

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1982

УДК 541.64:547.458.81

### НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХЛОПКОВОГО И ГИДРАТЦЕЛЛЮЗНОГО ВОЛОКОН С НЕКОТОРЫМИ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

*Юльчибаева С. Г., Муратов А., Юльчибаев А. А.,  
Усманов С. Н.*

В работе представлены результаты изучения надмолекулярной структуры привитых сополимеров хлопкового и вискозного гидратцеллюзного волокон с некоторыми фторсодержащими полимерами. Изучением ИК-спектроскопических данных обнаружено, что во фторсодержащих сополимерах целлюлозных волокон происходит уменьшение областей полос поглощения связанных гидроксильных групп, деформационных колебаний воды (адсорбированных на целлюлозе) и появление новых характерных полос поглощения для фторсодержащих полимеров. Оптическими и электронно-микроскопическими наблюдениями выявлен ряд особенностей надмолекулярной структуры привитых фторсодержащих сополимеров целлюлозных волокон.

С непрерывным расширением областей применения целлюлозы и ее производных повышаются требования и к устойчивости материалов на их основе к различным факторам, действующим на них в процессе эксплуатации. В этой связи получение привитых сополимеров целлюлозы со фторсодержащими полимерами, обладающими специфическими свойствами, открывают широкие возможности модификации свойств этого очень важного природного полимера. Известно много работ, в которых описан ряд фторсодержащих сополимеров целлюлозы и ее производных, обладающих специфическими свойствами [1–9].

Привитая полимеризация фторполимеров с целлюлозой, наряду с признаком специфических свойств, приводит к заметным изменениям ее надмолекулярной структуры.

Модифицированные образцы синтезировали методом химического инициирования. В качестве инициирующего агента использовали водный раствор соли церий-аммонийнитрат. Содержание привитого полимера определяли анализом на фтор методом Шенигера [10].

Перед модификацией хлопковое волокно сорта «Экспресс-1» было очищено от сопутствующих веществ кипячением с 2%-ным раствором едкого натра в течение 2 ч и экстрагированием этиловым спиртом в течение 14 ч на аппарате Сокслетта, а гидратцеллюзное волокно № 90 очищали экстрагированием этиловым спиртом в течение 6 ч.

В качестве фторсодержащих мономеров использовали винилиденфторид (ВДФ) и тетрафторэтилен (ТФЭ).

ВДФ синтезировали пиролитическим дегидрохлорированием 1-хлор-2,2-дифторэтана (фреон-142) по методике работы [11].

ТФЭ синтезировали дубромированием 1,2-дигидротетрафторэтана (фреон-114Б2) под действием цинковой пыли в кипящем изопропиловом спирте [12]. Чистоту всех мономеров оценивали с помощью хроматографа «Вырхром А-1». Содержание примесей в них не превышало  $10^{-4}$  вес. %.

Исследовали хлопковые волокна с содержанием ПТФЭ в количестве 5,0; 10,6; 17,0 и 22,1% и вискозные гидратцеллюлозные волокна, содержащие 0,4; 1,0 и 3,3% ПВДФ.

ИК-спектры снимали на приборе UR-10. Для снятия спектров готовили таблетки из смеси, состоящей из 1,3 мг образца и 200 мг КВг. С помощью оптического микроскопа МБИ-6 изучали набухаемость полученных привитых полимеров в воде, 10%-ном растворе едкого натра и 7,5%-ном растворе четвертичного аммониевого основания (I), при комнатной температуре в течение 5 мин. Электронно-микроскопические исследования проводили на приборе УЭМВ-100К и «Tesla BC-242E». Основными методами препарирования для электронно-микроскопических исследований служили двухступенчатый способ получения полистиролуглеродных реплик с поверхности образцов, механическое и гидролитическое диспергирование [13].

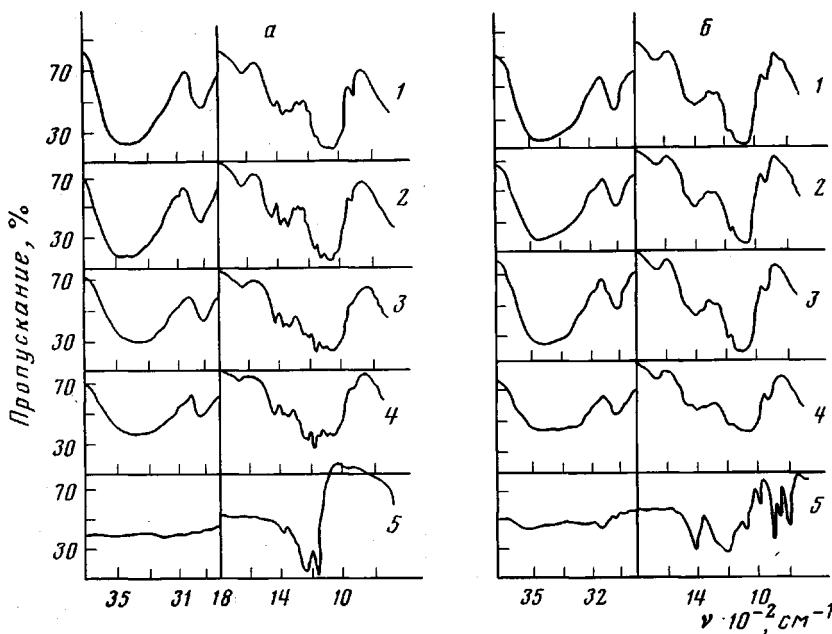


Рис. 1. ИК-спектры привитых сополимеров хлопкового волокна с ПТФЭ (а) и гидратцеллюлозного волокна с ПВДФ (б). а: 1 – исходное хлопковое волокно; 2–4 – привитые сополимеры, содержащие 5,0 (2); 10,6 (3) и 22,1% ПТФЭ (4); 5 – ПТФЭ; б: 1 – исходное гидратцеллюлозное волокно; 2–4 – привитые сополимеры, содержащие 0,4 (2); 1,0 (3) и 3,3% ПВДФ (4); 5 – ПВДФ

Данные ИК-спектроскопии позволили определить изменения, которым подвергается исходная целлюлоза в результате прививки. На спектрах привитых сополимеров хлопковой целлюлозы с ПТФЭ (рис. 1, а) видно, что с увеличением содержания прививаемого полимера уменьшается интенсивность полосы поглощения в области  $3200\text{--}3550\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания гидроксильных групп, связанных водородными связями), что связано с нарушением структуры исходной целлюлозы в результате появления между структурными элементами и отдельными макромолекулами цепей фторполимеров. Происходит также уменьшение полосы поглощения с частотой  $1645\text{ см}^{-1}$ , соответствующей симметричным деформационным колебаниям молекул воды, адсорбированных на целлюлозе. Интенсивность полосы поглощения с частотой  $900\text{ см}^{-1}$  (мятниковые колебания групп  $\text{CH}_2$ ) уменьшается с увеличением содержания прививаемого полимера. В привитых сополимерах также обнаружено смещение области поглощения  $1000\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям групп  $\text{C}\text{--F}$ , в сторону высоких частот. Наблюдали увеличение интенсивности полос поглощения  $1185\text{ см}^{-1}$ , характеризующих асимметрические деформационные колебания групп  $\text{C}\text{--F}$ .

В гидратцеллюлозном волокне, модифицированном ПВДФ (рис. 1, б), наблюдали также уменьшение интенсивности полос поглощения в области  $3200\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ . При увеличении содержания привитого полимера от 0,4 до 3,3% происходит смещение полосы поглощения  $980\text{--}1180\text{ см}^{-1}$  в область высоких частот. Для всех изученных образцов была измерена площадь полос поглощения гидроксильных групп. Для проведения измерения для каждой частоты в области  $3000\text{ см}^{-1}$  и выше записывали соответствующую интенсивность  $I$  и находили наивысшую точку интенсивности поглощения для частоты  $1900\text{ см}^{-1} I_0$ .

Из этих данных вычисляли отношение  $\lg(I_0/I)$ , по которому затем строили кривые изменения количества гидроксильных групп, далее планиметром определяли площадь, соответствующую данной полосе поглощения  $S_{\text{ОН}}$ . Найдено, что с повышением содержания привитого полимера

Таблица 1

Влияние состава привитых сополимеров на величину  $S_{\text{OH}}$ 

Привитые сополимеры	Содержание привитого полимера, %	$S_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$
Исходное хлопковое волокно (ХВ) ХВ + ПТФЭ	—	75
	5,0	65
	10,6	63
	17,0	58
	22,1	44
Исходное гидратцеллюлозное волокно (ГВ) ГВ + ПВДФ	—	94
	0,4	86
	1,0	78
	3,3	43

Таблица 2

## Влияние содержания привитого полимера на набухаемость привитых сополимеров целлюлозы в некоторых жидкких средах

Привитые сополимеры	Содержание привитого полимера, %	Диаметр волокна, мкм	Диаметр волокна (мкм) после обработки			Степень набухания (%) после обработки		
			$\text{H}_2\text{O}$	10%-ным $\text{NaOH}$	7,5%-ным I	$\text{H}_2\text{O}$	10%-ным $\text{NaOH}$	7,5%-ным I
Исходное ХВ ХВ – ПТФЭ	—	21,0	29,0	33,9	29,0	37,4	60,6	37,4
	5,0	21,4	23,6	24,0	23,1	10,3	12,1	7,9
	10,6	22,4	23,6	23,4	23,1	5,3	4,4	3,2
	17,0	23,1	23,7	23,7	23,7	2,6	2,6	2,6
	22,1	23,7	24,1	24,4	24,0	1,7	2,5	1,2
Исходное ГВ ГВ + ПВДФ	—	15,2	18,4	41,2	22,4	21,0	171,0	47,0
	0,4	15,2	17,9	35,9	22,4	17,6	135,0	47,0
	1,0	15,5	17,7	35,6	21,1	14,2	129,0	38,0
	3,3	15,8	17,2	32,0	18,5	8,8	102,0	17,0

площадь, соответствующая полосе поглощения гидроксильных групп, уменьшается. Так, если для исходного хлопкового волокна значение  $S_{\text{OH}}$  составляет  $75 \text{ см}^{-1}$ , то при содержании привитого полимера 22,1% эта величина уменьшается до  $44 \text{ см}^{-1}$ , что хорошо видно из табл. 1. Для исходного гидратцеллюлозного волокна площадь связанных гидроксильных групп равна  $94 \text{ см}^{-1}$ , а после прививки 3,3% ПВДФ она уменьшается до  $43 \text{ см}^{-1}$ . Эти изменения, по-видимому, связаны прежде всего с образованием привитых цепочек (групп C–F) в макромолекулах целлюлозных волокон.

Структурные изменения хлопкового и гидратцеллюлозного волокон, обусловленные прививкой, прежде всего отражаются на форме волокон и их размерах, а также на их свойствах. Из литературных данных известно [14–17], что модифицированные целлюлозные волокна проявляют устойчивость к действию различных органических растворителей. Нами методом световой микроскопии изучено влияние набухания модифицированных хлопковых и гидратцеллюлозных волокон в воде, в 10%-ном растворе щелочи и 7,5%-ном растворе I на их структуру. Исходное хлопковое волокно сильно набухает во всех взятых жидкостях, наблюдали даже частичное его растворение. Исходное хлопковое волокно при обработке водой набухает на 37,4%. После прививки 5,0%-ного ПТФЭ степень набухания хлопкового волокна уменьшается, при содержании 21,1%-ного привитого ПТФЭ степень набухания падает (табл. 2). Такую же картину наблюдали и в случае набухания в щелочи и I. По-видимому, уменьшение набухаемости связано с уменьшением количества доступных пор хлопковой целлюлозы к действию химических реагентов, а также с появлением у образца гидрофобности. В случае гидратцеллю-

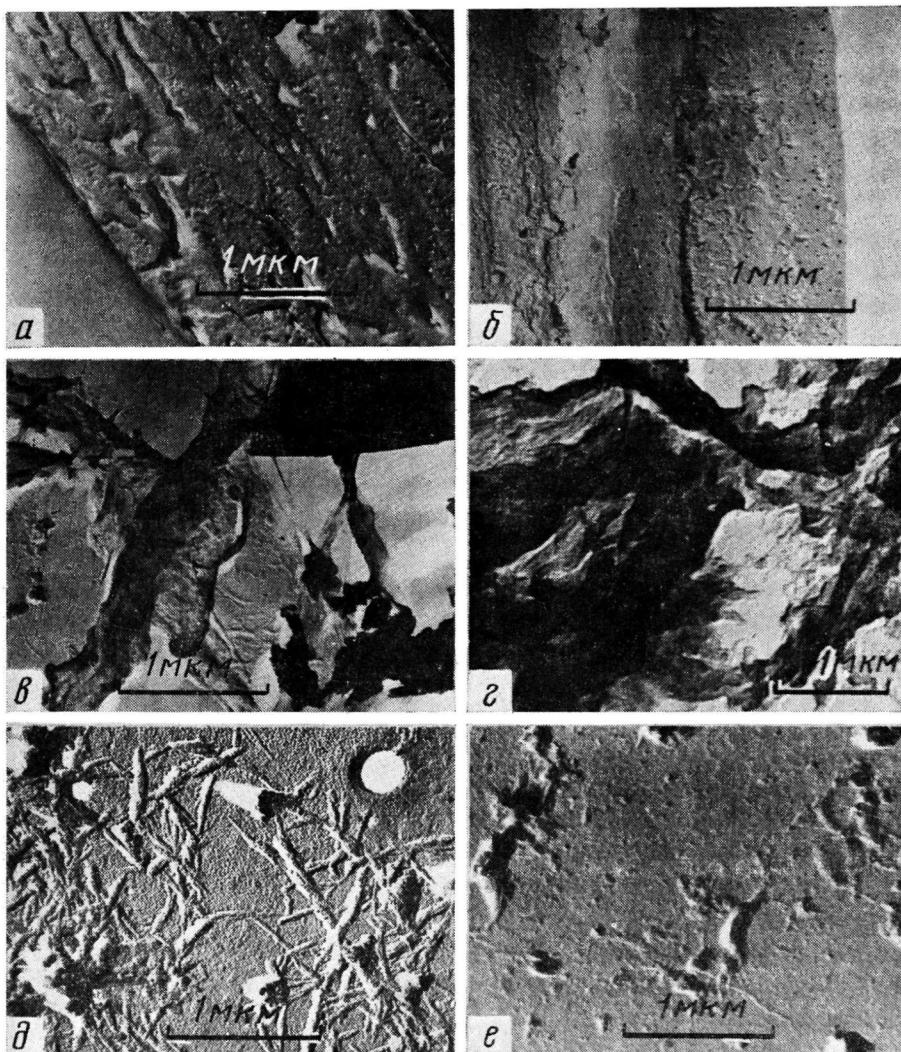


Рис. 2. Электронные микрофотографии реплик поверхности (а, б), фрагментов фибрillярной структуры (в, г) и гидролизованных препаратов (д, е): а, в, д – привитые хлопковые волокна, содержащие 22,1% ПТФЭ; б, г, е – привитые гидратцеллюлозные волокна, содержащие 3,3% ПВДФ ( $\times 22\,000$ )

лозных волокон, модифицированных ПВДФ, обнаружено, как и в случае хлопковых волокон, что с увеличением содержания привитого полимера уменьшается набухаемость (табл. 2).

На основании полученных результатов можно заключить, что прививка фторполимеров как к хлопковым, так и к гидратцеллюлозным волокнам придает им устойчивость к действию химических реагентов, причем она находится в прямой зависимости от содержания привитого полимера. Было подробно изучено изменение поверхности модифицированных хлопковых и гидратцеллюлозных волокон ПТФЭ и ПВДФ. Известно [18, 19], что поверхность хлопкового волокна характеризуется однородной структурой, наличием складок, направление которых с осью волокна образует острый угол. Между складками видны слабые контуры тонких структурных элементов поверхностного слоя волокна – микрофибрилл. После химической прививки ПТФЭ наблюдали значительное уменьшение складок и образование мельчайших сферических частиц. Поверхность модифицированного волокна приобретает сравнительно неоднородную картину: во многих его частях наряду с мелкими сферическими частицами наблюдали образование некоторых структурных дефектов (бугры, микротре-

щины и т. д.). По мере увеличения степени прививки происходит рост размеров сферических частиц, а затем образование и довольно крупных ассоциатов (рис. 2, а).

Аналогичное изменение наблюдали при изучении поверхности гидратцеллюлозных волокон модифицированных ПВДФ. Поверхность гидратцеллюлозного волокна заметно неоднородна: имеются участки с четко выраженным параллельным расположением структурных элементов, а также оптически прозрачные участки [20]. Прививка фторсодержащих полимеров к гидратцеллюлозному волокну приводит к заметному изменению структуры поверхности. При содержании 0,4%-ного ПВДФ происходит выравнивание поверхности, а также на выпуклых местах поверхности появляются мелкие структурные элементы, характерные для привитого полимера. С увеличением содержания ПВДФ до 3,3% наблюдали образование глобулярных частиц (рис. 2, б).

Таким образом, проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что структура поверхности как хлопковых, так и гидратцеллюлозных волокон претерпевают существенные изменения при прививке фторсодержащих полимеров. Установлено, что на поверхности привитых волокон возникают сферические частицы, различающиеся по количеству, размерам и характеру их распределения. Появление их, по-видимому, способствует повышению химической стойкости модифицированных волокон, причем с увеличением содержания привитого полимера этот эффект проявляется более четко.

Можно было предположить, что прививка фторсодержащих полимеров к целлюлозным волокнам существенно отразится и на микроструктуре внутренних участков волокон. И поэтому весьма важными являются результаты исследований механически диспергированных и гидролитически диспергированных препаратов привитых сополимеров. Хлопковые волокна при механическом и ультразвуковом диспергировании распадаются на достаточно тонкие однородные фибриллярные слои [18, 19]. При прививке ПТФЭ происходит разупорядочение фибриллярных слоев и ухудшение фибрillationи в водной среде. При 5%-ном содержании ПТФЭ эффект разупорядочения проявляется слабо. С увеличением содержания привитого полимера в 2 и более раз разрыхление фибрillлярной структуры проявляется более четко. Отдельные структурные элементы легко отделяются от основной массы (рис. 2, в), причем следует отметить, что диаметр микрофибрилл во фрагментах фибрillлярных слоев после прививки становится больше. Аналогичные изменения были обнаружены при изучении механически диспергированных препаратов модифицированных гидратцеллюлозных волокон ПВДФ. При механическом диспергировании с последующим ультразвуковым воздействием исходное гидратцеллюлозное волокно распадается на фрагменты, структурные элементы которых расположены достаточно упорядоченно и плотно [18]. Следует отметить, что слоистый характер вторичной стенки гидратцеллюлозных волокон, который обычно наблюдали во фрагментах природных целлюлозных волокон, отчетливо не проявляется. При диспергировании привитых сополимеров гидратцеллюлозных волокон с ПВДФ проявляются фрагменты, тонкое строение которых выражено слабо. Исследование показало, что с увеличением содержания привитого полимера (3,3%) образуются главным образом мелкие фрагменты фибрillлярной структуры, причем они большей частью представляются разрушенными (рис. 2, г). Ухудшение фибрillationи в водной среде целлюлозных волокон в результате радиационной прививки фторсодержащих полимеров было обнаружено и в работах [18, 19].

Было также важно установить, влияет ли прививка фторсодержащих полимеров на тонкую структуру самих микрофибрилл целлюлозных волокон. В связи с этим проводили исследование гидролизованных препаратов, некоторые результаты которых приведены на рис. 2, д, е. Для исходной хлопковой целлюлозы после гидролиза наблюдали сравнительно длинные асимметричные частицы — отрезки микрофибрилл (плотные участки). Ширина этих частиц составляет  $\sim 10^{-8}$  м [18]. Привитые со-

полимеры хлопковых волокон при гидролизе, как и исходная целлюлоза, под действием кислоты расщепляются на такие же частицы, но имеют несколько иные размеры и характер расщепления. Полученные данные свидетельствуют о том, что в реакции привитой сополимеризации участвуют не только целлюлозные цепи, расположенные в рыхлых областях, но и расположенные в плотных участках. Если для исходного волокна диаметр микрофибрилл  $10^{-8}$  м, то для привитых сополимеров в зависимости от степени прививки и природы прививаемого полимера диаметр несколько увеличивается. Так, например, при содержании 22,1% в привитом сополимере ПТФЭ диаметр плотных участков равен  $(1,8-2) \cdot 10^{-8}$  м (рис. 2,  $\delta$ ).

На основании результатов электронно-микроскопических исследований гидролизованных препаратов гидратцеллюлозных волокон можно заключить, что для исходного гидратцеллюлозного волокна характерно появление очень мелких анизодиаметрических частиц и их преимущественная агрегация друг с другом. После прививки они несколько увеличиваются в объеме, что можно объяснить их связыванием друг с другом за счет привитых к ним цепей (рис. 2,  $e$ ). Отсюда можно заключить, что процесс прививки ПВДФ происходит как в легкодоступных участках, так и в упорядоченных областях гидратцеллюлозных волокон.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Юльчибаева С. Г., Юсупалиев Р., Усманов Х. У. Узб. химич. ж., 1973, № 1, с. 60.
2. Юльчибаева С. Г., Юсупалиев Р. М., Исмаилова С. А. Тр. ТашГУ. Вопросы химии. Ташкент, 1973, вып. 435, с. 134.
3. Цагараева Н. А., Юльчибаева С. Г. Докл. АН УзбССР, 1973, № 7, с. 37.
4. Ле Куанг Хонг, Юльчибаев А. А., Усманов Х. У. Тр. ТашГУ. Вопросы химии. Ташкент, 1973, вып. 435, с. 147.
5. Халиков К. Р., Цагараева Н. А., Юльчибаева С. Г., Тургунов О. Н. Узб. химич. ж., 1974, № 2, с. 28.
6. Ле Куанг Хонг. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: ТашГУ, 1974, 23 с.
7. Юльчибаева С. Г., Цагараева Н. А., Юльчибаева А. А. В кн.: Ацетатные волокна. Ташкент: Фан, 1977, вып. 7, с. 76.
8. Жданова Ю. П., Топельсон М. С., Слеткина Л. С., Царевская И. Ю., Роговин З. А. РЖХим, 1977, 4T26.
9. Александрова Т. М., Роговин З. А., Слеткина Л. С., Чебурков Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2595.
10. Кацерина Т. Н., Калинина Л. С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: Госхимиздат, 1963, с. 55.
11. Юсупалиев Р. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: ТашГУ, 1975, 182 с.
12. Якубов И. Ю. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: ТашГУ, 1980, 26 с.
13. Усманов Х. У., Разиков К. Х. Световая и электронная микроскопия структурных превращений хлопка. Ташкент: Фан, 1974. 276 с.
14. Исамухамедова И. И., Сидиков А., Холматова А. М. В кн.: Химия и технология целлюлозы и волокна. Ташкент: ФАН, 1973, с. 19.
15. Слеткина Л. С., Ануфриева Ю. Я. ЖВХО Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, № 1, с. 82.
16. Павлова М. С., Слеткина Л. С. В кн.: Производство химических волокон. М.: Молодая гвардия, 1977, 148 с.
17. Тзуи У., Имаи М., Кадоно И. Химия и технология полимеров, 1964, № 10, с. 72.
18. Муратов А., Юльчибаева С. Г., Юльчибаев А. А., Усманов Х. У. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 695-75.— Опубл. в РЖХим, 1975, № 13, 13C50.
19. Муратов А. Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТЦ, 1978. 124 с.
20. Муратов А., Разиков К. Х., Юльчибаева С. Г., Юсупалиев Р. М., Усманов Х. У. Рукопись деп. в ВИНИТИ, М., Деп. № 693-75.— Опубл. в РЖХим, 1975, № 14, 14T612.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
1.VIII.1980

SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF GRAFT COPOLYMERS OF COTTON  
AND HYDRATED CELLULOSE FIBERS WITH SOME  
FLUORINE-CONTAINING MONOMERS

*Yul'tchibaeva S. G., Muratov A., Yul'tchibaev A. A.,  
Usmanov S. N.*

S u m m a r y

The supermolecular structure of graft copolymers of cotton and viscose fibers with some fluorine-containing monomers has been studied. A decrease of regions of IR absorption bands of binded hydroxyl groups and deformational vibrations of water molecules (absorbed on cellulose) and an appearance of new characteristic absorption bands for fluorine-containing polymers was found. Some features of supermolecular structure of graft fluorine-containing copolymers of cellulose fibers were studied by optical and electron microscopic methods.