

УДК 541.64:547.321

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИВИТЫХ
СОПОЛИМЕРОВ НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА С ВИНИЛФТОРИДОМ**

***Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Валиев А.,
Сайдалиев Т., Муратов А.***

Описывается синтез привитых сополимеров натурального шелка с винилфторидом из паровой фазы и исследование свойств полученных привитых сополимеров. Привитые сополимеры синтезировались радиационно-химическим способом из паровой фазы при дозе облучения 0,5–4,5 Мрад, мощности 13, 70, 90, 140 Р/сек. Изучены химическая стойкость, водомаслоотталкивающие, механические свойства. Методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии обнаружены различия в тонкой структуре исходного и привитого образцов натурального шелка.

Натуральный шелк наряду с такими цennыми качествами, как красивый внешний вид, приятный матовый блеск, значительная водопроницаемость и хорошая окрашиваемость красителями различных классов, достаточная прочность и эластичность и т. д., характеризуется недостаточной стойкостью к действию УФ-излучения, воды, химических реагентов и микроорганизмов; отсутствует также очень важное с технической точки зрения свойство — маслоотталкивание.

Для придания указанных свойств натуральному шелку целесообразно получение привитых сополимеров на его основе с винилфторидом (ВФ). Использование для этой цели газообразного ВФ создает предпосылки для осуществления радиационной газофазной прививки, наиболее приемлемой с точки зрения предотвращения гомополимеризации, получения достаточно равномерного по составу привитого полимера.

В связи с этим целью работы являлось получение привитых сополимеров натурального шелка с винилфторидом радиационно-химическим методом из паровой фазы для придания натуральному шелку светостойкости, маслоотталкивающих свойств, повышения химической стойкости. Кроме того, в работе проведено также изучение структуры и некоторых физико-химических свойств привитых сополимеров.

Для модификации натурального шелка ранее рядом авторов были получены его привитые сополимеры с некоторыми виниловыми мономерами [1–8]. Однако в этих работах отсутствуют подробные данные о свойствах полученных привитых сополимеров. Кроме того, в связи с тем, что привитые сополимеры синтезировали из жидкой фазы, наблюдалось образование значительного количества гомополимеров, что приводило к жесткости и хрупкости полученных привитых сополимеров, а также требовало большого расхода мономера.

Натуральный шелк использовали в виде полотен. Для удаления замасливателя натуральный шелк экстрагировали в аппарате Сокслета в течение 6 час. этиловым спиртом и серным эфиrom. ВФ, синтезированный по методике [9], характеризовался высокой степенью чистоты [10].

Радиационно-химическую прививку проводили из паровой фазы по ранее описанной методике [11–14]. Опыты проводили при 28° и давлении 26 ат. Величины

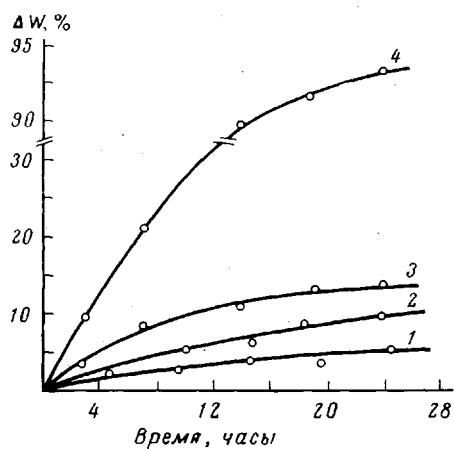


Рис. 1

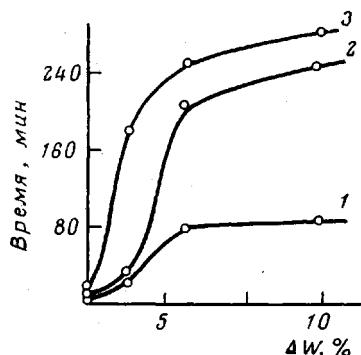


Рис. 2

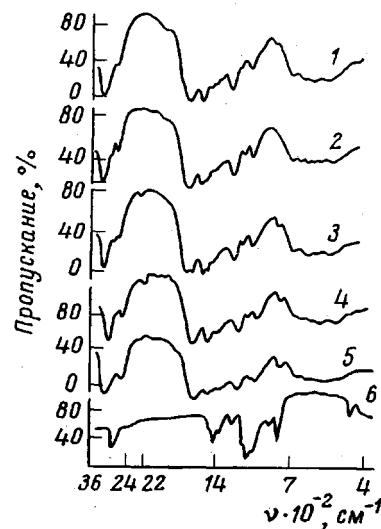


Рис. 4

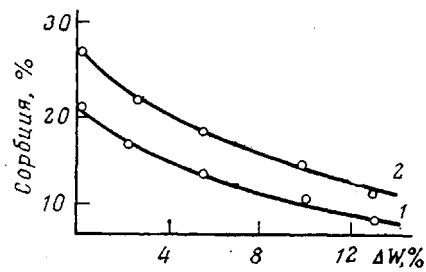


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость привеса исходных образцов натурального шелка в процессе привитой сополимеризации ВФ при мощности дозы 90 Р/сек от времени облучения в вакууме (1) в присутствии насыщенных паров метанола (2), этанола (3) и воды (4)

Рис. 2. Зависимость времени растворения привитого сополимера натурального шелка с ВФ и в концентрированных растворах соляной (1), серной (2) и фосфорной кислот (3) от содержания привитого ПВФ

Рис. 3. Зависимость водо- (1) и маслоотталкивающих свойств (2) привитых сополимеров натурального шелка от содержания ПВФ

Рис. 4. ИК-спектры привитых сополимеров натурального шелка с ПВФ:

1 — исходный натуральный шелк; 2, 4 — привитые сополимеры с привесом 6.3 (2); 14.1 (3) и 21% ПВФ (4); 5 — механическая смесь шелка с ПВФ (79:21); 6 — ПВФ

мощности составляли 13, 70, 90 и 140 Р/сек, а дозы колебались в пределах 0,5—4,5 Мрад.

Оценку химической стойкости привитых сополимеров проводили действием концентрированных растворов минеральных кислот, щелочей [15, 16]. Механические свойства привитых сополимеров определяли при относительной влажности 65% на динамометре РТ-250М по ГОСТ 6611-69 [17]. Масло- и водоотталкивающие свойства определяли капельно-весовым методом [15, 18].

ИК-спектры образцов снимали на автоматическом двухлучевом спектрофотометре UR-10 с призмой NaCl, KBr LiF в области 400—4000 см⁻¹. Образцы готовили прессованием с бромистым калием (5 мг полимера на 500 мг бромистого калия).

Механическую смесь получали следующим образом: брали исходные полимеры (не привитые), измельчали на шаровой мельнице, затем перемешивали в агатовой ступке при соотношении 79% натурального шелка: 21% ПВФ с плавленым KBr, как в случае привитых сополимеров.

Рентгенограммы снимали на рентгеновской установке УРС-50 ИМ. Образцы для исследования готовили следующим образом: мелко нарезанные волокна пропускали через сито, после этого получали таблетки в специальной пресс-форме под давлением 5 т/см². Для исследования использовали монокроматизированное рентгеновское CuK_α-излучение. На основании полученных рентгенограмм рассчитывали степень упорядоченности C_y исследуемых образцов по формуле:

$$C_y = \frac{I_{002} - I}{I_{002}} \cdot 100 \quad [19, 20],$$

I_{002} — интенсивность рассеяния рентгеновых лучей от плоскости 002, характеризующий высокоупорядоченные участки натурального шелка; I — интенсивность рассеяния рентгеновых лучей от менее упорядоченных областей.

Микроскопические исследования проводили на микроскопе МБИ-6 при 200-кратном увеличении, а электронно-микроскопические наблюдения на приборе «Tesla» BS-242 Е при прямом электрооптическом увеличении порядка 10 000. Препарирование образцов для электронно-микроскопических исследований проводили методами механического диспергирования и гидролиза 2,5 н. H₂SO₄.

Реакции привитой сополимеризации природных полимеров, в частности натурального шелка с виниловыми мономерами в отсутствие полярных жидкостей, идут с незначительным выходом [2, 4]. То же самое наблюдалось нами и в случае прививки винилфторида. В условиях наших экспериментов максимальный привес составлял 3,2% от веса натурального шелка.

Экспериментальные данные показали, что такой привес еще недостаточен для улучшения химической стойкости, свето- и термостойкости натурального шелка. Физико-химические свойства этих привитых сополимеров также мало отличаются от свойств исходного натурального шелка. Для достижения более высоких привесов прививку проводили в присутствии воды, метилового и этилового спиртов, вызывающих набухание образцов натурального шелка. В присутствии этих жидкостей привес был намного больше, чем в их отсутствие (рис. 1). Например, в присутствии воды привес доходит до 97,1%, а в присутствии этилового спирта — до 10,8%. Резкое увеличение скорости прививки ВФ в присутствии воды, очевидно, связано с хорошей набухаемостью исходных образцов натурального шелка и связанным с этим ускорением диффузии молекул мономера к макрорадикалам полимера.

При сравнительном изучении химической стойкости полученных привитых сополимеров было установлено, что концентрированные соляная, серная и фосфорная кислоты вызывают быстрое разрушение исходного шелка в течение 3—4 мин., а привитой сополимер, содержащий 10,8% привитого ПВФ, растворяется в соляной кислоте за 92, в серной за 256, а в фосфорной за 282 мин. (рис. 2). Наблюданное увеличение устойчивости привитых сополимеров к действию концентрированных кислот объясняется экранированием пептидных связей привитыми цепями ПВФ, характеризующегося высокой устойчивостью к действию агрессивных химических реагентов.

Изучение механических свойств привитых сополимеров шелка с ВФ показало, что прививка ВФ намного повышает прочность исходных образцов шелка. Например, исходная, необлученная ткань разрывается при нагрузке 21 кГ и удлинении 10 мм, в то время как образец привитого сополимера с привесом 97,1% разрывается при нагрузке 24 кГ при удлинении 5,5 мм.

Установлено, что образцы привитых сополимеров натурального шелка более устойчивы к УФ-лучам, при этом с увеличением привеса устойчивость таких образцов повышается. Это однозначно указывает на предохранительную роль привитых боковых цепочек ПВФ путем экранирования пептидной связи в макромолекуле шелка от действия световой энергии.

Водо- и маслостойкие свойства привитых сополимеров намного выше, чем у исходного образца, причем они также зависят от состава привитого сополимера.

Как видно из рис. 3, исходный образец удерживает 20,0% воды и 26,1% масла, в то время как привитые сополимеры, содержащие 13,2% ПВФ от веса шелка, удерживают 9,1% воды и 9,9% масла.

Опыты, проведенные по определению поглощаемости воды и масла привитым полимером, показали, что капли этих жидкостей впитываются им соответственно в 150 и 35 раз медленнее, чем исходными образцами шелка.

Сопоставление ИК-спектров исходных образцов шелка привитых сополимеров с различным содержанием ПВФ и их механических смесей позволило определить в области деформационных и валентных колебаний амидных групп изменения в спектрах, по которым можно было бы судить об образовании химической связи между цепями исходного и прививаемого полимеров (рис. 4). Показано, что по мере увеличения ПВФ в привитом сополимере характер полосы поглощения амидных групп изменяется из-за разрыва межмолекулярных водородных связей между данными фрагментами. Это проявляется в изменении характера полос поглощения в области 1200–1300 см^{-1} , которая относится к деформационным колебаниям полосы Амид III — NH—CO и включает в себя в основном валентные колебания C—N- и —C—O-связей, которые в ИК-спектре натурального шелка проявляются в форме широкой полосы в области 1200–1300 см^{-1} . Эта полоса в случае привитого сополимера расщепляется на отдельные полосы.

Различия в ИК-спектрах натурального шелка и привитого сополимера наблюдаются также в области 1500–1600 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям Амид II. Изменения наблюдаются и в области 1600–1700 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям Амид I, где в отличие от спектра шелка происходит расщепление полос поглощения в области 1640–1670, 1690, 1705 см^{-1} . Изменения в ИК-спектре привитого сополимера наблюдаются не только в области деформационного колебания —NH—CO—, но и валентных колебаний —NH—CO-групп. В результате разрыва межмолекулярных водородных связей между —NH—CO-групп-

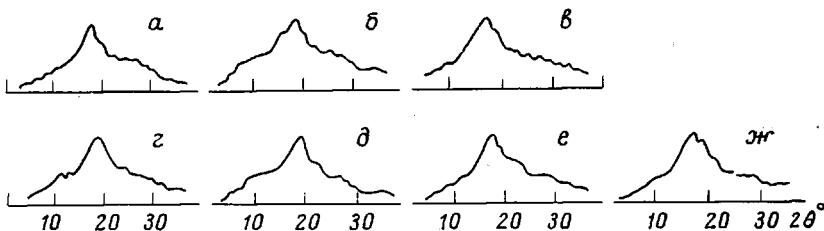


Рис. 5. Дифрактограммы исходного (a) и облученного образцов натурального шелка (б), а также привитых сополимеров с ВФ с привесом 6,7 (в); 13,1 (г), 20,3 (д), 28,4 (е) и 30,1% ПВФ (ж)

пами изменяются ИК-спектры и в области 3200–3500 см^{-1} . Кроме того, по мере увеличения содержания ПВФ в привитом сополимере очень отчетливо появляется полоса 835 см^{-1} , отсутствующая в исходном шелке. Эта полоса поглощения относится к маятниковым деформационным колебаниям CH₂-группы ПВФ, и ее оптическая плотность прямо пропорциональна содержанию ПВФ, поэтому данная полоса может быть использована в качестве аналитической для количественного спектрального анализа привитых сополимеров шелка с ПВФ.

В привитых сополимерах наряду с полосой 835 см^{-1} появляется также и другая новая полоса 2960 см^{-1} , характерная для асимметрического валентного колебания CH₂-группы, интенсивность которой увеличивается с возрастанием содержания ПВФ.

По данным ИК-спектров трудно оценить изменение интенсивности валентного колебания связи C—F из-за перекрывания ее деформационной полосы шелка Амид III.

При сравнении ИК-спектров механической смеси со спектрами привитых сополимеров четко видно различие характеристических частот в области 500—700, 1000—1130, 1200—1340, 1500—1600, 1600—1720 см^{-1} , так как в спектре привитого сополимера эти полосы очень хорошо расщепляются, в то время как в спектре механической смеси эта область поглощения выражена весьма нечетко, что является следствием химической неоднородности механической смеси. Образование же химического соединения между компонентами резко сказывается на виде ИК-спектра.

Рентгенографическим методом установлено повышение C_y шелка с увеличением привеса, что следует также из увеличения площади полосы NH-групп.

В случае облученного образца шелка наблюдается снижение его степени упорядоченности, о чем свидетельствует уменьшение площади поглощения водородной связи NH-групп. Это объясняется дезориентирующими действиями γ -лучей на образцы натурального шелка.

Увеличение C_y и площади поглощения NH-групп S можно объяснить тем, что в результате прививки ВФ происходит заполнение имеющихся микропор, т. е. «заливание» структурных дефектов волокон, что приводит к упорядочению структурных элементов волокна (таблица, рис. 5).

Исследования с помощью световой микроскопии показывают, что прививка ВФ к шелку приводит к изменению формы и некоторому увеличению диаметра поперечного сечения волокна, уменьшению набухаемости в 20%-ной H_2SO_4 .

Тонкая структура исследуемых образцов была подвергнута детальному изучению с помощью электронного микроскопа.

На рис. 6, а, б приведены электронные микрофотографии фрагментов фибриллярной структуры исходного и привитого волокон. При механическом и последующем ультразвуковом диспергировании волокна шелка обычно расщепляются на небольшие фрагменты, состоящие из довольно плотноупакованных фибриллярных элементов (рис. 6, а). При диспергировании волокон, облученных в вакууме в условиях синтеза привитых сополимеров, появляются фрагменты с меньшей фибриллярностью и частичным разупорядочением фибриллярной структуры, у привитых же сополимеров обнаружены довольно широкие фрагменты с плотной упаковкой структурных элементов (рис. 6, б).

Зависимость некоторых характеристик привитых сополимеров натурального шелка от содержания ПВФ

| Привес ПВФ, % | C_y | $S, \text{см}^2$ | |
|------------------------|-------|------------------|--|
| Исходный образец шелка | 51 | 25 | |
| То же, после облучения | 47 | 21 | |
| 6,7 | 53 | 23 | |
| 13,1 | 53 | 25 | |
| 20,3 | 54 | 24 | |
| 28,4 | 55 | 26 | |
| 30,1 | 58 | 28 | |

Следует отметить, что такие образования не наблюдаются у диспергированных исходного и облученного образцов. Появление последних можно объяснить тем, что, по-видимому, привитые цепочки находятся в свернутом состоянии. С увеличением содержания ПВФ до 21% количество этих образований увеличивается, покрывая равномерно всю поверхность вторичной стенки (рис. 6, б).

Некоторые особенности структуры нами были установлены при изучении гидролизованных препаратов исходного и модифицированного образцов натурального шелка. Так, исходя из результатов электронно-микроскопических исследований гидролизованных препаратов, можно заключить, что для исходного волокна характерно появление очень коротких частиц, внешние напоминающих глобулы и их агрегаты (рис. 6, в). После прививки они заметно укрупняются, и степень их взаимной агрегации несколько уменьшается, что вероятно вызвано гидрофобностью привитого

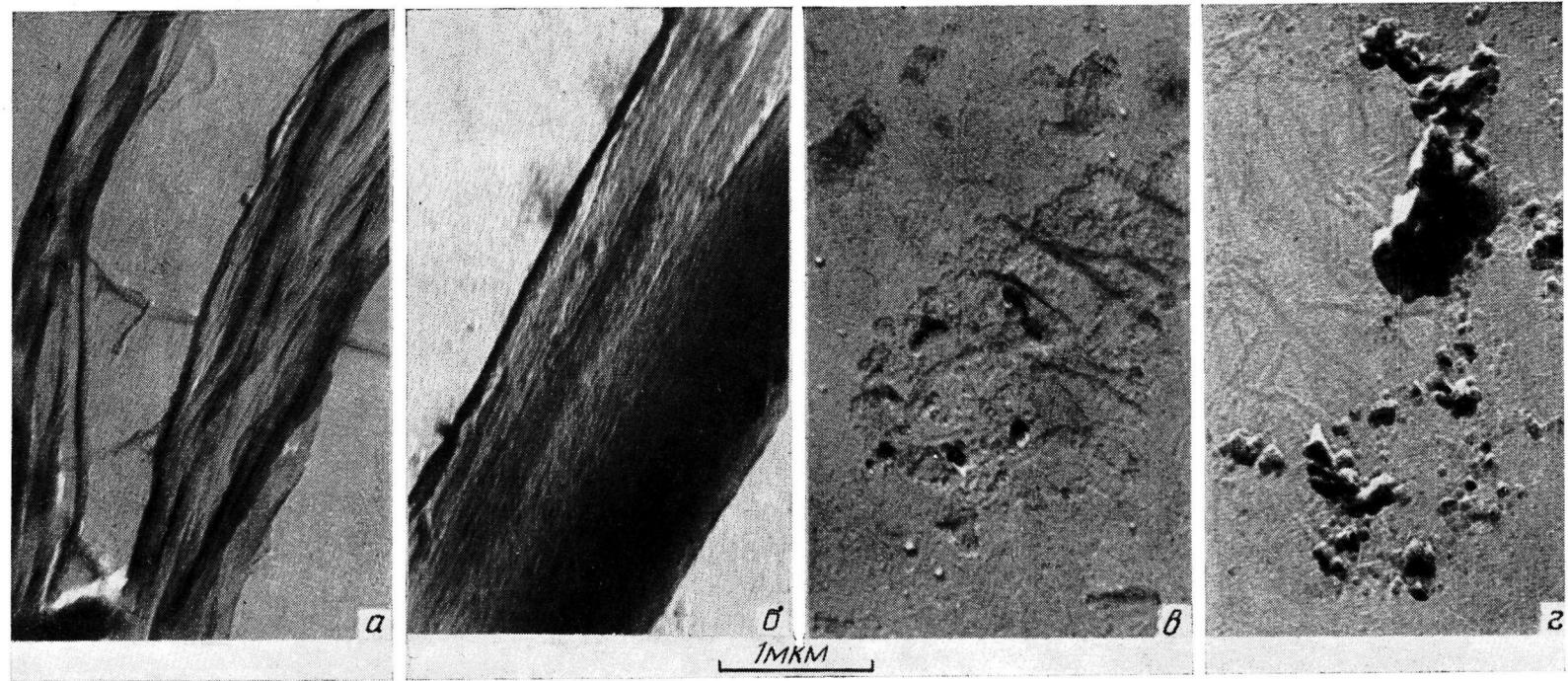


Рис. 6. Электронные микрофотографии фрагментов вторичной стенки (а, б) и гидролизованных препаратов (с, д) исходного (а, с) и привитого сополимера шелка с ВФ, содержащего 21% ПВФ (б, д)

ПВФ (рис. 6, г). Следует указать, что наряду с названными частицами образуется некоторое количество анизодиаметрических частиц, очень напоминающих продукты гидролиза целлюлозных препаратов. Следовательно, можно полагать, что картина, полученная для модифицированного шелка, обусловлена его высокой устойчивостью к действию кислот.

Таким образом, из результатов микроскопических и электронно-микроскопических исследований можно заключить, что в результате прививки винилфторида к натуральному шелку происходят изменения как в характере упаковки структурных элементов, так и в химической природе исходных образцов натурального шелка.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
3 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Азимов, Н. В. Кордуб, С. И. Слепакова, Х. У. Усманов, Труды 2-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, 1960, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 490.
2. С. А. Азимов, Х. У. Усманов, П. В. Кордуб, С. И. Слепакова, Высокомолек. соед., 2, 1459, 1960.
3. У. А. Арифов, Г. А. Клейн, А. Н. Филиппов, Н. Ю. Амиролова, Г. А. Адилходжаева, Г. С. Окунь, Л. Х. Осипова, Изв. АН УзССР, серия физ.-мат. наук, 1960, № 4.
4. Эномото Муцу, Танака Акико, РЖХим, 1964, 17C641.
5. А. Шапиро, Химия и технол. полимеров, 1958, № 3, 11.
6. Эномото Муцу, Судзуки Насо, РЖХим, 1964, 23C698.
7. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова, Высокомолек. соед. 4, 1631, 1962.
8. Р. Юнусов, Л. Ю. Юнусов, Б. И. Айходжаев, Узб. химич. ж., 1970, № 5, 91.
9. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Г. С. Дорджин, А. А. Патенко, М. К. Асамов, Х. Юлдашева, А. Валиев, Аналитическая химия редких и рассеянных элементов, Ташкент, 1967, стр. 117.
10. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Г. С. Дорджин, Ж. прикл. химии, 41, 218, 1968.
11. Х. У. Усманов, У. А. Азизов, М. У. Садыков, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 153.
12. А. В. Власов, Н. В. Михайлов, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, Радиационная химия полимеров. «Наука», 1966, стр. 139.
13. Kh. U. Usmanov, A. A. Yulchibayev, M. K. Asamov, A. Valiev, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1459, 1971.
14. Х. У. Усманов, С. Г. Юльчибаева, А. Валиев, А. А. Юльчибаев, Buletinului Institutului Politehnic Tomul — XVI (XX), fasc 1—2, Sectia II, Chimie Industriala, 1970, p. 279.
15. А. П. Григорьев, Практикум по технологии полимеризационных пластических масс, «Высшая школа», 1964, стр. 248.
16. Ф. И. Садов, М. В. Корчагин, А. И. Матецкий, Химическая технология волокнистых материалов, «Легкая индустрия», 1968, стр. 111.
17. И. А. Дмитриева, Л. О. Михайловой, Физико-механические испытания химических волокон, «Высшая школа», 1970.
18. В. Тауи, М. Имаи, Ю. Кадона, Химия и технол. полимеров, 1964, № 10, 77.
19. R. O. Connor, E. Dupre, E. Mecall, Text. Res. J., 28, 332, 1958.
20. L. Segal, I. Crecly, A. Martin, C. Conrad, Text. Res. J., 29, 786, 1959.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF GRAFT COPOLYMERS OF NATURAL SILK WITH VINYL FLUORIDE

*Usmanov Kh. U., Yul'chibayev A. A., Valiev A.,
Saidaliev T., Muratov A.*

Summary

The graft copolymers of natural silk with vinyl fluoride have been synthesized from the vapor phase by the radiation-chemical method with the radiation dose 0.5-4.5 Mrad at the irradiation rate 13, 70, 90, 140 r/sec. Their properties (chemical stability, water- and oil-repelling and mechanical properties) have been investigated. The x-ray diffraction analysis, IR-spectroscopy and electron microscopy have revealed some differences in the fine structure of starting and grafted natural silk samples.
