

6
А-61
Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ
И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ им. С. М. КИРОВА

На правах рукописи

А. В. Безprozванных

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛИЕНОВЫХ ВОЛОКОН
НА ОСНОВЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАННОГО
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Специальность 05.354
«Технология химических волокон»

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ленинград
1971

Министерство высшего и среднего специального образования
РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИМЕНИ С.М. КИРОВА

На правах рукописи

А.В. БЕЗПРОЗВАННЫХ

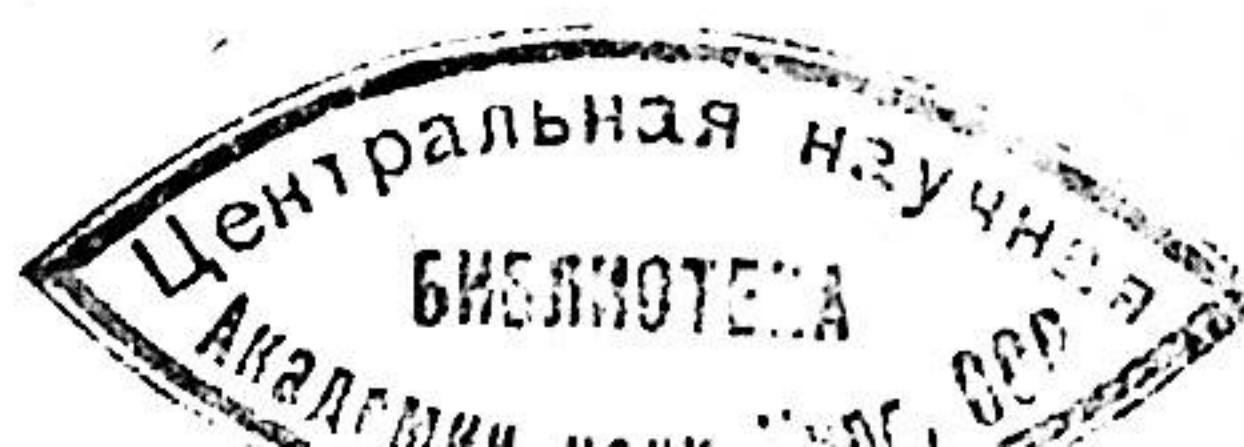
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭНОВЫХ ВОЛОКОН
НА ОСНОВЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Специальность 05-354

Технология химических волокон

Автореферат диссертации
на соискание ученой сте-
пени кандидата техниче-
ских наук

Ленинград
1971 г.



Работа выполнена на кафедре технологии химических волокон Ленинградского института текстильной и легкой промышленности им. С.М. Кирова.

Экспериментальная часть работы выполнена в научной лаборатории по синтезу волокон специального назначения.

Научные руководители:

Доктор технических наук, профессор Л.А. Вольф;
Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор А.И. Меос.

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор Е.С. Роскин,
Кандидат технических наук В.Д. Фихман.

Ведущее предприятие:

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна.

Автореферат разослан 31 сентября 1971 г.

Защита диссертации состоится 3 мая 1971 г.
на заседании Ученого Совета химико-технологического факультета Ленинградского института текстильной и легкой промышленности им. С.М. Кирова (г. Ленинград, Д-65, ул. Герцена, 18).

Ученый секретарь Совета
доцент

(Г.Н. Афанасьева)

Развитие синтетической химии привело к созданию большого многообразия полимерных материалов и волокон, различающихся химическим строением и пространственной структурой макромолекул.

Чтобы удовлетворять нуждам современной техники, эти материалы и волокна должны обладать рядом ценных свойств.

К таким волокнам предъявляются разнообразные требования по электропроводности, теплопроводности, объемному весу, стойкости к окислению при высоких температурах и пр., в ряде случаев волокна должны в течение длительного времени работать в контакте с агрессивными средами в условиях высоких температур.

Волокна со специфическими свойствами, которые обычно производятся в ограниченных масштабах, играют существенную роль в народном хозяйстве. К таким волокнам следует отнести прежде всего антимикробные, ионообменные, невоспламеняющиеся, термостойкие и др.

В последние годы значительное внимание уделяется созданию полимеров с различной системой сопряжения в главной цепи макромолекул (двойные связи, ароматические циклы и др.). Подобного рода полимеры и волокна уже сами, в силу особенностей своей структуры, обладают ценными свойствами (полупроводимостью, каталитической активностью, способностью к комплексообразованию, повышенной хем- и термостойкостью). Кроме того, полиеновые высокомолекулярные соединения и волокна благодаря большой химической активности могут служить объектом для дальнейших модификаций. Так, в частности, на основе дегидратированного ПВС-волокна синтезирован ряд волокон специального назначения, обладающих комплексом ценных свойств.

С точки зрения получения полиеновых волокон значительный интерес представляют поливинилхлоридные (ПВХ) волокна, производство которых с использованием в качестве растворителя диметилформамида (ДМФ) разработано во ВНИИСВс, г. Калинин.

Экономический анализ сырьевой базы для производства различных волокон показывает, что ПВХ волокна должны быть одними из самых дешевых синтетических волокон.

Благодаря способности ПВХ к реакции дегидрохлорирования, представляется возможным получение на его основе волокон с полиеновой структурой, которым при последующих реакциях полимераналогичных превращений могут быть приданы

ионо- и электронообменные, водоотталкивающие, антимикробные и др. свойства. Полиеновые волокна могут служить также сырьем для получения угольных и графитовых волокон.

С учетом вышеизложенного в настоящей работе ставились следующие задачи:

- разработать способы получения полиенового волокна на основе поливинилхлорида и установить наиболее приемлемые условия их получения;
- изучить процесс дегидрохлорирования ПВХ в системе диметилформамид - хлористый литий в гомогенных условиях;
- проверить возможность переработки растворов частично дегидрохлорированного полимера с сопряженными двойными связями в волокна;
- изучить физико-химические, химические и физико-механические свойства полученных полиеновых волокон;
- исследовать способность к химическим модификациям дегидрохлорированных волокон с целью придания им специальных свойств (ионо- и электронообменных, антимикробных, водоотталкивающих и др.).

В литературном обзоре диссертационной работы рассмотрены основные представления о строении, способах получения и свойствах полимеров с системой сопряжения (глава I), и данные по исследованию реакции дегидрохлорирования поливинилхлорида (глава II).

Экспериментальная часть состоит из шести глав, включающих следующие вопросы: описание объектов, аппаратуры и методов исследования (глава III); изучение процесса дегидрохлорирования ПВХ-волокон в гетерогенных условиях в фиксированном состоянии и в процессе термопластификационного вытягивания (главы IV и V); изучение процесса дегидрохлорирования ПВХ в гомогенных условиях комплексом ДМФ-LiCl (глава VI); изучение свойств полученных полиеновых волокон (глава VII), химическую модификацию полиеновых волокон с целью придания им ионо- и электронообменных, антимикробных, водоотталкивающих и др. специальных свойств (глава VIII).

Ниже изложены основные результаты исследований.

Исследование процесса дегидрохлорирования поливинилхлоридного волокна при термической обработке в присутствии катализаторов реакции дегидрохлорирования

Как показали исследования, путем только термической обработки достигнуть не удастся существенного увеличения глу-

бины дегидрохлорирования ПВХ-волокон. Для интенсификации процесса дегидрохлорирования ПВХ-волокон были выбраны такие катализаторы, как хлорное железо и диазоаминобензол. При подборе катализаторов и условий реакции учитывались специфические особенности дегидрохлорирования ПВХ-волокон по сравнению с поливинилхлоридом в виде неориентированного полимера, которые в первую очередь связаны с необходимостью проведения обработок в мягких, регулируемых условиях, обеспечивающих сохранение необходимых физико-механических показателей материала.

Нанесение катализатора на свежеформованное волокно производили путем обработки его 4-8% спиртовым раствором диазоаминобензола, а в случае хлорного железа - 4-10% водным раствором этой соли с последующим отжимом и сушкой.

Дегидрохлорирование волокна проводили в термокамере с регулируемым обогревом в среде инертного газа (азота или аргона).

Условия и результаты дегидрохлорирования при различных температурно-временных режимах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Катализатор	Температура, °C	Время, час	Остаточное содержание хлора, %	Степень ненасыщенности, %-мол.	Т, текс	Прочность		Удлинение, %
						гс	гс/текс	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Диазоаминобензол	110	5,0	54,5	10,6	0,322	6,6	20,5	29,0
		12,0	50,7	22,5	0,344	6,5	18,5	27,0
		18,0	51,0	21,8	0,344	6,0	17,5	30,0
	120	5,0	52,0	18,0	0,333	6,0	18,0	32,5
		12,0	50,4	23,2	0,357	5,8	15,6	28,0
		18,0	48,2	30,0	0,370	5,3	14,3	23,0

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Хлорное железо	130	5,0	47,3	32,6	0,333	5,4	16,2	23,0
		12,0	42,0	45,9	0,384	5,0	12,9	20,0
		18,0	39,5	51,3	0,416	4,6	11,0	17,0
	110	1,0	52,0	18,0	0,312	6,7	21,4	29,0
		5,0	47,5	32,0	0,322	6,3	19,5	22,0
		7,0	46,8	34,0	0,322	6,3	19,5	20,0
	130	1,0	48,0	30,6	0,333	6,5	13,5	20,5
		5,0	38,6	53,2	0,384	4,8	12,5	17,0
		7,0	37,0	56,3	0,384	4,6	11,9	14,0
	140	0,25	49,2	27,1	0,333	6,5	19,5	26,0
		0,50	46,0	35,0	0,333	6,2	18,9	19,0
		5,0	32,3	64,7	0,476	3,4	7,1	11,0
Исходное ПВХ-волокно					0,285	7,1	23,8	34,0

Остаточное содержание хлора в дегидрохлорированных волокнах определяли как химическим методом (метод Шенигера), так и абсорбционным рентгеноспектральным экспресс-методом, причем было установлено, что оба метода дают близко сходные результаты.

Степень ненасыщенности полиеновых волокон устанавливали по методике Кауфмана-Балтеса (при содержании двойных связей до 20%-мол) и расчетным путем, принимая во внимание, что в процессе реакции выделяется исключительно хлористый водород.

Кроме того, методом ИК-спектроскопии оценивали изменения интенсивности полос поглощения, характерных для полиеновой структуры: 3020 см^{-1} – валентные колебания в группировках $\text{CH}=\text{CH}$ -транс; 1012 см^{-1} – деформационные колебания в тех же группировках; $1600\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания сопряженных $\text{C}=\text{C}$ связей, а также полос $\text{C}-\text{Cl}$ в области $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$.

Как показали проведенные исследования при увеличении температуры и времени реакции дегидрохлорирования в присутствии катализаторов увеличивается интенсивность полос 1012 , 3020 , 1600 , 1640 см^{-1} , что согласуется с результатами элементарного анализа и свидетельствует о возрастании числа звеньев с двойными связями.

Следует отметить, что после бромирования дегидрохлорированных ПВХ-пленок полосы 1012 и 3020 см^{-1} исчезают. Этот факт указывает на правильность отнесения рассматриваемых полос к колебаниям, обусловленным ненасыщенными группировками $\text{CH}=\text{CH}$ -транс. Однако прогрев бромированной пленки снова вызывает образование полиеновых участков с транс-симметрией: возникают полосы 1012 и 3020 см^{-1} .

В ИК-спектрах дегидрохлорированного ПВХ появляется ряд полос поглощения, связанных с окислительными процессами: 1690 , 1720 см^{-1} – $\nu(\text{C}=\text{O})$ альдегидной и кето-групп.

Изучение электронных спектров дегидрохлорированных пленок, полученных в адекватных с волокнами условиях в среде аргона показало, что их УФ-спектры обусловлены только поглощением карбонил-полиеновых структур с различной длиной сопряжения. При одинаковом температурно-временном режиме реакции дегидрохлорирования интенсивность полос поглощения в случае применения катализатора диазоаминобензола возрастает.

По методике, предложенной К.Р. Пюповым и Л.В. Смирновым, сделан расчет полиеновых участков по их длинам и показано, что для пленок, дегидрохлорированных в инертных условиях, характерно более высокое содержание длинных полиеновых участков ($n = 8\text{--}12$).

Разработка непрерывного способа получения полиенового волокна

Для получения полиенового волокна непрерывным способом реакцию дегидрохлорирования совмещали с термопластификационным вытягиванием ПВХ-волокна. Это позволило осуществить процесс при более высоких температурах и с большей скоростью. При этом ускорение достигается не только под влиянием высокой температуры (на режиме вязкого течения), но и вследствие конформационного инициирования реакции дегидрохлорирования, происходящего при термопластификационном вытягивании волокна.

Изменение деформационных свойств полиеновых волокон, полученных при совмещении дегидрохлорирования с термопластификационным вытягиванием в основном определяется свойствами исходных свежесформованных ПВХ-волокон. Как показали исследования, лучшие физико-механические показатели полиенового волокна получены при использовании в качестве исходного материала ПВХ-волокна с ориентационной вытяжкой 400%. В этом случае максимально возможное термопластификационное вытягивание составляет 50%.

При совмещенном процессе дегидрохлорирования и термопластификационного вытягивания в качестве катализатора реакции использовали хлорное железо, удовлетворяющее основным требованиям, которые предъявляются при непрерывном процессе. Оно обладает высокой каталитической активностью, легко растворяется в воде, является дешевым и нетоксичным веществом. Образцы волокон, обработанные этим катализатором, подвергали дегидрохлорированию и одновременно термопластификационному вытягиванию в трубе с регулируемым обогревом в среде инертного газа (табл. 2).

В результате исследования совмещенного процесса было установлено, что предельная степень термопластификационного вытягивания волокна зависит от количества образующихся сопряженных двойных связей. Опыты показали, что при степени насыщенности 30-33%-мол максимальная степень вытягивания составляет 50%, а при степени насыщенности 50-55%-мол снижается до 20-25%.

Степень дегидрохлорирования ПВХ-волокон в значительной мере определяется величиной их вытягивания при прочих одинаковых условиях обработки. При термообработке в свободном состоянии степень дегидрохлорирования минимальна, в фиксированном состоянии она увеличивается, а при термопластификационном вытягивании достигает наибольшего значения. Можно полагать, что происходящие под влиянием вынужденных напряжений изменения конформационного состояния звеньев ПВХ, приводят к возникновению реакционных транс-конформаций, т.е. к так называемому "конформационному иницированию" реакции дегидрохлорирования.

По результатам проведенных исследований установлен следующий наиболее приемлемый режим обработки:

- исходный материал-свежесформованное ПВХ-волокно в виде жгута или филаментной нити, формуемое по диметилформамидному способу с вытяжкой на воздухе 350-400%;

Таблица 2

Некоторые характеристики полиеновых волокон, полученных при температуре 165°C в присутствии хлорного железа - 1,5% от веса ПВХ - волокна

Степень термопластификационного вытягивания, %	Время термообработки, сек.	Остаточное содержание хлора, %	Степень ненасыщенности, %-мол	Т, текс	Прочность		Удлинение, %
					гс	гс/текс	
25	15	54,3	8,0	0,344	7,3	21,2	35,5
	25	53,0	15,0	0,344	7,0	20,3	24,0
	40	48,1	30,0	0,344	6,8	19,6	20,3
	50	46,0	35,0	0,344	6,5	18,8	20,0
	60	37,5	56,0	0,344	5,8	16,8	16,0
50	15	54,0	10,4	0,330	7,3	22,1	32,0
	25	52,0	18,0	0,330	6,9	20,9	21,6
	40	42,2	35,0	0,330	5,9	17,8	18,0
Исходное ПВХ-волокно				0,382	6,8	18,09	54,0

- катализатор реакции дегидрохлорирования-хлорное железо в количестве 1,0-1,5% от веса волокна;

- температура процесса дегидрохлорирования и термопластификационного вытягивания - $165 \pm 1^\circ\text{C}$;

- время термообработки - 25-60 сек (в зависимости от требуемой степени ненасыщенности волокна);

- степень термопластификационного вытягивания - 25-50%.

Дегидрохлорирование поливинилхлорида комплексом диметилформамида с хлористым литием в гомогенной среде

Как показали дальнейшие исследования, имеется возможность получения дегидрохлорированного ПВХ-волокна не только модификацией готового волокна, но и непосредственно формированием из концентрированных растворов частично дегидрохлорированного

полимера в присутствии системы ДМФ - LiCl . Основными параметрами, влияющими на степень дегидрохлорирования ПВХ, являются температура и продолжительность реакции, а также природа растворителя, характер соли металла и ее процентное содержание по отношению к полимеру (табл. 3).

Соли металлов, являющиеся дегидрохлорирующими агентами, должны удовлетворять главному требованию: растворяться в ДМФ. Из рассмотренных солей MgCl_2 , AlCl_3 , LiCl и др. наиболее активным является хлористый литий.

При изучении процесса дегидрохлорирования разбавленных растворов ПВХ в ДМФ в инертных условиях (в среде аргона) было установлено, что вязкость растворов возрастает в зависимости от времени и температуры реакции, а также от количества введенного LiCl . Это связано с образованием системы сопряженных двойных связей, которая ограничивает гибкость макромолекул и проявляет способность к межмолекулярному взаимодействию.

На основании данных, полученных при дегидрохлорировании разбавленных растворов ПВХ определены основные параметры реакции (температура, время и количество катализатора) и показано, что гомогенность раствора частично дегидрохлорированного ПВХ сохраняется при степени ненасыщенности полимера до 28-30% мол.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет дегидрохлорирование концентрированных растворов ПВХ в ДМФ, т.к. именно они могут быть использованы для формования волокон с сопряженными двойными связями. Основные закономерности реакции дегидрохлорирования, выявленные для разбавленных растворов ПВХ характерны и для концентрированных растворов полимера. Между тем при дегидрохлорировании растворов ПВХ различной концентрации было отмечено, что степень дегидрохлорирования зависит от количества ПВХ в растворе при всех прочих одинаковых условиях проведения реакции (температуры, продолжительности, содержания LiCl). На основании этих данных сделано предложение о влиянии межмолекулярной активации дегидрохлорирования. Это межмолекулярное взаимодействие затем трансформируется в межмолекулярную делокализацию в π -комплексных ассоциатах, приводящих в конечном итоге к выделению полимера из раствора.

Проведенные ИК и УФ-спектроскопические исследования подтвердили образование участков с сопряженными двойными связями при дегидрохлорировании ПВХ комплексом ДМФ - LiCl .

Таблица 3

Результаты дегидрохлорирования ПВХ в зависимости от температуры и количества LiCl (время реакции 2 часа)

№ п/п	Температура, °C	Остаточное содержание хлора в полимере (%) и степень ненасыщенности, n - (%-моль) при различном содержании LiCl в растворе (в % от веса ПВХ)																	
		0,5		1,0		2,0		3,0		4,0		5,0		6,0		7,0		10,0	
		Cl	n	Cl	n	Cl	n	Cl	n	Cl	n	Cl	n	Cl	n	Cl	n	Cl	n
1	90	56,7	0	56,7	0	56,5	0	56,5	0	56,5	0	56,3	0	56,0	3	55,0	8	54,5	9
2	100	56,7	0	56,7	0	56,7	0	56,7	0	56,7	0	56,2	2	56,0	3	55,6	4	55,0	8
3	110	56,5	0	56,4	0	56,4	2	56,1	2	54,9	8	54,9	8	54,8	8	54,1	9	54,0	10
4	120	56,0	9	54,2	10	52,0	10	51,0	22	50,0	26	48,0	28	гель	-	-	-	-	-
5	130	53,0	15	52,0	19	51,0	22	50,1	26	гель	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	140	51,0	22	гель	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

В ИК-спектрах растворов дегидрохлорированного ПВХ обнаружены полосы 1012 см^{-1} — $\delta\text{CH}=\text{CH}$ -транс, 3020 см^{-1} $\nu\text{CH}=\text{CH}$ -транс и 1640 см^{-1} $\nu\text{C}=\text{C}$. Аналогичные полосы выявлены и при снятии ИК-спектров пленок, отлитых из растворов дегидрохлорированного ПВХ.

Электронные спектры поглощения были сняты для растворов дегидрохлорированного ПВХ 0,5%-ной концентрации. Для УФ-спектров характерна определенная последовательность максимумов, за которые ответственны полиеновые участки различной длины сопряжения в цепях макромолекул. При этом увеличивается общее поглощение и одновременно происходит последовательное изменение в распределении интенсивности поглощения: общий максимум смещается в длинноволновую область. Рассчитанные значения ρ_n относительного содержания полиеновых участков с n сопряженными двойными связями показывают, что в начале процесса образуются короткие полиеновые системы; с увеличением времени дегидрохлорирования появляется значительное содержание длинных полиеновых участков с n , равным 10-12.

При идентификации главных полос полиенов, полученных нами, с литературными данными для диметилполиенов, полиацетиленов, дегидратированного ПВС показано, что экспериментальные точки ложатся на прямую для указанных полиенов, поэтому можно считать, что для значений n от 3 до 12 закон Льюиса и Кельвина $(\lambda_{\max})_n^2 = K \cdot n$ применим и удовлетворительно описывает изменение $(\lambda_{\max})_n$ в зависимости от числа n .

При получении волокон с сопряженными двойными связями формированием из растворов частично дегидрохлорированного ПВХ в основу был принят стандартный режим для производства ПВХ-волокон со следующими основными параметрами:

концентрация ПВХ в прядильном растворе	20%
температура растворения	$90 \pm 1^\circ\text{C}$
температура раствора, поступающего на формирование	$60 \pm 1^\circ\text{C}$
вязкость по шарикку при 60°C	30 сек
фильтра платиновая — число отверстий	100
диаметр отверстия	0,08 мм
состав осадительной ванны — вода: ДМФ	15-85%
температура осадительной ванны	$20 \pm 1^\circ\text{C}$
скорость истечения прядильного раствора из фильеры	6,45 м/мин

скорость 1-го прядильного диска 8 м/мин
 вытягивание на воздухе при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$
 Разрыв

Разрывная прочность полученных волокон при степени ненасыщенности 15-25%-мол соответственно составляла 20-18 гс/текс.

Исследование свойств полиеновых волокон

Процесс дегидрохлорирования сопровождается перестройкой структуры поливинилхлорида как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровне: происходит изменение химического состава волокна, взаимного расположения макромолекул (обусловленного возникновением копланарности системы сопряженных двойных связей) и др.

На первых стадиях процесса дегидрохлорирования наблюдается рост кристалличности волокна и некоторое улучшение ориентации. Нечеткий характер рентгенограмм указывает, однако, на то, что эти области регулярности должны быть относительно редкими. При глубоких степенях превращения ПВХ-волокон картина рентгеновской дифракции становится еще более размытой (дегидрохлорирование происходит в кристаллических областях).

Превращение ПВХ в полиен сопровождается изменением физико-механических свойств волокон. При степени ненасыщенности до 30%-мол наблюдается некоторое снижение прочности волокна в гс/текс (с учетом увеличения его толщины на 25-30%), в то время как прочность одиночного волокна в гс изменяется незначительно.

При дальнейшем увеличении степени дегидрохлорирования прочность волокна снижается более существенно (табл. 1).

Прочностные показатели полиенового волокна можно сохранить и даже несколько увеличить по сравнению с первоначальной прочностью исходных ПВХ-волокон, если осуществлять дегидрохлорирование в процессе термопластификационного вытягивания (степень ненасыщенности в этом случае составляла 30-35%-мол, табл. 2).

Для полиенового волокна с невысокой степенью ненасыщенности (15-20%-мол) наблюдаются несколько меньшие значения удлинения, по сравнению с исходным; с увеличением степени ненасыщенности, согласно данным (табл. 1 и 2), происходит дальнейшее снижение удлинения. Однако, изменение удлинения происходит в допустимых эксплуатационными требованиями пределах.

Исследования термостойкости полиенового волокна были проведены на воздухе и в атмосфере инертного газа (азот). Прогрев волокна осуществлялся без натяжения в диапазоне температур 100–250°C. Потеря прочности волокна со степенью ненасыщенности 55–60%–мол после прогрева в течение 2-х часов при температуре 150°C составляет 20%, а после 30 часов – 45% от исходной величины. Необратимые изменения механических свойств волокна при повышенных температурах происходят в течение первых двух–трех часов после прогрева волокна. При дальнейшем увеличении времени прогрева этот процесс продолжается, однако с некоторого момента падение прочности и удлинения замедляется.

Испытания показали, что полиеновое волокно более термостабильно в инертной среде. В результате прогрева волокна со степенью ненасыщенности 55–60%–мол в течение 12 часов при температуре 200°C сохраняется 70% прочности, тогда как на воздухе при температуре 150°C волокно сохраняет 60% исходной прочности.

Проведенные термомеханические испытания показали также существенное увеличение термоустойчивости волокон при их дегидрохлорировании. Использовались два варианта термомеханического метода: 1) Изучение температурной зависимости свободной длины образца волокна, т.е. контроль усадки в условиях плавного повышения температуры. 2) Изучение напряжения, возникающего при плавном изометрическом нагревании образца волокна.

Интенсивный спад механических напряжений после достижения максимума при изометрическом нагревании, т.е. релаксация, у дегидрохлорированных волокон (со степенью ненасыщенности 30–35%–мол) имеет место при значительно более высокой температуре (180°C), чем у исходных образцов (100°C). Это обстоятельство указывает на повышенную устойчивость ориентированного состояния макромолекул, которая может быть объяснена на основе изложенного выше представления о структурных изменениях, происходящих при дегидрохлорировании.

Более высокий максимум у дегидрохлорированных волокон по сравнению с образцами, прошедшими лишь идентичную термообработку, становится понятным; если учесть, что наведение сопряженных двойных связей приводит к увеличению деформационной жесткости участков макромолекул, и поэтому неизменность линейного размера волокна обеспечивается большим растягивающим напряжением. Увеличение степени нена-

сыщенности полиеновых волокон приводит к повышению их термостойкости. В этом проявляется специфичность строения цепи сопряжения, заключающаяся в возрастании делокализации π -электронов по макромолекуле с увеличением длины сопряжения.

Для исследования термоокислительной деструкции полиеновых волокон применялся дифференциально-термический анализ (ДТА). При нагревании образцов от 100° до 350°C происходит увеличение их веса, что объясняется, очевидно, присоединением кислорода по месту двойных связей. Указанный процесс сопровождается поглощением тепла, чему на кривой ДТА соответствует эндотермический пик при температуре 320°C. Затем происходит отщепление кислорода, которое заканчивается при температуре 350°C. Отщепление кислорода на кривой ДТА выражается экзотермическим пиком при той же температуре. Одновременно при температуре 350° протекает дальнейшая реакция дегидрохлорирования. Далее при 400–500°C на кривой появляется пик, который может быть отнесен к тепловому эффекту экзотермического процесса окисления дегидрохлорированного остатка. Рассматриваемый процесс сопровождается резким уменьшением веса образца.

Одним из ценных свойств полиеновых волокон является их высокая химическая устойчивость. Хемостойкость полиенового волокна на основе ПВХ оценивалась по сохранению основных физико-механических показателей после воздействия на волокна различных агрессивных веществ.

Испытания показали, что волокно (со степенью ненасыщенности 40%–мол) практически сохраняет структуру и свойства при условии, что концентрация H_2SO_4 не превышает 80%, а температура 130°C. При обработке указанными растворами H_2SO_4 при температурах до 130°C прочность волокна сохраняется в пределах 73–90% от исходной. При этом образцы волокна терпевают незначительную усадку (2–4%). Концентрированная H_2SO_4 ($d = 1,84$ г/см³) при комнатной температуре не действует на волокно, а с повышением температуры до 70°C вызывает снижение прочности волокна на 25% от исходной. После обработки волокна в концентрированной H_2SO_4 при 130°C волокно становится хрупким, но волокнистую структуру не теряет.

Полученное полиеновое волокно проявляет химическую стойкость к действию 40% $NaOH$, а также к ряду органических растворителей. Так, полиеновое волокно не растворяется и не набухает в диметилформамиде, тетрагидрофуране, бензоле и др.

По отношению к действию азотной кислоты полиеновое волокно проявляет свойство восстановителя. С концентрированной

азотной кислотой при подогреве оно реагирует с выделением окислов азота и приобретает желтый цвет, но не растворяется. После обработки HNO_3 в волокне обнаруживается азот (2,7-3,0%).

Способность присоединять воду является также одной из особенностей полиеновых волокон, полученных на основе ПВХ. Присутствие воды в двух "фазах" - подвижной и локализованной - характерно для многих полупроводниковых полимеров. Исследуемое волокно, тщательно высушенное в токе аргона, выдерживали над испарителями с различной относительной влажностью. Степень хемосорбции влаги дегидрохлорированными волокнами значительно повышается по мере увеличения их степени ненасыщенности и относительной влажности воздуха. Так, полиеновое волокно (с 60-65% мол. двойных связей) при относительной влажности 15,95%; 35,3%; 55,8%; 75,1%; 95,6% и температуре 20°C сорбирует соответственно 5,4%; 8,0%; 17,7%; 32,0%; 79,0% влаги. При относительной влажности воздуха 75,1 и 95,6% на поверхности волокна визуально наблюдается скопление капель воды в виде росы. Этот интересный факт является предметом дальнейшего изучения.

Полиеновые звенья, возникающие в результате дегидрохлорирования ПВХ-волокон в инертной среде, окисляются при выдерживании образцов на воздухе. В процессе окисления цвет полиеновых волокон изменяется от черного до коричневого.

Следует заметить, что окисление полиеновых волокон протекает значительно медленнее, чем порошкообразного полимера, что, очевидно, можно отнести за счет более развитой поверхности полимера по сравнению с волокном. В результате элементарного анализа образцов было установлено, что количество присоединенного кислорода увеличивается как с повышением степени ненасыщенности полиена, так и времени пребывания его в атмосфере воздуха.

В ИК-спектрах окисленных продуктов интенсивность полос 1012 см^{-1} - $\delta(\text{C}=\text{C})$ транс; 1605 см^{-1} - $\nu(\text{C}=\text{C})$ и 3020 см^{-1} - $\nu(\text{CH}=\text{CH})$ уменьшается, контур полос становится размытым. При этом появляются интенсивные полосы поглощения 1680 см^{-1} - $\nu(\text{C}=\text{O}) \alpha, \beta$ - ненасыщенных альдегидов и 1730 см^{-1} - $\nu(\text{C}=\text{O})$ - ненасыщенных кетонов.

При изучении электропроводности полиеновых волокон установлен экспоненциальный характер проводимости от температуры, свидетельствующий о том, что они обладают полупроводниковыми свойствами.

Придание полиеновым волокнам специальных свойств

Из приведенных данных видно, что полученные волокна обладают рядом ценных свойств и могут найти практическое применение в технике. Однако наибольший интерес представляет высокая реакционная способность сопряженных двойных связей, позволяющая придать полиеновым волокнам путем химических модификаций другие специальные свойства (ионо- и электрообменные, антимикробные и др.).

Эти связи легко бромруются при обработке водными растворами брома, что позволяет затем, проводя реакции нуклеофильного замещения галогена, вводить в цепи полимера различные функциональноактивные группы; в частности, бромированные волокна были подвергнуты аминированию и на этой основе получены продукты с анионными свойствами (табл.4).

Бромированные волокна обрабатывали также серусодержащими соединениями: этилксантогенатом калия и сульфгидратом калия. При этом у волокон образовывались сульфгидрильные группы и появлялись свойства ионо- и электрообменников (емкость до $2,0-2,3 \text{ мг.экв. г}$). Полученные продукты замещения далее омыляли растворами гидроксида натрия до соответствующих политиолов или полиаминотиолов. При обработке сульфгидратом калия имеет место непосредственное образование меркаптопроизводных. В этом случае волокна обладают редокс-емкостью до $1,5 \text{ мг.экв. г}$.

Таблица 4

Условия и результаты аминирования дегидрохлорированных волокон (степень ненасыщенности 20%-мол)

№ п/п	Аминирующий агент	Условия обработки водными растворами реагентов				Количество азота, %	Обменная емк. (ЕСТ) мг.экв. г
		концентрация, %	температура, °C	время, час	модуль ванные		
1	Гидроокись аммония	25	20	1,0	40	2,9	2,8
2	Гидразин гидрат	без разв.	20	3,0	40	3,51	2,0

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8
3	Гексаметилен- диамин	12	20	1,5	40	2,8	1,5
4	Полиэтилен- полиамин	40	70	1,0	40	3,2	3,0
5	Пиридин	без раств.	90	1,5	40	1,4	1,0

Дегидрохлорированные волокна (со степенью ненасыщенности 35%-мол) были подвергнуты диеновой конденсации с азометинами на основе гексаметилендиамина с бензальдегидом, п - диметиламинобензальдегидом и на основе аллиламина с теми же альдегидами (бензальаллиламин, диметил-аминобензаль-аллиламин).

Реакции диенового синтеза с использованием соединений такого типа протекают с образованием циклогексеновых или тетрагидропиридиновых звеньев в полимерных цепях. Предварительные данные были получены при проведении обработки при температуре 110° в жидкой фазе диенофила. Синтезированы аддукты с содержанием азота от 0,78 до 3,5% и с обменной емкостью от 0,11 до 3,0 $\frac{\text{мг. экв}}{\text{г}}$.

Далее аналогичные обработки были проведены в среде растворителя.

Полученные волокна обладают анионообменной емкостью, достигающей 1,53 $\frac{\text{мг. экв}}{\text{г}}$.

Весьма перспективным является сульфирование полиеновых волокон, которые как и другие полисопряженные системы обладают повышенной хемостойкостью и после сульфирования сохраняют не только волокнистую структуру, но и сравнительно хорошие физико-механические показатели. Введение сульфогрупп с сохранением достаточно высоких показателей волокна удалось осуществить путем обработки моногидратом серной кислоты при температуре 110-120°C. В этих условиях получен сульфокислотный катионообменник с обменной емкостью 2,5-3,0 $\frac{\text{мг. экв}}{\text{г}}$.

Для получения волокон с антимикробными свойствами дегидрохлорированные ПВХ-волокна были подвергнуты обработке со-

лями ртути (в частности, ацетатом ртути). Кроме того, ртутьсодержащие волокна были получены непосредственно формованием из растворов ПВХ, дегидрохлорированного в го-могенных условиях в присутствии ацетата ртути.

В табл. 5 приведены условия синтеза ртутьсодержащих волокон, а также полученные результаты.

Как известно, введение органо-кремниевых радикалов в органические полимеры и волокна сообщает им водоотталкивающие свойства, а также в ряде случаев приводит к улучшению эластичности, устойчивости к загрязнению и др.

Весьма перспективным является применение изделий из таких материалов в виде фильтров для разделения водных эмульсий различных гидрофобных жидкостей.

Таблица 5

Условия меркурирования дегидрохлорированных ПВХ-волокон и растворов ПВХ в диметилформамиде с хлористым литием

Степень ненасыщен- ности, %-мол	Концентрация ацетата рту- ти, %	Темпе- ратура обра- ботки, °C	Время, час	Содер- жание ртути, %	СОЕ $\frac{\text{мг. экв}}{\text{г}}$
30 (волокно)	5 (в метило- вом спирте)	80	5	4,75	0,3
30 (волокно)	5 (в этиловом спирте)	80	5	3,0	0,5
30 (волокно)	5 (в ледяной уксусной кислоте)	90	4	7,0	1,0
20 (раствор)	3 (20% раствор ПВХ в ДМФ)	110	3	4,0	0,6

Для введения кремния в структуру дегидрохлорированных ПВХ-волокон мы использовали различные алкилхлорсиланы: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ - триметилхлорсилан, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ - диметилхлорсилан, CH_3SiCl_3 - метилтрихлорсилан. Волокно обрабатывали 2-10%-ми растворами метилхлорсиланов в течение 10-15 минут при температуре 20°C с последующим прогревом на воздухе при температуре 90-130° в течение 2-5 часов.

Наличие в волокне 0,4-1,5% вес кремния, в зависимости от применяемого алкилхлорсилана придает волокну водоотталкивающие свойства (максимальное значение контактного угла равно 150°).

Для получения волокон и пленок, стойких к ультрафиолетовому γ - излучению, в диметилформамидные растворы частично дегидрохлорированного ПВХ (5-7%-мол двойных связей) вводили бензоилированный полиметилениферроценилен (БПФ) (табл.6).

Таблица 6

Влияние добавок БПФ на стойкость ПВХ-пленок к УФ - и γ - излучению

Количество добавок БПФ, % от веса ПВХ	Механические свойства пленок					
	до облучения		УФ - облучение, 9 час		Облучение γ - источником (16 мрад), 9 час	
	б, кг/см ²	е, %	б, кгс/см ²	е, %	б, кгс/см ²	е, %
-	594,5	20,0	406,0	3,0	0	0
0,005	582,5	12,5	415,2	10,0	420,1	12,0
0,05	550,0	10,0	510,0	10,0	429,5	10,0
0,1	537,6	30,0	521,0	7,0	450	10,0

Как видно из данных табл. 6, ПВХ-пленки с добавкой БПФ проявляют наибольшую устойчивость к γ -излучению.

В Иркутском Государственном институте редких металлов проведены испытания ионообменных волокон, полученных на основе дегидрохлорированных ПВХ-волокон, на селективное извлечение золота из цианистых и тиомочевинных растворов. В результате проведенных исследований выявилась возможность использования новых волокон в качестве сорбентов золота.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс дегидрохлорирования ПВХ-волокон в гетерогенных условиях посредством их термической обработки в присутствии катализаторов реакции дегидрохлорирования (хлорное железо, диазоаминобензол).

Установлены основные закономерности процесса и выявлены наиболее благоприятные режимы, обеспечивающие получение полиеновых волокон с различной степенью ненасыщенности.

2. Разработан непрерывный способ получения полиеновых волокон из ПВХ-волокон путем совмещения реакции дегидрохлорирования и термопластификационного вытягивания. Полученные по этому способу волокна имеют разрывную прочность 18-23 гс/текс при степени ненасыщенности до 50%-мол.

3. Исследован процесс дегидрохлорирования поливинилхлорида в гомогенных условиях в системе диметилформамид - хлористый литий и выбраны оптимальные условия дегидрохлорирования концентрированных (пряжильных) растворов ПВХ, содержащего до 25-28%-мол двойных сопряженных связей.

Предложен новый способ получения волокон с сопряженными двойными связями путем формирования их из растворов дегидрохлорированного ПВХ. Сформованные по этому способу (на лабораторной пряжильной установке) волокна обладают удовлетворительными физико-механическими показателями и могут быть использованы как полупродукты для получения волокон с другими специальными свойствами.

4. Исследовано строение полученных различными способами полиеновых волокон с помощью химических, физико-химических, ИК - УФ-спектроскопического, рентгеновского и других методов и охарактеризованы закономерности образования полиеновых систем.

5. Изучены основные физико-механические и химические свойства полиеновых волокон (прочность на разрыв, удлинение, термоустойчивость, гигроскопичность, хемостойкость и др.).

6. Показано, что полученные волокна обладают полупроводниковыми свойствами и каталитической активностью.

7. В результате химических модификаций получены волокна с различными специальными свойствами: ионо- и электрообменные, водоотталкивающие и др.

Ионообменные волокна на основе дегидрохлорированных ПВХ-волокон показали положительные результаты при селективном извлечении золота из цианистых и тиомочевинных растворов его (испытания проведены в Иркутском Государственном институте редких металлов, г. Иркутск).

СПИСОК

публикаций по материалам диссертации

1. Изучение дегидрохлорированных ПВХ волокон и пленок и их модификаций методом инфракрасной спектроскопии. ЖПХ, 3, 633, 1970.

2. Модификация поливинилхлоридных волокон алкилхлорсиланами. "Химические волокна", № 1, 76, 1970.

3. Дегидрохлорирование поливинилхлорида комплексом диметилформамида с хлористым литием. ЖПХ, 6-7, 1971, в печати.

4. О сульфировании дегидрохлорированного ПВХ-волокна. ЖПХ, 10, 2367, 1970.

5. Радионуклонный метод контроля содержания хлора в поливинилхлоридном и дегидрохлорированном волокне. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 8, 6, 880, 1970.

6. Авторское свидетельство № 249542. Способ модификации виниловых полимеров с сопряженными двойными связями и формованных изделий на их основе. Бюллетень изобретений № 25, 1969.

7. Авторское свидетельство № 260075. Способ модификации химических волокон. Бюллетень изобретений № 3, 1970.

8. Авторское свидетельство по заявке № 1322946 от 3.1.1970. Способ получения ионообменных поливинилхлоридных волокон с антимикробными свойствами.

Результаты работы докладывались на:

1. ХУП Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям. М., 1969.

2. Научной сессии ЛИТЛП им. С. М. Кирова, посвященной открытию периодического закона химических элементов Д. И. Менделеевым, Л., 1970.

3. Научно-технической конференции ЛИТЛП им. С. М. Кирова, Л. 1970.

4. Заседания секции Ленинградского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, февраль 1971.

М-27067 25.02.71г. 3ак. 642 Тир. 120 экз. Безплатно

Ротапринт Тип №2 УПЛ Ленинград, Фонтанка, 38.