

Выводы

Методом ингибиторов изучен распад на радикалы четырех трет.бутил-перэфиров в вязких растворах полистирола в хлорбензоле при 110°. Показано, что выход радикалов в объем из «клетки» происходит преимущественно диффузионным путем.

Филиал Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
30 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 28—31.
2. П. Е. Мессерле, С. Р. Гладышев, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 166, 158, 1966.
3. Г. П. Гладышев, П. Е. Мессерле, Т. Т. Омаров, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 168, 1093, 1966.
4. G. Haas, J. Polymer Sci., 39, 493, 1959; 54, 287, 1961; 55, 33, 1961.
5. С. С. Иванчев, Л. В. Скублина, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., Б9, 706, 1967.
6. Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев, Л. А. Зборщик, Н. В. Золотова, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1500.
7. С. Глесстоун, К. Лейдлер, Г. Эйриг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 494.

УДК 678.01:54:661.728

РАДИАЦИОННОЕ СПИВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АКРОЛЕИНОМ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СПИТЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

М. М. Ишанов, У. Азиев, Г. В. Никонович,
Х. У. Усманов

В литературе имеются многочисленные исследования по вопросам признания несминаемых свойств тканям из хлопка, что свидетельствует об огромном практическом значении поисков в указанном направлении.

Сшивание проводят, воздействуя на целлюлозу как химическими [1—3], так и радиационными методами [4]. Радиационный метод является наименее изученным, хотя представляет большие возможности для достижения желаемых результатов путем вариации дозы облучения, мощности дозы, изменения температуры и т. д.

В работе [4] сшивание макромолекул целлюлозы проводили последовательной обработкой хлопчатобумажной ткани некоторыми дивинильными

Влияние дозы облучения на радиационное сшивание хлопчатобумажной ткани
(бязь) акролеином из паровой фазы
(Мощность дозы 70 р/сек, 40°)

| Доза, Mrad | Привес, % | Скорость превращения, %/час | Альдегидные группы, % по отношению к привесу | | Прочность по основе, кГ | Удлинение по основе, мм | Сумма углов несминаемости (О + У), градусы |
|--------------------------|-----------|-----------------------------|--|--------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| | | | связанный альдегид | свободный альдегид | | | |
| Контрольные необлученные | | | — | — | 22 | 5 | 107 |
| 0,01 | 0,4 | 9,0 | — | — | 20 | 4 | 134 |
| 0,025 | 0,7 | 7,0 | — | — | 19 | 4 | 144 |
| 0,1 | 2,5 | 6,5 | 64,0 | 36,0 | 19 | 4 | 154 |
| 0,25 | 4,1 | 4,1 | 69,4 | 30,6 | 19 | 4 | 174 |
| 0,5 | 6,0 | 3,0 | 77,9 | 22,1 | 19 | 4 | 198 |
| 1,0 | 8,0 | 2,0 | 79,4 | 20,6 | 18 | 3 | 221 |
| 1,5 | 10,0 | 1,67 | — | — | 17 | 3 | 242 |
| 2,0 | 13,0 | 1,05 | 89,4 | 10,6 | 15 | 3 | 248 |

Примечание. О и У — основа и уток соответственно.

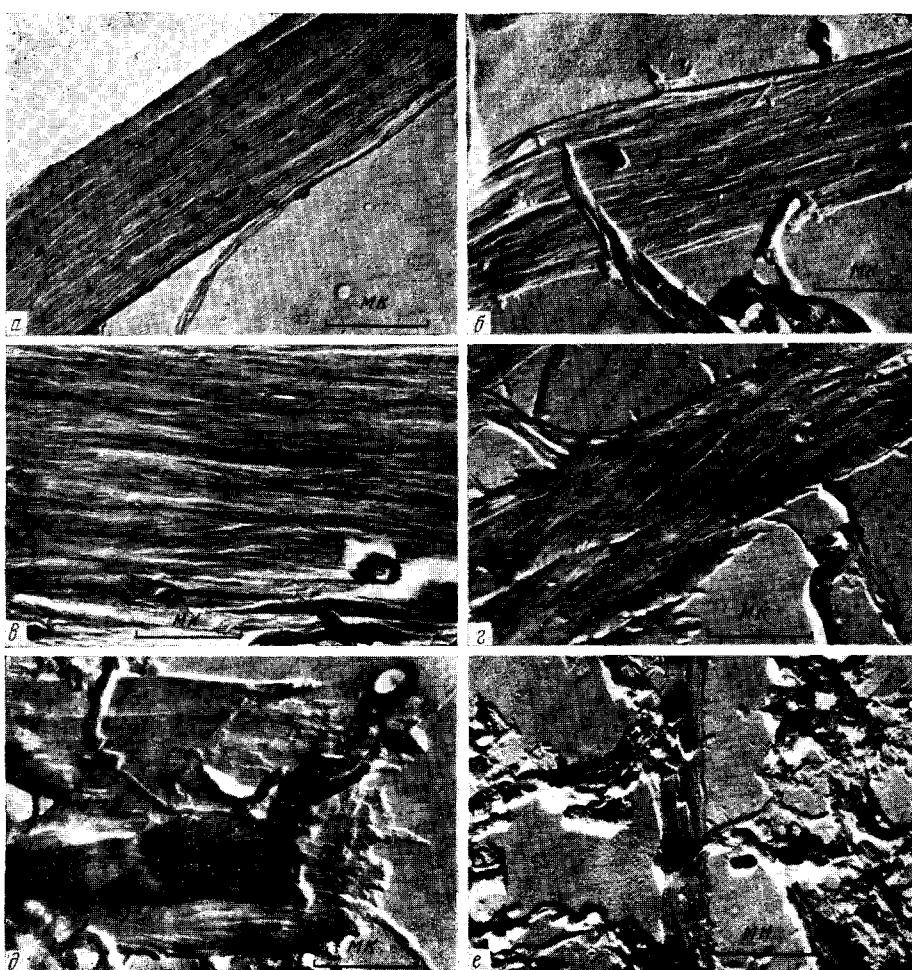


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии фрагментов хлопковых волокон, радиационно спищих акролеином, с различным привесом, полученных диспергированием в воде:

a — исходное; *б* — 0,7; *в* — 4,4; *г* — 8,8; *д*, *е* — 13%

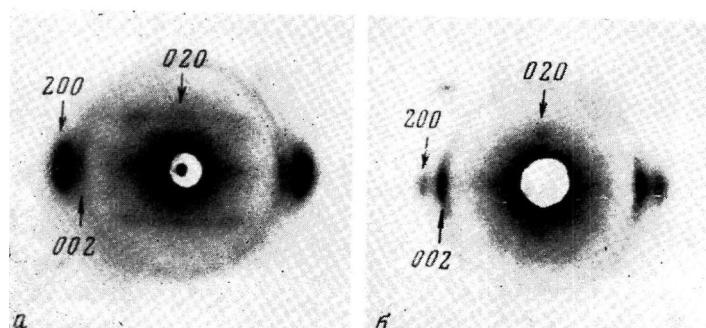


Рис. 1. Рентгенограммы пленки ПК-4, состаренной в бензине А-66 в растянутом состоянии при $\varphi = 90^\circ$ (*а*) и 45° (*б*)

ми мономерами с использованием радиации и химических катализаторов. Как указывают авторы, для повышения углов несминаемости хлопчатобумажных тканей недостаточно только радиационного инициирования и его нужно совмещать с химической обработкой. Нами впервые выявлено, что при радиационном спшивании целлюлозы с акролеином наблюдается уменьшение сминаемости и изменение некоторых других свойств, что и является содержанием настоящего сообщения.

В качестве объекта исследования использовали хлопчатобумажную ткань (бязь), хлопковое волокно, предварительно очищенное кипячением в 2%-ном растворе NaOH в течение 6 час. с последующей нейтрализацией 1%-ной уксусной кислотой и промывкой дистиллированной водой.

Перед использованием акролеин очищали перегонкой при 52–53°. Сшивание проводили облучением целлюлозы γ-лучами Co^{60} в парах акролеина.

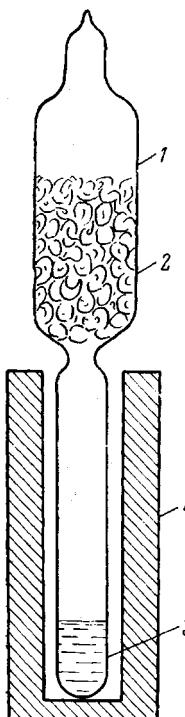


Рис. 1. Схема прибора для парофазного облучения:

1 — ампула; 2 — образец; 3 — мономер с ингибитором; 4 — свинцовый стакан

макромолекул целлюлозы участвуют также альдегидные группы акролеина, образуя полуацетальную связь с целлюлозой.

Изучение механических свойств образцов показало, что с увеличением дозы облучения несколько уменьшается прочность и удлинение, что указывает на увеличение хрупкости и фиксацию макромолекул целлюлозы. Однако при этом наблюдается значительное увеличение угла несминаемости тканей, которое свидетельствует об образовании поперечных связей между макромолекулами целлюлозы. Для подробного изучения образования поперечных связей нами начаты исследования надмолекулярной структуры образцов целлюлозы радиационно спитой акролеином. Для исследований взят ряд препаратов с различным привесом после модифика-

ции непрерывной подачи паров акролеина к целлюлозе в процессе облучения опыты проводили в специальной стеклянной ампуле, указанной на рис. 1. В нижнюю часть ампулы заливали 6–8 мл акролеина, содержащего 10% ингибитора — гидрохинона, а в верхнюю помещали образцы целлюлозы. Акролеин дегазировали в вакууме (10^3 мм) трехкратным замораживанием и размораживанием. Для предотвращения полимеризации акролеина нижнюю часть ампулы дополнительно защищали от γ-излучений свинцовым стаканом толщиной 2 см.

Исследования показали, что при радиационном спшивании целлюлозного материала в присутствии паров акролеина образование поликаролеина, химически не связанного с целлюлозой, практически не имеет места. В связи с этим образцы после парофазного облучения промывали водой до удаления сорбированного акролеина и высушивали на воздухе до постоянного веса. Данные зависимости между дозой облучения, привесом и некоторыми свойствами полученных образцов приведены в таблице.

Как видно из таблицы, с увеличением дозы облучения увеличивается привес, в то же время скорость процесса уменьшается вначале быстро, а затем медленнее. По-видимому, в начальной стадии реакции также участвует продиффундировавший в поры целлюлозы мономер, а со временем скорость процесса становится зависимой от скорости диффузии последнего.

Представляло интерес рассмотреть, как изменяются винильные и альдегидные группы с изменением дозы облучения. Исследования ИК-спектров образцов как интегральным так и дифференциальным методами показали, что в препаратах целлюлозы, спитых акролеином, выявляется полоса поглощения при частоте 1705 см^{-1} , которая относится к карбонильной группе; полоса поглощения, соответствующая винильной группе, отсутствует. Гипоидитным методом [5] показано, что с увеличением дозы облучения уменьшается процентное содержание свободных альдегидных групп и соответственно увеличивается процентное содержание связанных альдегидных групп. Это указывает на то, что в спшивании

ции от 0,7 до 13% в виде волокна, а также ткани. Предварительно было проведено изучение структуры модифицированных волокон при помощи оптического микроскопа. Оценивали степень набухания и способность к растворению волокна в различных растворителях (кароксен, фосфорная кислота, 62%-ная серная кислота), общий вид волокон и их поперечных срезов. Препараты с малыми (менее 1%) величинами привеса быстро растворяются во всех указанных растворителях, почти без набухания. С увеличением привеса до 4—5% растворение в кислотах ухудшается, что выражается в интенсивном набухании, но в кароксene образцы продолжают растворяться. Такое различное поведение в кислотных и щелочных растворителях, вероятно, связано с пониженной устойчивостью полуацетальных связей к щелочной среде. Общий вид волокна после радиационного спшивания не претерпевает существенных изменений, но на срезах видно, что волокна становятся более округлыми, и стенка волокна заметно набухает, что приводит к увеличению диаметра волокна.

Для электронно-микроскопических исследований образцы готовили методами диспергирования и гидролиза 2,5 н. H_2SO_4 [6]. Основные результаты электронно-микроскопических исследований сводятся к следующему: структура фрагментов препаратов с небольшим привесом (от 0,7 до 4,4%) не обнаруживает заметных отличий от исходного немодифицированного волокна (рис. 2, а). Прежде всего, это относится к образцу с привесом 0,7%. Фрагменты этого волокна представляют длинные, довольно узкие и тонкие слои, толщина которых в ряде случаев не превышает 300—400 Å. Таким образом, полученные фрагменты представляют собой 2—4 субслоя вторичной стенки, сложенные вместе. В таких фрагментах обычно четко видна микрофибриллярная структура (рис. 2, б). У препаратов с привесом 4% не наблюдается существенного увеличения толщины фрагментов, но микрофибриллы в них менее дифференцированы и как бы сливаются друг с другом (рис. 2, в). Вероятно, это обусловлено образованием межфибриллярных поперечных связей, а также возможно заполнением участков между микрофибриллами продуктами полимеризации акролеина, химически связанными с целлюлозой. Только с увеличением привеса до 8% и выше в диспергированных препаратах четко обнаруживаются признаки структурных изменений, типичных для целлюлозных волокон, содержащих достаточное количество поперечных связей. Эти признаки выражаются в резком увеличении толщины фрагментов, образовании характерных зубчатых краев в направлении, перпендикулярном длиной оси микрофибрилл, и появлении большого количества мелких удлиненных частиц (рис. 2, д, см. вклейку к стр. 756). Они обусловлены, очевидно, спивкой различных структурных элементов волокна, приводящей к неравномерному распределению нагрузки при механической деструкции волокна и его повышенной хрупкостью, что подтверждается результатами определения физико-механических свойств.

Необходимо отметить, что в модифицированных акролеином образцах часто наблюдаются фрагменты с малой толщиной, но со всеми остальными признаками, характерными для спищих препаратов. Ранее [7] было показано, что образование подобных структур обусловлено наличием внутри и межмолекулярных поперечных связей в пределах одного субслоя и связано с набуханием волокна при его модификации (рис. 2, г). Действительно, изучение поперечных срезов волокна и определение его метрического номера указывают на заметное увеличение толщины стенки волокон, радиационно спищих акролеином.

Увеличение степени модификации (до привеса 13%) не вызывает заметных изменений характера фрагментации с точки зрения толщины фрагментов, по сравнению с препаратами с привесом 8—10%. Однако в данном случае заметно возрастает количество очень мелких фрагментов. Это явление может быть связано с определенной деструкцией целлюлозы при воздействии γ -излучения [8, 9] (рис. 2, е).

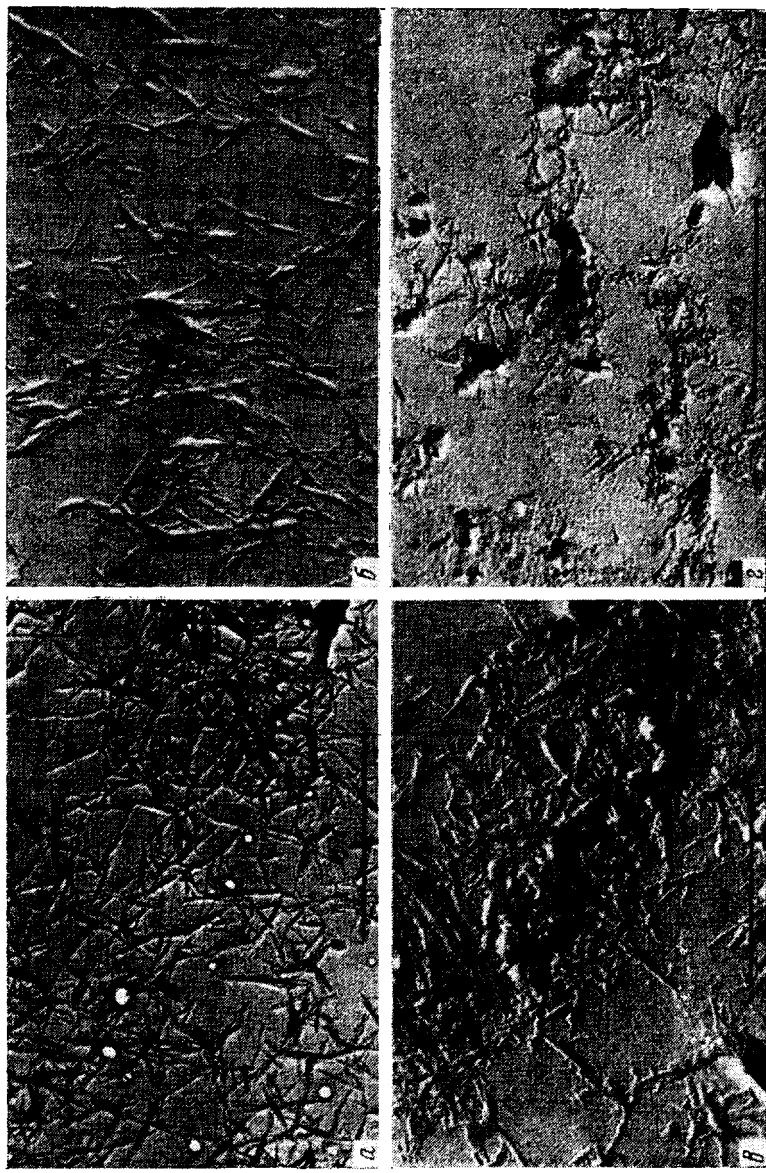


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии плотных участков хлопковых волокон, радиационно спищих акроленом, с различным привесом, выделенных гидролизом 2,5 н. H_2SO_4 при кипячении 30 мин.:

a — исходное; *b* — 3,6; *c* — 7,4; *d* — 13%.

Исследование гидролизованных препаратов показывает, что при малой степени модификации волокна гидролизуются с такой же скоростью, как и немодифицированные, с выделением плотных участков целлюлозы (кристаллитов), имеющих такие же размеры как и необработанные волокна (рис. 3, *a*, *b*). С увеличением привеса после модификации гидролиз волокна существенно замедляется. При привесе $\sim 7-8\%$ в гидролизованных препаратах кроме кристаллитов наблюдаются также крупные фрагменты, которые не распадаются на плотные участки даже при длительном облучении ультразвуком (рис. 3, *c*). Эти явления усугубляются для препаратов с привесом 13%, но в этом случае обнаруживается также заметное уменьшение размеров кристаллитов и даже изменение их формы. Вместо удлиненных веретенообразных частиц часто наблюдаются короткие обломки (рис. 3, *d*). Такое изменение плотных участков может быть связано с началом их модификации при больших величинах привеса, а также с радиационной деструкцией.

Выводы

1. Показана возможность радиационного спшивания целлюлозы с акролеином из паровой фазы без образования гомополимера, когда с увеличением привеса повышается угол несминаемости, несколько падает прочность и удлинение. Установлено, что в реакции спшивания наряду с винильной группой участвуют и альдегидные группы акролеина.

2. Предварительные исследования надмолекулярной структуры радиационно спищих акролеином образцов хлопковой целлюлозы выявили существенные изменения в их структуре, характерные для препаратов целлюлозы, содержащих поперечные связи.

Научно-исследовательский
институт химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
6 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Х. У. Усманов, Т. Гафуров, Х. Дустмухамедов, Узб. химич. ж., 1962, № 6, 31.
- W. Kern, R. Schulz, L. Löflund, Пат. ФРГ, 1083051, 1960; РЖХим., 19П299, 1962.
- H. Krässig, J. Brielmaier, Швейц. пат., 388245, 1961; РЖХим., 7С4016А, 1967.
- W. K. Walsh, C. R. Jin, A. A. Armstrong, Text. Res. J., 35, 648, 1965.
- Х. У. Усманов, Р. В. Перлина, Узб. химич. ж., 1961, № 4, 22.
- Х. У. Усманов, Г. В. Никонович, Электронная микроскопия целлюлозы, Изд-во АН УзССР, 1962.
- Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, В. П. Шаткина, А. Адылов, Ю. Т. Тащулатов, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., 7, 2131, 1965.
- B. Porter, W. Tripp, J. De Gruy, Text. Res. J., 30, 510, 1960.
- J. Polcin, M. Karhanek, Faserforsch. und Textiltechn., 14, 357, 1963.

УДК 678.01:54:678.746-13

РЕДОКСПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЙОДМЕТИЛИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Б. А. Мухитдинова, Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков

В настоящее время известны способы получения редоксполимеров конденсацией хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ) с диоксибензолами и хинонами [1]. Однако при этом из-за низкой реакционной способности хлорметилированных сополимеров реакция проходит медленно и требует жестких условий. Это отрицательно сказывается на механической и химической устойчивости получаемых редоксполимеров. Поэтому представляло интерес использовать при синтезе таких полимеров йодметилированные сополимеры стирола и ДВБ. Наличие в структуре полимера групп CH_2I сообщает высокую реакционную способность [2]; йодметилированные сополимеры стали вполне доступными благодаря недавно предложенной методике их получения [3–6].

Целью данной работы является синтез и изучение свойств редоксполимеров, полученных при взаимодействии йодметилированных сополимеров стирола и ДВБ с хиноном, антрахиноном, нафтохиноном, пирогаллом, тиомочевиной, гидрохиноном, резорцином, пирокатехином и диалкиловыми эфирами гидрохинона.

В качестве исходного продукта были взяты образцы сополимеров с 2% ДВБ. Хлорметилирование проводилиmonoхлордиметиловым эфиром в присутствии ZnCl_2 в течение 6 час. при 60°. Содержание хлора в полимере составляло 22–23%, что соответствует приблизительно йодной CH_2Cl -группе на каждое бензольное кольцо. Замещение хлора на йод проводили в течение 10 час в смеси кипящего диоксана и