

**О СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА
В РЕЗУЛЬТАТЕ МОДИФИКАЦИИ ТЕТРАЭПОКСИПРОПИЛЬНЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ ДИАМИНОВ**

Г. А. Галькис, Э. И. Генис, С. И. Руткаускас

Проведенные нами исследования показали, что модификация хлопчатобумажной ткани N,N,N',N'-тетра-(β,γ -эпоксидпропил)гексаметилендиамином (ЭПГ) и N,N,N',N'-тетра-(β,γ -эпоксидпропил)метафенилендиамином (ЭПМФ) повышает несминаемость ткани. Учитывая ряд последних работ [1–3], показавших что физико-механические свойства модифицированных целлюлозных волокон определяются их тонкой надмолекулярной структурой, представляло интерес выяснение механизма структурных изменений после несминаемой обработки ткани эпоксидными соединениями, что до сих пор изучено недостаточно. С этой целью нами предприняты электронно-микроскопические и рентгенографические исследования ткани, модифицированной указанными выше эпоксидными соединениями.

Объекты и методика исследования

Образцы модифицированной хлопчатобумажной ткани получали по ранее описанной методике [4], но после промывки и сушки образцы каландрировали при температуре вала 140°, давлении 20 бар и скорости движения ткани 5 м/мин.

Поверхность образцов исследовали на электронном микроскопе ЭМ7 методом одноступенчатых полистирольных реплик, оттененных платиной под углом 30°. Продукты диспергирования готовили облучением полученной дисперсии ультразвуком частотой 35 кгц в течение 30 мин., оттеняли серебром под углом 20° и просматривали в электронном микроскопе. Толщину структурных элементов подсчитывали по методике [5]. Препараты для рентгенографического исследования прессовали (200 кГ/см²) в виде таблеток. Рентгенограммы получали на дифрактометре УРС-50 с СиK_α-излучением с никелевым фильтром.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования реплик с поверхности волокон на электронном микроскопе показали, что модификация волокна с помощью ЭПМФ приводит к существенному изменению поверхности (рис. 1, а). Видимо, ввиду трудности проникновения эпоксидного олигомера в глубь волокна, модификация ЭПМФ приводит к локализации процесса спшивки в поверхностных слоях. Однако при модификации с помощью ЭПГ (привес 13,8%), поверхность волокна остается неизменной (рис. 1, б). Неизменность поверхности модифицированного волокна может быть обусловлена проникновением олигомера в глубь волокна. При привесе ЭПГ на ткани 14,6% наблюдается некоторое отложение полимерного продукта на поверхности волокна (см. вклейку к стр. 493).

Известно, что увеличение поперечных размеров структурных элементов является одной из характерных особенностей процессов спшивки [1, 3]. При рассмотрении продуктов диспергирования в электронном микроскопе можно заметить, что как отбеленные, так и модифицированные волокна распадаются на сложные надмолекулярные образования. Толщина сложных надмолекулярных образований после модификации олигомером ЭПГ (привес 13,8%) в 3–3,5 раза больше, чем в отбеленном волокне (рис. 2). При другом привесе на ткани синтетического продукта толщина сложных надмолекулярных образований больше только в 2 раза, что подтверждается репликами с некоторым отложением олигомера на поверхности волокна. Толщина сложных надмолекулярных образований образцов, модифицированных ЭПМФ, не меняется.

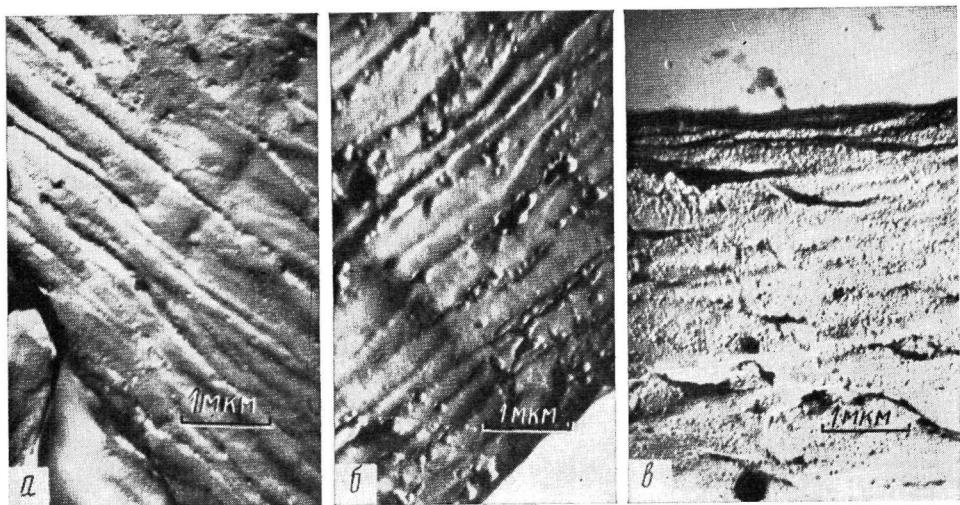


Рис. 1. Электронные микрофотографии реплик с поверхности целлюлозного волокна исходного (а), модифицированного ЭПГ (б) и ЭПМФ (в)

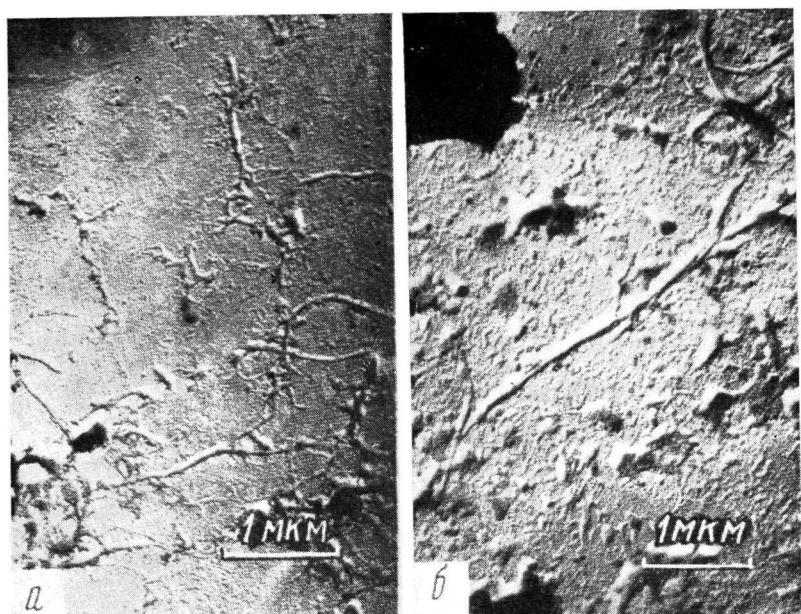


Рис. 2. Электронные микрофотографии сложных надмолекулярных образований целлюлозного волокна исходного (а) и модифицированного ЭПГ (б)

Результаты исследования продуктов диспергирования и реплик с поверхности волокон подтверждают представление об образовании поперечных химических связей в модифицированном волокне. Причем поперечные химические связи возникают в большей степени при модификации ЭПГ, чем — ЭПМФ. В связи с образованием поперечных химических связей в целлюлозном волокне, модификация указанными олигомерными продуктами приводит к повышению несминаемости (таблица).

Физико-механические свойства модифицированной ткани

№ Опыт	Модифи- катор	Привес, %	Углы раскрытия (основа + уток), град		Разрывная прочность (основа + + уток), кг	Удлинение (основа + + уток), мм	Индекс упорядо- ченности
			в сухом состоянии	в мокром состоянии			
1	ЭПГ	13,8	165	218	30,4	12	0,590
2	»	14,6	193	212	29,6	10	0,577
3	ЭПМФ	3,9	115	169	35,1	17	0,700
4	»	5,5	120	177	30,2	13	0,692
5	Контрольное		87	137	43,5	18	0,684

Приложение. Углы раскрытия определяли по ГОСТу 9782-61, разрывную прочность и удлинение — по ГОСТу 3810-47.

Рентгенографические исследования препаратов целлюлозы, модифицированной ЭПГ и ЭПМФ, показывают, что индекс упорядоченности, рассчитанный по формуле Анти-Вуоринена [6], ниже контрольного при модификации ЭПГ (таблица, опыты 1,2). При сравнении индексов упорядоченности ткани, модифицированной ЭПМФ, с исходной видно, что при данных привесах модификация не затрагивает упорядоченных участков целлюлозы (таблица, опыты 3, 4).

Таким образом рентгенографические данные соответствуют электронно-микроскопическим исследованиям.

Каунасский политехнический
институт

Поступила в редакцию
10 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Д. М. Садыкова, В. А. Берестнев, Текст. пром-сть, 1970, № 10, 67.
- Г. В. Никонович, Т. Сайдалиев, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А10, 960, 1968.
- Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А13, 485, 1971.
- Г. А. Галькис, С. И. Руткаускас, Научные труды ВУЗов ЛитССР, Химия и химич. технология, 14, 259, 1972.
- Х. У. Усманов, Г. В. Никонович, Электронная микроскопия целлюлозы, Изд-во АН УзбССР, 1962, стр. 22.
- O. Ant-Wuorinen, A. Visapara, Paperi ja Puu, 27, 311, 1965.