

СШИВАНИЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПОЛУХЛОРИСТОЙ СЕРОЙ

**Б. И. Айходжаев, Х. У. Усманов, Н. Ш. Иноятов,
Р. И. Зауров**

Известно, что механические свойства (особенно прочность и эластичность) полимеров определяются как природой самих цепных молекул, так и взаиморасположением — плотностью молекулярной упаковки, степенью ориентации, упорядоченностью и межмолекулярным взаимодействием.

В случае стеклообразных полимеров, особенно целлюлозных волокон, где молекулы проявляют сравнительно небольшую гибкость, разрыв происходит по местам, где молекулярные взаимодействия выражены наименее сильно, т. е. имеет место менее плотная упаковка молекул или меньшая степень ориентации. Отчасти этим объясняется большой разброс данных о прочности волокон по длине.

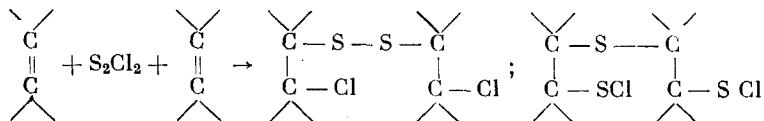
Поэтому предполагается, что при образовании поперечных связей на отдельных участках макромолекул волокна, особенно на участках с наиболее слабым межмолекулярным взаимодействием, происходит увеличение прочности и уменьшается разброс ее значений по длине волокна.

Кроме того, введение поперечных связей препятствует необратимому смещению цепных молекул относительно друг друга и тем самым увеличивается доля упругой деформации волокна, что очень важно для некоторых областей его применения.

Исследования последних лет, особенно исследование причины сминаемости целлюлозных тканей, указывают на необходимость пересмотра взгляда о том, что целлюлоза является как бы естественно вулканизированным материалом и не нуждается в дополнительном сшивании ее цепей. Поэтому основной задачей данного исследования явилось изучение влияний введения поперечных химических связей в дополнение к водородным и другим связям, имеющимся между цепями целлюлозных молекул, на величину и равномерность прочности, а также упругость полимерных волокон.

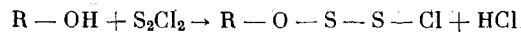
Как было показано ранее [1, 2], при вулканизации кристаллических полимеров воздействием полуухлористой серы при температурах ниже температуры плавления кристаллических областей, образование поперечных связей происходит главным образом в аморфных участках полимера, где макромолекулы расположены менее упорядоченным образом и имеют меньшую плотность упаковки. Вследствие этого кристаллические полимеры, вулканизированные при более низких температурах, сохраняют кристаллическую структуру, высокую прочность и пониженное удлинение из-за наличия поперечных связей в аморфных участках [2, 3].

Известно [4, 5], что взаимодействие полуухлористой серы с ненасыщенными линейными полимерами приводит к образованию поперечных связей типа

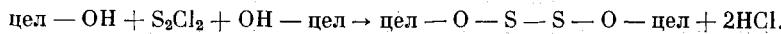


и некоторых других.

При наличии соединений, содержащих подвижные водородные атомы (аминные, амидные, спиртовые и др.) [6, 7], полухлористая сера взаимодействует с атомами водорода по схеме



Поскольку молекулы целлюлозы содержат большое количество гидроксильных групп, которые обеспечивают притяжение между молекулами и близкое их взаимное расположение, естественно предположить, что при взаимодействии полухлористой серы с молекулами целлюлозы происходит сшивание ее молекул по схеме



Однако могут проходить и другие реакции с присоединением атомов серы и хлора в виде боковых групп.

Можно допустить, что реакция полухлористой серы с гидроксильными группами целлюлозы протекает в основном на участках с наименьшей плотностью упаковки макромолекул. Поэтому исходными материалами были выбраны свежеперегнанная полухлористая сера и гидратцеллюлозное волокно в виде корда со степенью полимеризации, равной 400–450. Сшивание гидратцеллюлозных волокон осуществлялось в растворе полухлористой серы в обезвоженном бензole. Вискозный корд перед обработкой в растворе полухлористой серы выдерживали при 100° в течение 2 час. для удаления поглощенной воды. Раствор полухлористой серы в бензole приготавливали следующим образом: были взяты 2 и 5 мл полухлористой серы и соответственно 198 и 95 мл обезвоженного бензола, что соответствует 1%- и 5%-ному (по объему) растворам полухлористой серы в бензole.

Вискозный корд брали с таким расчетом, чтобы на 1 г полухлористой серы приходилось 2 г вискозного корда. При этом плотность полухлористой серы принимали равной 1,65 г/см³. Обработку корда растворами полухлористой серы проводили при 20°.

В качестве контрольных образцов был взят исходный корд, обработанный в бензole при 20° в течение 30 мин.

Вискозный корд после обработки раствором полухлористой серы промывали 2–3 раза техническим бензолом, высушивали при 90–100°, а затем проводили исследование его механических и физико-химических свойств.

При исследовании механических свойств измеряли значения разрывной прочности и общей деформации при 25 и 100°, а также составные части деформации при 25°. Определяли сорбцию паров воды при 25° и содержание серы.

При измерении разрывной прочности и разрывного удлинения кордной нити применяли маятниковый динамометр для испытания нитей. Машина имела две шкалы нагрузок: от 0 до 10 кг и от 0 до 30 кг. Зажимная длина была равна 400 мм, скорость растяжения 300 мм/мин. Перед окончательным закреплением нити в нижнем зажиме ей сообщали предварительное натяжение в 70 г, исходя из калибра кордной нити (испытуемая кордная нить имела 0,8 мм в диаметре).

Кордную нить перед испытанием на прочность и разрывное удлинение выдерживали в стандартных условиях температуры и влажности воздуха в течение 24 час., в аналогичных условиях проводили и сами испытания. Поэтому никаких поправок на влажность к показателю прочности не вносили. Составные части удлинения определяли следующим образом.

При зажимной длине (l_0), равной 400 мм, сообщая кордной нити нагрузку, равную 70% от средней прочности, измеряли величину соответствующего общего удлинения ($l_{об}$), затем проводили измерение величины остаточного удлинения нити ($l_{пласт}$), для чего нить освобождали от нагрузки и выдерживали в таком состоянии в течение 1 мин.

Подставляя полученные данные в формулу

$$\frac{l_{эл}}{l_{об}} = \frac{l_{об} - l_{пласт}}{l_{об}} \cdot 100,$$

получали величину эластической деформации $l_{эл}$ в процентах.

Полученные значения эластической и остаточной деформаций следует рассматривать как условные. Среднюю прочность, разрывное удлинение и его составные части определяли по результатам из 10 разрывов для каждого из испытуемых моточек кордной нити. Сорбцию паров воды измеряли на вакуумных весах [8].

Из приведенных в табл. 1 данных исследования механических свойств образцов видно, что обработка вискозного корда 1%-ным раствором полухлористой серы не вызывает заметного изменения его свойств; наблюдается лишь весьма незначительное уменьшение прочности и удлинения. Улучшение механических свойств корда наблюдается при обработке 5%-ным раствором полухлористой серы. При этом происходит увеличение

прочности на 15% (с 9,7 на 11,1), а эластическое удлинение ($l_{\text{эл}}/l_{\text{пласт}}$) растет с 1,47 до 1,89.

Кроме того, следует отметить, что при такой обработке происходит более равномерное распределение прочности по длине корда.

Таблица 1

Изменение механических свойств вискозного корда после обработки растворами полухлористой серы в бензоле

Характеристика корда	Содержание серы, %	Разрывная прочность, кг		Разрывное удлинение, %		Удлинение при нагрузке в 70% от разрывной прочности при 25°, %			Значение сорбции при относительной упругости паров, %
		при 25°	при 100°	при 25°	при 100°	$l_{\text{об}}$	$l_{\text{эл}}$	$l_{\text{пласт}}$	
Исходный	0,40	9,7	10,6	13,2	9,5	7,4	4,4	3,0	11,6
Обработанный 1%-ным раствором при 20° в течение:									
10 мин.	0,60	10,2	11,1	14,6	8,5	8,7	4,5	4,2	11,5
20 »	0,65	9,5	11,4	12,8	9,0	8,5	4,7	3,8	11,7
30 »	0,60	9,2	9,1	13,0	6,2	9,0	4,8	4,2	11,7
Обработанный 5%-ным раствором при 20° в течение 30 мин.	0,80	11,1	11,6	15,6	8,9	8,1	5,3	2,8	11,6

Если максимальное отклонение прочности от среднего у исходного корда составляет 1,1 кг, то у обработанного корда оно уменьшается до 0,7 кг. При этом происходит небольшое уменьшение условно пластического и резкое увеличение условно эластического удлинения (4,4% у исходного и 5,3% у обработанного 5%-ным раствором полухлористой серы), что очень важно при эксплуатации корда.

Таблица 2

Равномерность прочности по длине обработанных образцов корда

Номер образца	Разрывная прочность корда (кг), обработанного		Номер образца	Разрывная прочность корда (кг), обработанного	
	одним бензолом	5%-ным бензольным раствором полухлористой серы		одним бензолом	5%-ным бензольным раствором полухлористой серы
1	10,1	10,4	8	9,6	10,5
2	9,4	11,5	9	10,4	11,8
3	8,6	11,4	10	9,6	11,5
4	9,8	10,6	Среднее значение	9,7	11,10
5	9,3	11,0			
6	10,4	11,2	Максимальное отклонение от среднего значения	1,1	0,7
7	10,1	11,1			

Исследование сорбционных свойств показало, что обработка корда указанным образом не влияет на содержание влаги в его волокнах. Следовательно, увеличение прочности после обработки обусловлено не снижением содержания влаги в корде, а связано с появлением поперечных химических связей, препятствующих перемещению макромолекул в процессе растяжения. Образование поперечных связей происходит в основном в участках с меньшим межмолекулярным взаимодействием, что приводит к увеличению прочности этих участков и вследствие этого разрыв волокна становится более равномерным (табл. 2).

По-видимому, молекулы полухлористой серы взаимодействуют с гидроксильными группами двух соседних молекул целлюлозы, что приводит к образованию поперечных химических связей.

Для подтверждения такого предположения были поставлены следующие опыты: образцы первичного и вторичного ацетата целлюлозы ($\gamma = 180-200$) подвергали обработке 5%-ным раствором полухлористой серы при условиях, аналогичных вышеизложенным.

После такой обработки вторичный ацетат целлюлозы перестал растворяться в ацетоне, а первичный сохранял растворимость в метиленхлориде. Это указывает на образование поперечных связей между молекулами вторичного ацетата целлюлозы, где имеются еще свободные гидроксильные группы.

В случае же первичного ацетата целлюлозы реакция спшивания макромолекул не происходит из-за полного отсутствия или недостаточного количества незамещенных свободных гидроксильных групп.

На наличие поперечных связей в обработанном корде указывают и измерение прочности при 100° , когда увеличивается подвижность макромолекул и облегчается их взаимное перемещение, а поперечные связи препятствуют этому. Из данных табл. 1 видно, что поперечные связи придают повышенную прочность корду и при 100° (10,6 кг у исходного и 11,6 кг у обработанного). Однако наблюдается незначительное уменьшение удлинения, связанное с наличием поперечных связей, сохраняется и более равномерное распределение прочности по длине корда, наблюдавшееся в испытаниях прочности при 25° . Исследование количества присоединенной серы к корду также указывает на образование незначительного количества поперечных связей.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что содержание серы в корде при обработке 5%-ным раствором полухлористой серы увеличивается на 0,4%, т. е. на 1 атом серы приходится 100 звеньев целлюлозы. Это означает, что 100 глюкозидным остаткам целлюлозы соответствует одна поперечная связь типа цел-O-S-S-O-цел.

Поскольку полухлористая сера при взаимодействии с вискозным кордом может присоединяться к целлюлозе в различных формах и находиться также в виде боковых групп типа цел-O-S-S-Cl, цел-O-S-Cl и др., не связывая цепи между собой, то одна поперечная связь соответствует более чем 100 глюкозидным остаткам целлюлозы. Несмотря на такое сравнительно малое число поперечных связей между макромолекулами целлюлозы наблюдается заметное изменение механических свойств волокна. Это можно объяснить тем, что наличие даже небольшого числа коротких поперечных связей, сближая между собой макромолекулы, способствует дополнительному образованию большого числа водородных связей там, где до сих пор расстояние между цепями этому препятствовало.

Кроме того, растворимость корда после обработки ухудшается, а процесс растворения соответственно замедляется, что также указывает на образование некоторого числа поперечных связей.

Авторы выражают свою сердечную благодарность В. А. Каргину за плодотворное обсуждение результатов работы.

Выводы

Исследовано влияние обработки полухлористой серой на механические свойства гидратцеллюлозных волокон (вискозного корда) и показано, что: 1) при обработке корда 5%-ным бензольным раствором полухлористой серы в течение 30 мин. повышается разрывная прочность, эластическое удлинение и уменьшается пластическое удлинение; 2) такая обработка корда не вызывает изменения сорбционной способности; 3) обработанный корд обладает повышенной (по сравнению с исходной) прочностью и при 100° .

Для объяснения полученного эффекта предполагается образование в целлюлозе попечных химических связей из атомов серы, причем это, по-видимому, имеет место на участках с малой плотностью молекулярной упаковки целлюлозы и не придает образцам жесткости и хрупкости.

Институт химии полимеров
АН УзССР

Поступила в редакцию
21 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Айходжаев, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, **31**, 2552, 1957
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Б. И. Айходжаев, Докл. АН СССР, **120**, 1277, 1958.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Б. И. Айходжаев, Изв. АН УзССР, серия химич., **1**, 49, 1957.
4. Н. Магк, Ber., **61**, 1948, 1928.
5. Б. Бызов, ЖРФХО, **53**, 20, 166, 1921.
6. S. Glaser, I. H. Schulmann, J. Polymer Sci., **14**, 169, 1954.
7. I. H. Schulmann, S. Glaser, J. Polymer Sci., **14**, 225, 1954.
8. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Докл. АН СССР, **99**, 1037, 1954.

CROSSLINKING OF HYDROCELLULOSE FIBERS WITH SULFUR MONOCHLORIDE

*B. I. Aikholtzhaev, Kh. U. Usmanov, N. Sh. Inoyator,
R. I. Zaurov*

Summary

A study of the treatment of hydrocellulose fibers with sulfur monochloride solutions showed that the action of 5% sulfur monochloride in benzene leads to the formation of small amounts of crosslinkages, increasing the strength and elastic deformation and decreasing the plastic deformation of the polymer. The sorption of water vapors preserves its original value. Based on the decrease in the deviations of the strength index of cord it has been assumed that the formation of crosslinks takes place mainly at sites of low packing density of cellulose molecules.