

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

XI. ПРИВИВАНИЕ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ К ШЕЛКУ И ШЕРСТИ

B. V. Коршак, K. K. Мозгова, Ю. В. Егорова

Ранее нами была показана возможность прививания винильных мономеров к синтетическим полиамидам [1, 2]. Настоящее сообщение посвящено исследованию возможности прививания различных винильных мономеров к естественным волокнам — шелку и шерсти.

Поскольку шелк и шерсть по своему строению сходны с полиамидами, представлялось интересным установить возможность прививки к ним винильных мономеров и проследить при этом, как меняются первоначальные свойства волокна. В литературе встречаются отдельные упоминания о реакции прививания к белковым соединениям. Так, например, Курильчиков с сотрудниками [4] показали возможность проведения реакции прививания акрилонитрила к непищевым белкам. Тот же мономер был привит Усмановым с сотрудниками [4] к натуральному шелку после предварительной обработки последнего γ -излучением. Киши и Добо [5] сообщили о прививании стирола и метилметакрилата к желатине. Известны также работы о процессах полимеризации винильных соединений внутри волокон с помощью окислительно-восстановительных методов [8, 9].

В данном исследовании изучалась реакция прививания винильных мономеров к волокнам шерсти и шелка по разработанному нами ранее методу блочной сополимеризации с использованием в качестве активирующего средства предварительной обработки волокна нагретым воздухом [6, 7].

Нами исследовались различные условия активирования волокна с целью нахождения оптимального варианта. Кроме того, изучались условия блочной сополимеризации активированного волокна с винильными мономерами. У полученных после прививания соединений исследовали изменения свойств по сравнению с первоначальными образцами. С этой целью полученные образцы испытывали на изменение структуры, механических свойств, изменение светостойкости, вязкости раствора (для шелка).

Обсуждение результатов

В табл. 1—6 и на рисунке сопоставлены экспериментальные данные, полученные при изучении влияния различных условий активирования шерстяного и шелкового волокна на выход привитого слоя. В табл. 1 и на рисунке показано влияние температуры и длительности процесса активации волокна на последующий выход привитого слоя из полиакрилонитрила.

Влияние продолжительности активации при 110° на выход привитого слоя показано в табл. 1. Как видно из этой таблицы, изменение длительности активирования от 2 до 20 мин. мало сказывается на выходе привитого слоя, который в этих условиях составляет 7—8%. Увеличение

продолжительности сополимеризации при этой температуре до 45 час. 25 мин., хотя и повышает выход привитого слоя, но очень незначительно (на 4%).

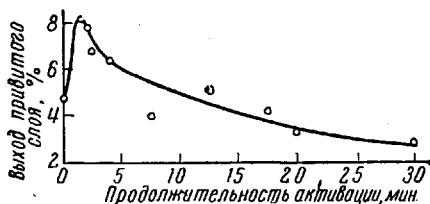
Таблица 1

Прививание к шелковому волокну (освобожденному от серцицина) I сорта акрилонитрила

Вес исходного образца, г	Время термообработки, мин.	Время сополимеризации, часы	Вес образца после сополимеризации, г	Привес, %
0,6004	2	8	0,6216	3,54
0,6925	4	8	0,7459	7,72
0,8404	7,4	8	0,9062	7,84
0,5462	12,5	8	0,5885	7,75
0,5996	20	8	0,6392	6,6
0,7096	3	16	0,7647	7,78
0,6143	3	45 ч. 25 мин.	0,6894	12,3

П р и м е ч а н и е. Температура термообработки 110°, температура сополимеризации — 75°.

На рисунке показано, как изменяется выход привитого слоя при более высокой температуре, равной 150°. Рассмотрение этого рисунка показывает, что оптимальный выход привитого слоя в случае шелка и акри-



Зависимость выхода привитого слоя полиакрилонитрила для шелка (освобожденного от серцицина) от продолжительности активации при 150°

лонитрила достигается при продолжительности активирования волокна, не превышающей 1—3 мин. При более длительных выдержках волокна в атмосфере нагреветого до 150° воздуха наблюдается постепенное уменьшение выхода привитого слоя, что, по-видимому, связано с некоторой термодеструкцией шелка.

Таблица 2

Прививание акрилонитрила к шелку

№ п. п.	Вес исходного образца, г	Термообработка		Сополимеризация		Вес образца после сополимеризации, г	Привес, %
		время, мин.	температура, °C	время, часы	температура, °C		
1	0,2748	—	—	8	74	0,2896	5,380
2	0,4890	5	100	8	75	0,5357	9,550
3	0,4337	5	120	8	75	0,4595	5,950
4	0,4769	30	120	8	75	0,5054	5,990
5	0,2940	5	100	20	75	0,3265	11,050
6	0,2975	30	100	20	75	0,3050	2,520
7	0,2625	—	—	8	74	0,2667	1,600
8	0,2375	5	120	8	74	0,2415	1,680

П р и м е ч а н и е. Опыты № 1—4 — шелковое волокно, освобожденное от серцицина (I сорта); опыты № 5, 6 — шелковая ткань (без серцицина); опыты № 7, 8 — шелковое волокно, содержащее серцицин.

Кроме указанных выше температур (110, 150°), мы исследовали влияние и других температур активации. В табл. 2 приведены полученные

экспериментальные данные, из которых видно, что понижение температуры до 100° и повышение до 120° мало сказывается на изменении выхода привитого слоя. Опыты № 5, 6, в отличие от других, проводили с образцами шелковой ткани в течение 20 час. при 75°. Эти опыты различаются между собой продолжительностью активации при 100° и, как видно из полученных результатов, кратковременная выдержка образца ткани в атмосфере нагретого воздуха более благоприятно отражается на выходе привитого слоя. В опытах № 7—8, проведенных с образцами шелка, содержащего серцин, выход привитого слоя заметно уменьшился и составил 1,6%. Можно думать, что такое снижение выхода привитого слоя связано с ингибирующим действием серы, входящей в состав серцина.

Таблица 3

Прививание к шелковому волокну винильных соединений

№ п. п.	Вес исходного образца, г	Термообработка		Мономер, взятый для сополимеризации	Сополимеризация		Вес образца после полимеризации, г	Привес, %
		время, мин.	температура, °C		время	температура, °C		
1	0,3591	—	—	Стирол	19 час 20 мин	80	0,3636	1,260
2	0,2881	15	120	То же	19 » 20 »	80	0,2934	1,840
3	0,2266	30	120	» »	19 » 20 »	80	0,2299	1,450
4	0,3172	60	120	» »	19 » 20 »	80	0,3231	1,860
5	0,4611	120	120	» »	19 » 20 »	80	0,4703	2,000
6	0,2922	180	120	» »	19 » 20 »	80	0,2995	2,500
7	0,4276	5	80	Смесь акрилонитрила (10) и стирола (1)	1 » —	75	0,4442	3,890
8	0,4571	5	100	То же	2 » —	75	0,4848	6,060
9	0,4351	—	—	2-Метил-5-винилпиридин	8 » —	50—70	0,4341	—
10	0,3230	10	100	То же	8 » —	50—70	0,3235	0,155
11	0,2923	30	100	Акриловая кислота	1 час 25 мин	50	0,2981	1,930
12	0,3773	5	120	То же	0 » 55 »	50	0,3833	1,590
13	0,5063	60	100	Стирол	27 » 45 »	80	0,5138	1,480
14	0,3190	10	100	2-Метил-5-винилпиридин	8 » —	50—70	0,3197	0,219
15	0,2631	30	100	То же	19 » —	75	0,2818	7,11

П р и м е ч а н и е. Опыты № 1—12 — шелк, освобожденный от серцина, опыты № 13—15 — шелк, содержащий серцин.

Экспериментальные данные, полученные при изучении той же реакции с другими винильными мономерами, как, например, со стиролом, акриловой кислотой, 2-метил-5-винилпиридином, показывают, что эти соединения менее активны, чем акрилонитрил. Как это видно из табл. 3, 2-метил-5-винилпиридин не прививается к шелку, отмытому от серцина (опыты № 9, 10). В то же время мы наблюдали, что шелк, содержащий серцин, активнее реагирует с этим мономером, образуя привитый сополимер с выходом около 7%.

Из опытов № 11, 12 можно видеть, что акриловая кислота слабо реагирует с шелком, образуя полимеры с небольшим выходом привитого слоя.

Несколько большие выходы получаются после прививания к шелку стирола (опыты № 1—6).

Сопоставляя полученные результаты по прививанию к шелковому волокну винильных мономеров с такими же данными, полученными после прививания к шерсти тех же мономеров, можно сказать, что шерсть менее активна в данной реакции, по-видимому, вследствие присутствия в ней серы (см. табл. 4).

В табл. 4 приведены данные, которые мы получили, прививая к шерсти акрилонитрил. Рассматривая эту таблицу, можно видеть, что температура активации в пределах 100—150° мало сказывается на выходе привитого слоя, который не превышает для шерсти 6% от веса исходного образца.

Повышение температуры выше 150° отрицательно влияет на выход привитого слоя.

Таблица 4
Прививание к шерсти (тонкой, мериносовой) акрилонитрила

Вес исходного образца, г	Термообработка		Вес образца после сополимеризации, г	Привес, %
	время, мин.	температура, °С		
0,4892	20	100	0,5133	4,95
0,8844	20	110	0,9308	5,25
0,6930	20	120	0,7299	5,34
0,5376	20	130	0,5652	5,15
0,5063	20	140	0,5310	4,89
0,5108	20	150	0,5335	4,45
0,7393	10	170	0,7656	3,57

Приимечание. Температура сополимеризации 75°, продолжительность сополимеризации 8 часов.

Исследование структуры полученных образцов привитого шелка не показало никаких существенных изменений по сравнению с исходными образцами. Полученные рентгенограммы образцов привитого шелка оказались полностью идентичными со структурой образцов исходного шелка.

Таблица 5
Прививание к волокнам шерсти (для сукна № 32/2) акрилонитрила

Взятое количество образца, г	Прогревание		Сополимеризация		Вес образца после сополимеризации, г	Привес, %
	время, мин.	температура, °С	время, часы	температура, °С		
0,5187	—	—	20	70	0,5258	1,370
0,5913	5	80	8	75	0,6068	2,620
0,5373	5	90	8	75	0,5508	2,520
0,4874	5	100	8	75	0,5001	2,630
0,4890	5	110	8	75	0,5018	2,620
0,5555	120	120	8	70	0,5598	0,725
0,4398	120	120	20	70	0,4510	2,550
0,5188	180	120	60	70	0,5323	2,610
0,5106	5	120	8	74	0,5200	1,840

Это находится в соответствии с ранее найденными наблюдениями, что прививание винильного соединения в данных условиях в основном происходит по поверхности образца полимера. Вместе с тем для образцов шерсти была найдена некоторая разница в структуре после термообработки при 110°. Структура прогретого при этой температуре образца становится более аморфной, чем структура исходного образца. Прививание акрилонитрила к этому прогретому образцу способствует восстановлению первоначальной структуры образца.

Были сделаны микрофотографии срезов шелкового волокна (освобожденного от серцина) — исходного и с привитым слоем полиакрилонитрила. Полученные микрофотографии являются подтверждением того,

Таблица 6

Прививание к волокнам шерсти (для сукна № 32/2) винильных соединений

Взятое количество образца, г	Прогревание		Мономер, взятый для сополимеризации	Сополимеризация		Вес образца после сополимеризации, г	Привес, %
	время, мин.	температура, °C		время	температура, °C		
0,4444	—	—	Стирол	19 час. 20 мин.	80	0,4457	0,293
0,4343	60	100	То же	19 » 20 »	80	0,4351	0,185
0,4027	120	100	» »	19 » 20 »	80	0,4085	1,440
0,4193	180	100	» »	19 » 20 »	80	0,4228	0,835
0,4328	30	120	» »	19 » 20 »	80	0,4443	2,660
0,3730	60	120	» »	19 » 20 »	80	0,3769	1,050
0,3955	120	120	» »	19 » 20 »	80	0,4012	1,440
0,3522	180	120	» »	19 » 20 »	80	0,3582	1,700
0,5672	240	120	» »	19 » 20 »	80	0,5631	—
0,5945	300	120	» »	19 » 20 »	80	0,5925	—
0,3908	360	120	» »	19 » 20 »	80	0,3891	—
0,7221	120	120	» »	60 » —	80	0,7375	2,130
0,5100	180	120	» »	60 » —	80	0,5235	2,650
0,4082	10	150	» »	19 час. 20 мин.	80	0,4052	—
0,3657	5	110	Акриловая кислота	1 » 40 »	50	0,3648	—
0,6118	15	120	То же	1 » 40 »	50	0,6134	0,261
0,6211	30	120	» »	1 » 40 »	50	0,6260	0,790
0,3269	120	120	» »	1 » —	50	0,3246	—
0,4745	30	100	2-Метил-5-винил-пиридин	19 » —	75	0,4729	—

Таблица 7

Результаты определения прочности и удлинения некоторых образцов шелка (освобожденного от серцина) I сорта до действия и после действия света

Характеристика образца	До действия света			После действия света			Привес, %
	крепость, г	удлинение, %	разрывная сила, кг/м	крепость, г	удлинение, %	разрывная сила, кг/м	
Исходный шелк	483,2	16,5	36,3	371,3	9,0	26,2	—
Шелк сополимеризован со стиролом	503,2	16,0	36,5	388,7	11,4	28,3	2,5
Шелк сополимеризован в акрилонитрилом	506,8	17,8	38,4	397,8	11,7	30,3	6,3
Шелк сополимеризован с акрилонитрилом	550,2	17,4	35,6	442,0	11,3	28,1	9,55
Шелк сополимеризован с акриловой кислотой	468,2	16,3	34,4	318,3	7,7	23,0	1,93
Шелк сополимеризован с акриловой кислотой	517,5	17,6	36,4	387,8	10,9	27,4	—
Шелк сополимеризован со смесью акрилонитрила (10) и стирола (1)	503,2	16,1	34,5	382,6	10,4	25,7	6,06

Примечание. Опыты проводили при относительной влажности 62–65% и 23°.

что прививаемые мономеры располагаются по поверхности образца, не проникая в глубь него. Каждая элементарная ячейка покрыта только сверху слоем винильного полимера и поэтому форма этих ячеек несколько изменяется, приобретая при этом более скругленное очертание. При сравнении микрофотографий образцов шелковой ткани, исходной и с привитым слоем полиакрилонитрила, можно отчетливо видеть, как заполнились расстояния между основой и утком ткани после прививания к ней полиакрилонитрила. В исходном образце расстояния эти всюду

одинаковые, причем процесс усадки здесь исключается ввиду отсутствия влаги во время проведения опыта.

Исследования вязкости медно-аммиачного щелочного раствора шелка, освобожденного от серцина, показали, что абсолютная вязкость после прививки полиакрилонитрила повышается с 4,6 до 6,99 спуз.

Данные элементарного анализа показывают увеличение содержания N и C после прививки полиакрилонитрила по сравнению с исходными образцами *.

Таблица 8

Результаты определения прочности и удлинения некоторых образцов шелка (освобожденных от серцина) I сорта и II сорта с полиакрилонитрилом и добавкой 1,4-дифенилбутадиена (2%) до и после действия света

Характеристика образца	До действия света		После действия света		Привес, %
	крепость, з	удлинение, %	крепость, з	удлинение, %	
Исходный шелк (I сорт)	621,9	19,0	485,9	19,2	—
Шелк (I сорта) с акрилонитрилом и 1,4-дифенилбутадиеном	655,0	19,4	507,5	12,4	8,6
Исходный шелк (II сорта)	296,2	8,7	290,0	7,8	—
Шелк (II сорта) с акрилонитрилом и 1,4-дифенилбутадиеном	388,2	10,9	289,5	9,1	3,94

Таблица 9

Результаты определения прочности и удлинения нескольких образцов шерстяной пряжи

Характеристика образца	По одиночной нити				
	прочность, з	удлинение, %	номер пряжи	разрывная сила, кг	привес, %
Исходная шерсть	362	9,0	20,1	7276,2	—
Шерсть сополимеризована со стиролом	420	10,7	18,4	7728,0	2,650
Шерсть сополимеризована с акриловой кислотой	457	13,8	17,4	7951,8	0,261
Шерсть сополимеризована с акрилонитрилом	427	11,1	18,4	7856,8	2,630

В табл. 7 показаны результаты механических испытаний образцов шелка (освобожденного от серцина) после прививания к нему винильных мономеров. Эти испытания были проведены с образцами привитого шелка, которые затем подвергали облучению лампой ДС-30 с целью установления их светопрочности. Из полученных данных видно, что прививка акриловой кислоты к образцам шелка (в количестве 1,93%) ухудшает механическую прочность шелкового волокна. В то же время наблюдается, что если волокно внести в акриловую кислоту на непродолжительное время (от 1 до 5 мин.), то механические свойства волокна улучшаются. Все другие винильные мономеры также улучшают механическую прочность волокна после прививки.

* Содержание C и N в волокнах: исходная шерсть, %: C 46,2; N 14,23; шерсть, сополимеризованная с акрилонитрилом, %: C 47,3; N 15,77; шелк (без серцина), %: C 46,84; N 17,65; шелк (без серцина) с акрилонитрилом, %: C 48,56; N 17,68.

Интересно отметить, что если к полиакрилонитрилу добавить в процессе полимеризации 2% 1,4-дифенилбутадиена, то полученный сополимер обладает механической прочностью на 31% больше, чем исходный шелк (табл. 8).

В табл. 9 приведены результаты испытаний механической прочности образцов шерсти с привитым слоем винильных полимеров. Как видно из этих данных, все применявшиеся винильные соединения после прививки способствуют увеличению механической прочности шерсти. Наилучшие данные получены для образца шерсти с полиакриловой кислотой, для которого наблюдается увеличение прочности на 27%, хотя выход привитого слоя не превышал 0,2%.

Экспериментальная часть

Для исследования применялись различные волокна шелка и шерсти: 1) натуральный шелк, освобожденный от серцина (в нитках и ткани), 2) шелк, содержащий серцинин, 3) шерсть (тонкая, мериносовая в нитках), 4) шерсть для сукна и бостона № 32/2.

Исходные образцы промывали бензолом и высушивали до постоянного веса при 50–60°. Применявшиеся в данном исследовании мономеры (акрилонитил, стирол, акриловая кислота, 2-метил-5-винилпиридин) очищали от ингибитора и перегоняли в вакууме в токе азота.

Исходные образцы волокон и ткани выдерживали в атмосфере нагретого воздуха при температуре, заданной условиями опыта, и затем полимеризовали блочным методом с соответствующим мономером в токе азота.

Температура и длительность сополимеризации определялись в каждом отдельном случае условиями опыта. По окончании процесса прививки образцы кипятили с бензолом и высушивали до постоянного веса. При использовании в качестве мономера акрилонитрила процесс сополимеризации его с волокном протекал, при выбранных наим условиях, с минимальным выходом гомополимера, который практически не сорбирался волокном, и поэтому не было большой необходимости применять в этом случае специальный растворитель. Затем определяли выход привитого слоя и исследовали изменение свойств полученных соединений путем определения вязкости, элементарного состава, изменения механических свойств, структуры волокна, его светоустойчивость и др.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦНИИШелка и ЦНИИШерсти за помощь в проведении ряда испытаний образцов и ценные советы.

Выводы

1. Показана возможность прививания к естественным волокнам — шелку и шерсти — винильных мономеров методом блочной сополимеризации. В качестве активирующего средства применялась термообработка волокон в течение непродолжительного времени при 110–150°.

2. Найдены условия реакции прививания, позволяющие получить выход привитого слоя для шелка до 12%, шерсти — до 6%.

3. Найдено, что в изучаемой реакции более реакционноспособным является шелк. Из винильных мономеров более активными являются акрилонитрил и стирол.

4. Показано, что данный метод прививания к шелку и шерсти винильных мономеров позволяет модифицировать отдельные свойства волокон, что может иметь существенное значение для устранения ряда недостатков [10].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Докл. АН СССР, 122, 609, 1958.
2. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 1, 1364, 1959.
3. Е. А. Курильчиков, М. П. Пенькова, А. Н. Видишева, Хим. волокна, № 2, 28, 1959.

4. С. А. Азимов, Х. Усманов, Н. В. Кордуб, С. И. Слепакова, Высокомолек. соед., 2, 1459, 1960.
5. Л. Кипш, Я. Добо, Высокомолек. соед., 2, 464, 1960.
6. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 3, 1462, 1961.
7. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 3, 1655, 1961.
8. G. W. Madaras, J. B. Speakman, J. Soc. Dyers a. Colourists, 70, 112, 1954.
9. A. Schöberl, D. Wagner, Melland Textiller, 41, 984, 1960.
10. Авт. свид. № 146033, 1962 г.

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS. XI. THE GRAFTING OF VINYL COPOLYMERS ONTO SILK AND WOOL

V. V. Korshak, K. K. Mozgova, Yu. V. Egorova

S u m m a r y

The possibility of grafting vinyl monomers onto silk and wool by the block copolymerization method has been investigated. The effect of activation and copolymerization under various conditions on the yield of the grafted layer has been determined. The initial and grafted specimens have been compared to reveal the change in properties caused by the grafting process. Reaction conditions have been discovered under which the graft copolymer of silk is obtained in 12% yields and of wool in 6% yields. The more reactive in this reaction has been shown to be silk. Of the vinyl monomers acrylonitrile and styrene have been found to be the most reactive. The method developed for grafting vinyl monomers onto natural fibers (silk and wool) permits a number of their properties to be modified, which may facilitate the elimination of some of their shortcomings.