УДК 541.64:539.2:547.458.81

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИВИНИЛФТОРИДОМ

А. Муратов, Р. Юсупалиев, К. Х. Разиков, С. Г. Юльчибаева, Х. У. Усманов

Модификация свойств целлюлозных материалов прививкой к ним синтетических полимеров является одним из наиболее перспективных и реальных методов создания целлюлозных материалов, обладающих новыми свойствами [1—6].

Данная работа посвящена изучению некоторых термодинамических свойств и структуры ряда сополимеров целлюлозы с фтористым винилом (ВФ), полученных радиационно-химическим методом.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили хлопковые волокна, очищенные от спутников по стандартному способу, обработанные 18%-ным раствором едкого натра и инклюдированные диметилформамидом (ДМФА) по методике [7], и их привитые сополимеры с ВФ при содержании поливинилфторида (ПВФ) 3,7 — для исходной, 9,1 — для обработанной щелочью и 9,7% — для инклюдированной целлюлоз. Привитую сополимеризацию проводили газофазным методом, γ-лучами Co^{60}, при мощности излучения 70 *р / сек* [6].

Сорбцию паров воды и плотность полученных образцов измеряли по методике, описанной в [7].

Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе типа «Тесла» при прямом электронно-оптическом увеличении 8200. Препараты готовили снятием реплики с поверхности волокон, механического и ультразвукового диспергирования, а также гетерогенным гидролизом с 2,5 н. серной кислотой до так называемой предельной степени полимеризации.

Результаты и их обсуждение

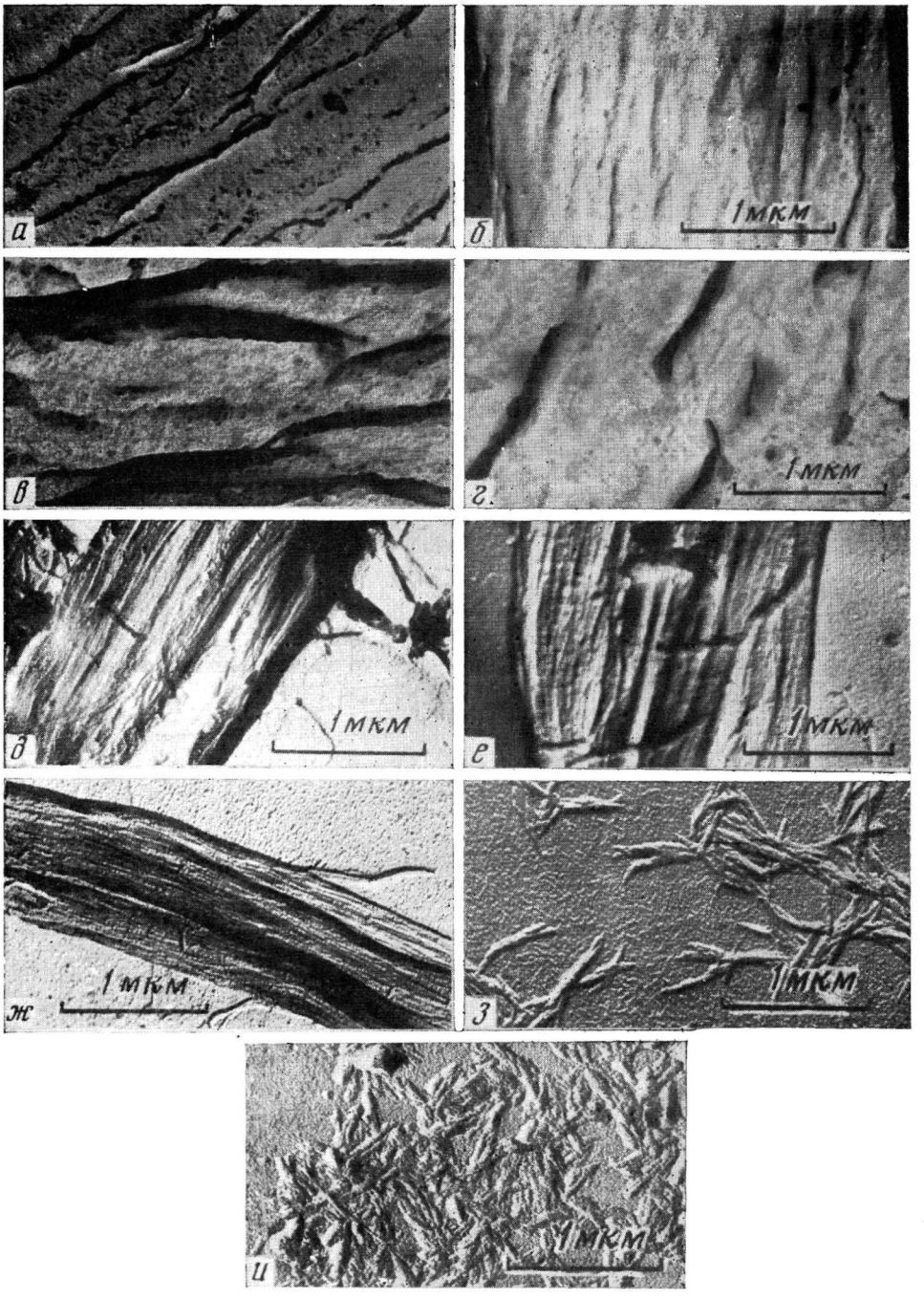
Из таблицы видно, что в результате щелочной обработки и инклюдации сорбция паров воды ХЦ увеличивается, а плотность уменьшается. Это значит, что надмолекулярная структура хлопковой целлюлозы заметно

Результаты по изучению сорбции паров воды различными препаратами целлюлозы

Образцы	Содержание привитого ПВФ, %	Сорбция паров воды при 50% относительной влажности	Плотность, *г/см³*
Исходная хлопковая целлюлоза (ХЦ)	—	6,3	1,5444
ХЦ, обработанная едким натром	—	8,2	1,5270
ХЦ, инклюдированная ДМФА	—	8,5	1,5204
Сополимеры с ПВФ	3,7	5,2	1,5373
То же	9,1	6,8	1,5256
То же	9,7	6,7	1,5166

разрыхляется. Причем, эффект разрыхления, как было показано ранее [7], носит внутрифибриллярный характер.

Интересные результаты получены при изучении сорбции паров воды и плотности модифицированных целлюлозных препаратов.



Электронно-микроскопические фотографии реплики поверхности (*а—г*); фрагментов фибриллярных участков (*д—ж*) и плотных участков микрофибрилл (гидролизованных препаратов) (*з, и*) исходной ХЦ (*а, д, з*); ХЦ, обработанной едким натром (*б, е*); то же после инклюдации (*в*); сополимера ХЦ с ПВФ (*г, ж*); то же после обработки едким натром (*и*)

Прививка гидрофобного ПВФ к целлюлозе значительно уменьшает ее сорбционную способность. Из таблицы видно, что после проведения прививки сорбция паров воды ХЦ уменьшается до 5,2%, а плотность до 1,5373 *г/см*³. Величины сорбции модифицированных препаратов целлюлозы, предварительно мерсеризованных и инклюдированных, несколько выше, чем модифицированной исходной целлюлозы. Это объясняется тем, что после обработки увеличивается доступность прививаемого реагента к целлюлозе, и поэтому полученные препараты отличаются сравнительно большим содержанием ПВФ. Чем больше степень прививки ПВФ, тем больше разрыхляются плотные участки, микрофибриллы и фибриллы целлюлозы. Уменьшение плотности наряду с этим фактом объясняется еще и тем, что прививаемый ПВФ имеет меньшую плотность (1,3810 *г/см*³), чем сама целлюлоза. Наблюдаемые закономерности в изменении физико-химических свойств целлюлозы хорошо подтверждаются результатами электронно-микроскопических исследований, которые показывают, что поверхность очищенного от примесей исходного хлопкового волокна имеет многочисленные складки, расположенные под некоторым острым углом по отношению к оси волокна (рисунок, *а*, см. вклейку к стр. 437).

Из представленной картины поверхности ХЦ также видно, что между складками обнаруживаются мелкие зернистые структуры, размеры которых порядка 100 Å и выше. После обработки едким натром складчатая поверхность ХЦ исчезает (рисунок, *б*).

Несколько отличная картина поверхности обнаруживается в результате инклюдации, в этом случае вновь появляются довольно большие складки на поверхности образца (рисунок, *в*). Это объясняется тем, что при щелочной обработке с последующей инклюдацией внутренняя фибриллярная структура целлюлозы сильно набухает, при этом возникают большие напряжения, приводящие к появлению наблюдаемых складок. После прививки ПВФ четкая зернистая структура ХЦ исчезает и наблюдается некоторое выравнивание поверхностного слоя волокна (рисунок, *г*).

В случае мерсеризованного препарата после процесса прививки выступы поверхности волокна еще больше укрупняются, наблюдается явный эффект набухания для сферических образований. Исследования показали, что обнаруживаемый эффект проявляется в большей степени для образца, который был подвергнут процессу инклюдации и прививке ПВФ.

Электронно-микроскопические исследования структур вторичной стенки образцов целлюлозы показали, что предварительная обработка и процесс прививки приводят к заметному изменению фибриллярной структуры целлюлозы (рисунок, *д—ж*).

Фибриллярные элементы вторичной стенки исходной ХЦ (рисунок, *д*) довольно плотно упакованы, отдельные микрофибриллы переплетаются с соседними.

При рассмотрении фрагмента вторичной стенки мерсеризованного препарата целлюлозы, ясно видно набухание микрофибрилл и увеличение толщины структурных элементов (рисунок, *е*), что подтверждает предположение о внутрифибриллярном разрыхлении целлюлозы. Эффект проявляется еще в большей степени после процесса инклюдации.

Процесс прививки ПВФ приводит к характерным видоизменениям фибриллярной структуры для каждого из указанных выше целлюлозных препаратов.

Из рисунка, *ж* видно, что прививка способствует взаимному упорядочению структурных элементов (микрофибрилл, фибрилл), почти отсутствует переплетенность в их расположении, как это было замечено до прививки. Одновременно происходит некоторое увеличение ширины микрофибрилл, примерно на 50 Å, что объясняется набуханием их за счет прививки ПВФ к целлюлозным цепям, вследствие чего нарушается их упаковка.

Процессы предварительной мерсеризации и инклюдации значительно разрыхляют микроструктуру фибриллярных элементов целлюлозы, что безусловно способствует прививке ПВФ.

Сказанное выше подтверждается результатами электронно-микроскопических наблюдений гидролизованных препаратов исследуемых образцов целлюлозы.

Если для исходной целлюлозы при гидролизе преимущественно наблюдаются ассоциаты асимметричных частиц (рисунок, *з*), то после прививки ПВФ на мерсеризованной целлюлозе ширина этих частиц значительно увеличивается, а длина их становится короче (рисунок, *и*). Более короткие частицы образуются для сополимера после процесса инклюдации. Следовательно, модифицированные микрофибриллы целлюлозы легко разрушаются на более мелкие отрезки. Отсюда можно заключить, что предварительное разрыхление микроструктуры фибриллярных элементов целлюлозы способствует участию в реакции сополимеризации макромолекул целлюлозы, расположенных в самых плотных ее участках.

Полученные данные по плотности, сорбции паров воды и электронно-микроскопические фотографии позволяют заключить, что процессы предварительной обработки приводят к разрыхлению плотных участков, и прививка ПВФ протекает более интенсивно и равномерно в заранее разрыхленных фибриллярных участках целлюлозы.

Выводы

1. Получены привитые сополимеры хлопковой целлюлозы с поливинилфторидом (ПВФ) методом радиационного инициирования γ-лучами Co^{60}. Показано, что для равномерного протекания реакции привитой сополимеризации необходимо проводить предварительную обработку хлопковой целлюлозы соединениями, способствующими ее набуханию.

2. Результатами измерения плотности, сорбции паров воды и электронно-микроскопических исследований установлены характерные изменения микроструктуры хлопковой целлюлозы как при обработке едким натром и инклюдации диметилформамидом, так и в процессе привитой сополимеризации ПВФ.

Ташкентский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
21 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Лившиц, А. А. Фролова, П. В. Козлов, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 572, 1992, 1964.
2. Х. У. Усманов, У. Азизов, J. Polymer Sci., C4, 579, 1964.
3. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, У. Азизов, Высокомолек. соед., 7, 1748, 1965.
4. У. Азизов, Диссертация, 1962.
5. R. J. Demint, J. C. Arthur, Text. Res. J., 32, 918, 1962.
6. А. А. Юльчибаев, Диссертация, 1968.
7. С. Г. Юльчибаева, Диссертация, 1966.