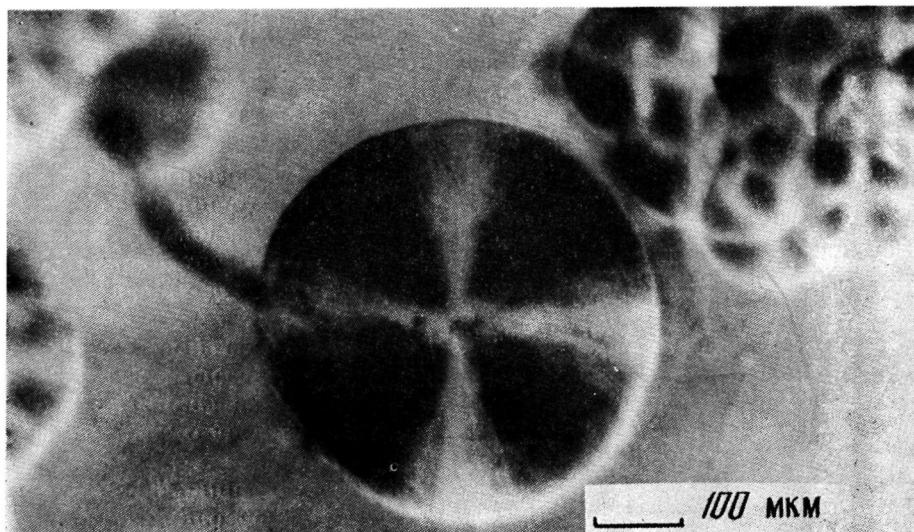


Рис. 1. Микрофотография кристаллосольвата целлюлозы в виде отдельного сферолита

90° в течение 2–4 ч по методу [1], используя различные виды промышленных целлюлоз. В результате были получены и исследованы 3–5%-ные растворы хлопковой целлюлозы, 4–7%-ные растворы сульфитной целлюлозы и 8–10%-ные растворы микрокристаллической целлюлозы и вискозного волокна в 65%-ных растворах $ZnCl_2$.

Все эти растворы в температурном интервале от 50 до 90° представляют собой однородные прозрачные высоковязкие жидкости, которые при охлаждении до 20–15° превращаются в термообратимые студни [2]. В охлажденных до указанных температур растворах через 20–40 ч происходит их фазовое разделение. Образовавшаяся новая фаза имеет вид небольших сфер, обладающих достаточной механической прочностью для их отделения от оставшейся жидкой фазы раствора. При рассмотрении выделенной фазы в поляризованном свете (микроскоп «Биолам Р-15») фиксируются отчетливо видимые как индивидуальные кристаллы сферолитного типа (рис. 1), так и структуры в виде сферолитных лент. Выделенные сферолиты имеют четко выраженную кольцевую структуру, пересеченную малтийским крестом. Сферолиты достигают размеров от десятков микрометров до 1–2 мм, причем в растворах целлюлозы в $ZnCl_2$ с большей концентрацией образуются более крупные сферолитные структуры. При нагревании отделенных от исходного раствора сферолитов в интервале 45–50° происходит их конгруэнтное плавление с образованием однородного прозрачного раствора. Концентрация целлюлозы в этом растворе достигает 10%.

В соответствии с общими представлениями [3], полученные экспериментальные данные указывают на образование кристаллосольватов целлюлозы в водных растворах $ZnCl_2$. В процессе исследований установлено, что вид исходной целлюлозы практически не влияет на характер образования кристаллосольватов, так как появление сферолитных структур наблюдается в растворах всех использованных нами видов целлюлозы в $ZnCl_2$.

При сопоставлении рентгенодифрактограмм исходной сульфитной целлюлозы и целлюлозы, регенерированной из ее раствора в $ZnCl_2$, а также целлюлозы, выделенной из твердого кристаллосольвата, обнаружено, что при регенерации из раствора образуется структурная модификация целлюлозы II, тогда как из кристаллосольвата целлюлоза регенерируется в виде структурной модификации целлюлозы IV (рис. 2).

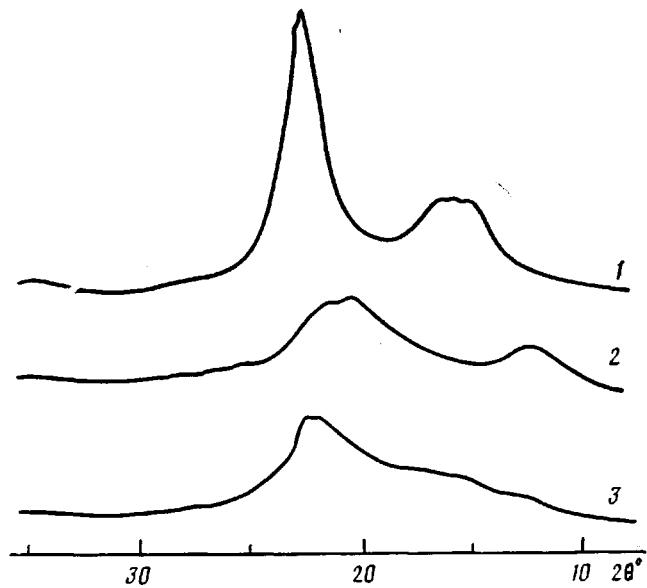


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы исходной сульфитной целлюлозы (1), а также целлюлозы, регенерированной из ее раствора в $ZnCl_2$ (2) и из кристаллосольватата (3)

Таким образом, полученные данные указывают на специфическое взаимодействие $ZnCl_2$ с целлюлозой, в результате которого молекулы $ZnCl_2$, сольватируя макромолекулы целлюлозы, способствуют их переходу в растворенное состояние и при этом в растворе может быть достигнуто такое пространственное сочетание молекул растворителя и макромолекул полимера, при котором наблюдается образование плотной надмолекулярной структуры – кристаллосольватата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ода Сюси, Окадзима Кунихико.* Заявка 58-151217 Япония // РЖХим. 1984. № 17. Т. 3071.
2. Гриншпан Д. Д., Луцук Л. Г., Цыганкова Н. Г., Воронков В. Г., Ирклей В. М., Чеголля А. С. // Хим. волокна. 1988. № 6. С. 6.
3. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. С. 272.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
при Белорусском государственном
университете им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26.12.89