

ЛИТЕРАТУРА

1. Tabor B. G., Magre E. P., Boon J. // Europ. Polymer J. 1971. V. 7. № 11. P. 1127.
2. Цванкин Д. Я., Папков В. С., Дубовик И. И., Сергеев В. А., Неделькин В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 2. С. 366.
3. Boon J., Magre E. P. // Makromolek. Chem. 1969. B. 126. S. 130.
4. Dawson P. C., Bundell D. J. // Polymer. 1980. V. 21. № 5. P. 577.
5. Rueda D. R., Ania F., Richardson A., Ward J. M., Balta Calleja F. J. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 9. P. 258.
6. Hay J. N., Kemmish D. J., Langford J. I., Rae I. M. // Polymer Commun. 1985. V. 26. № 9. P. 283.
7. Гилева Н. Г., Золотухин М. Г., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Херхольд Х.-Х., Раабе Д. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 4. S. 282.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
23.V.1988

УДК 541.64 : 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИ-1,2-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙМЕТИЛСУЛЬФАТА

Овчинников Ю. К., Винокурова Т. Д., Трофимов Н. А.,
Кряжев Ю. Г.

Химическая модификация полимеров, в том числе волокон, для придачи им новых, заранее заданных свойств — актуальное направление современной химии. Один из наиболее перспективных и эффективных методов решения этой задачи — синтез привитых сополимеров целлюлозы на основе вискозного волокна. Целесообразность использования для этих целей инициирующих систем на основе ксантогената целлюлозы (КЦ) и металлов переменной валентности, в частности системы КЦ — Cr (VI), была установлена в работе [1].

Привитая полимеризация в такой системе проходит с высокой скоростью, соизмеримой со скоростью формования, что позволяет получать привитые сополимеры непрерывным способом. При этом реакция протекает в свежесформованном волокне, структурообразование которого не закончено. Естественно, что на процесс структурообразования будут оказывать влияние условия синтеза, присутствие полимера и соединений хрома. При этом можно ожидать как равномерного, так и неравномерного распределения привитого полимера по объему волокна.

В данной работе приводятся результаты рентгеноструктурного анализа гидратцеллюлозных волокон, модифицированных привитой полимеризацией 1,2-диметил-5-винилпиримидинийметилсульфата (ДВПС) — водорасторимого ионогенного мономера, производимого промышленностью.

Исследования физико-механических показателей модифицированных волокон показали, что привитые сополимеры, содержащие до 15% ПДВПС, характеризуются более высокими значениями относительной разрывной прочности и удлинения (в 1,3—1,8 раза), чем гидратцеллюлозные волокна, полученные в аналогичных условиях. Интересно отметить, что привитые сополимеры обладают и меньшим набуханием в воде. Эти факты можно объяснить образованием более мелкокристаллической структуры и изменением степени упорядоченности целлюлозной составляющей [2], а также «залечиванием» привитым полимером дефектов формования.

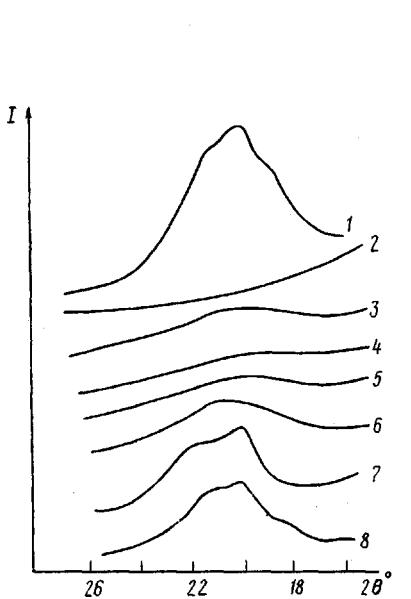


Рис. 1

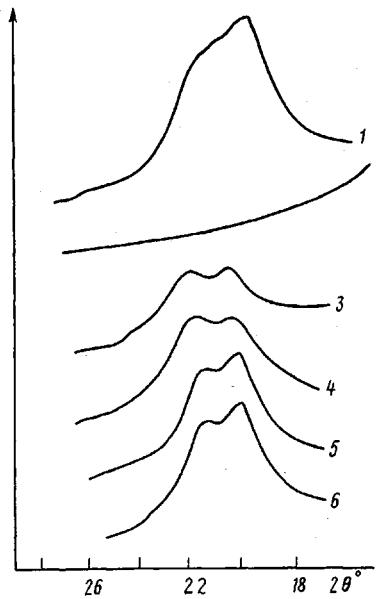


Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограммы вискозного волокна (1), ПДВПС (2), КЦCr (3), ДКЦ (4), целлюлоза – ПДВПС содержащие 15 и 50% ПДВПС (5 и 6), КЦCr и целлюлоза – ПДВПС после последовательной обработки растворами NaOH и H₂SO₄ (7 и 8)

Рис. 2. Дифрактограммы материалов после кипячения: 1 – вискозное волокно, 2 – ПДВПС, 3 – КЦCr, 4 – целлюлоза – ПДВПС, 5 и 6 – хлопьевидный осадок, содержащий привитой полимер и гомополимер

Исследуемые волокна получали двухванным способом формования: первая ванна – коагуляционная ($[Na_2SO_4]=150$, $[(NH_4)_2SO_4]=250$ г/л); вторая ванна менялась в зависимости от типа волокна: для вискозного немодифицированного волокна – кислотная (H_2SO_4 , pH 1,8), для модифицированных привитой полимеризацией волокон – прививочная (целлюлоза – ПДВПС) ($[K_2Cr_2O_7]=0,2$ г/л, $[DVPSC]=1$ и 15%, $[H_2SO_4]=1,8$ г/л). Для получения волокон с ксантогенатом хрома (КЦCr) вторая ванна содержала подкисленный раствор соли хрома $[K_2Cr_2O_7]=0,2$, $[H_2SO_4]=-1,8$ г/л [3]; для получения волокон с диксантогенидом целлюлозы (ДКЦ) вторая ванна содержала подкисленный раствор I_2 [4]. Структурный анализ был выполнен на дифрактометре ДРОН-3 (Cu $K\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

Рассмотрим результаты рентгеноструктурных исследований. Дифрактограмма вискозного волокна с характерным максимумом при 20° представлена на рис. 1 (кривая 1). Кривая рассеяния ПДВПС имеет вид монотонно спадающей функции, не мешающей анализу гидратцеллюлозной составляющей модифицированного волокна (кривая 2). Дифрактограмма КЦCr не имеет максимума, характерного для вискозного волокна (кривая 3). Можно ожидать, что такой характер кривых связан с образованием межмолекулярных сшивок между атомами металла и серы, препятствующих кристаллизации целлюлозы. Это, в частности, подтверждается сравнением с картиной дифракции волокон, содержащих межмолекулярные сшивки, образованные ДКЦ (кривая 4).

Подобные кривые описаны в литературе как дифрактограммы аморфного состояния целлюлозы, возникающего при длительном размоле образца [4].

В нашем случае аморфное рассеяние для привитых сополимеров (рис. 1, кривые 5 и 6), содержащих КЦCr и привитую составляющую, может быть связано как с образованием межмолекулярных сшивок, так и затрудне-

ниями кристаллизации, вызванными стерическими эффектами вследствие образования цепей ПДВПС между макромолекулами целлюлозы. При этом с повышением содержания привитого компонента от 15 до 50% отмечается некоторое увеличение степени упорядоченности гидратцеллюлозной составляющей, что выражается в появлении максимума в области 15–25° (кривая 6). Появление этого максимума можно объяснить, предположив, что образование межмолекулярных спшивок КЦСг имеет место в областях, где не идет привитая полимеризация ДВПС.

Разрушить межмолекулярные спшивки, образованные тиокарбоновыми группами КЦ, удается путем последовательной обработки материала растворами щелочи и кислоты [3], что в свою очередь может привести к дополнительному структурообразованию.

Действительно, как видно из экспериментальных данных (рис. 1, кривые 7 и 8), разрушение межмолекулярных спшивок КЦСг приводит в большей степени, чем для привитых сополимеров, к возникновению структуры, подобной вискозному волокну. Небольшое отличие между дифрактограммами КЦСг и целлюлозы – ПДВПС связано, скорее всего, с присутствием в гидратцеллюлозе макромолекул ПДВПС. Тем не менее выделение гидратцеллюлозной составляющей в модифицированных волокнах в виде отдельной фракции указывает на гетерогенное распределение ПДВПС в структуре волокна.

Разрушение спшивок при кипячении в водной среде, как видно из рис. 2, позволяет выявить более существенные структурные отличия исследуемых материалов.

Кипячение вискозного волокна приводит, как и следовало ожидать [4], к дополнительному, хотя и не очень значительному, упорядочению макромолекул (рис. 2, кривая 1). Структура ПДВПС (кривая 2) при этом не изменяется. Повышение упорядоченности отмечается и для КЦСг и для системы целлюлоза – ПДВПС (кривые 3 и 4). При этом несколько изменяется структура гидратцеллюлозной составляющей этих волокон, что отражается в изменениях интенсивности элементарных максимумов, образующих кривую рассеяния.

Для сравнения рассматривали материалы, в которых ПДВПС включен не в виде привитых цепей, а в виде наполнителя. Такие материалы были получены соосаждением разбавленных водных растворов полимера и вискозы. Параллельно в тех же условиях соосаждением разбавленного раствора вискозы с прививочным были получены привитые сополимеры.

После кипячения этих материалов в воде возникают картины дифракции, характерные для более упорядоченной структуры целлюлозы (рис. 2, кривые 5 и 6). Это свидетельствует о том, что ПДВПС и в виде наполнителя и в виде привитой составляющей оказывает примерно одинаковое влияние на структуру гидратцеллюлозы.

Таким образом, проведенные исследования показали, что и привитой ПДВПС и в большей мере межмолекулярные спшивки за счет образования КЦСг затрудняют кристаллизацию и приводят к существенному снижению степени упорядоченности целлюлозной составляющей в модифицированном волокне. Разрыв межмолекулярных спшивок в привитом сополимере приводит к кристаллизации гидратцеллюлозной составляющей, что, свидетельствует о преимущественно гетерогенном распределении привитого полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морин Б. П., Роговин З. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2147.
2. Гетц К. // Производство вискозных волокон. М., 1972. 600 с.
3. Винокурова Т. Д., Кряжев Ю. Г. // Хим. волокна. 1987. № 6. С. 29.
4. Роговин З. А. // Химия целлюлозы. М., 1972. 519 с.