

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

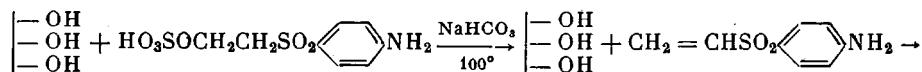
XXII. СИНТЕЗ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ *

А. Г. Исправникова, Л. С. Следкина, З. А. Роговин

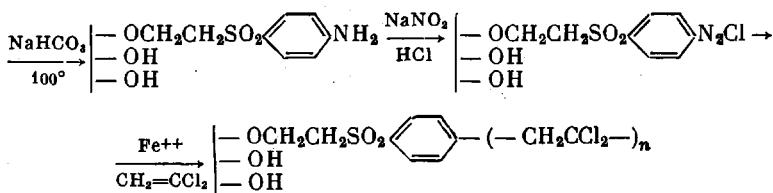
Как известно, получение привитых сополимеров вообще и привитых сополимеров целлюлозы, в частности, является одним из основных и наиболее эффективных методов модификации свойств этих материалов в требуемом направлении. Возможность практического использования этого метода для модификации свойств целлюлозы стала значительно более реальной при использовании разработанного в нашей лаборатории метода синтеза привитых сополимеров целлюлозы без одновременного образования гомополимера [1]. Соответственно отпадает необходимость отмычки гомополимера с волокна или ткани путем экстракции в большинстве случаев органическими растворителями и значительно уменьшается удельный расход мономера на образование привитого сополимера. Поэтому возможности широкого варьирования свойств целлюлозных материалов путем синтеза привитых сополимеров целлюлозы с различными мономерами в настоящее время детально исследуются в нашей лаборатории. Среди большого числа различных мономеров, которые могут быть использованы для получения привитых сополимеров целлюлозы, существенный интерес представляет применение винилиденхлорида.

Винилиденхлорид является одним из доступных и дешевых мономеров. Высокое содержание хлора в молекуле винилиденхлорида (около 73 % от веса мономера) дает возможность предположить, что этот тип привитого сополимера целлюлозы будет обладать пониженной горючестью и повышенной гидрофобностью. Так как температура кипения винилиденхлорида значительно выше, чем винилхлорида, то процесс прививки винилиденхлорида из водной эмульсии может быть осуществлен сравнительно просто при нормальном или слегка повышенном давлении. Введение в состав целлюлозных материалов большего или меньшего количества полимера, содержащего значительное количество хлора и химически связанного с целлюлозой, может улучшить и ряд других практически ценных свойств, например устойчивость к истиранию, к действию микроорганизмов и т. д. Исходя из указанных соображений, мы считали целесообразным исследовать условия получения этого типа привитого сополимера целлюлозы, влияние ряда факторов на процесс прививки и изучить некоторые свойства этого типа модифицированной целлюлозы. Полученные результаты вкратце излагаются в данной статье.

Прививка винилиденхлорида к целлюлозе по использованному нами методу осуществляется по следующей схеме:



* 108-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее эфиров».



Прививку винилиденхлорида производили из водной эмульсии винилиденхлорида (при содержании в эмульсии 30—40% мономера). Образование макрорадикала (активного центра в макромолекуле целлюлозы, обуславливающего начало роста цепи прививаемого полимера) по разработанному в лаборатории методу осуществлялось путем введения в молекулу целлюлозы большего или меньшего количества ароматических аминогрупп и их последующего diazотирования.

Так же как при взаимодействии образовавшегося по этой схеме макрорадикала целлюлозы с другими мономерами, так и при применении винилиденхлорида образование в процессе прививки гомополимера в качестве побочного продукта не имело места. Экспериментальное подтверждение этого вывода для процесса прививки винилиденхлорида представляет известные затруднения, так как в отличие от большинства винильных полимеров поливинилиденхлорид нерастворим в большинстве растворителей и, по данным Вацулика [2], растворяется в кипящем CCl_4 . Проведенные опыты по экстракции поливинилиденхлорида из привитого сополимера путем кипячения в течение 10 час. в CCl_4 и последующего высаживания полимера из этого раствора привели к отрицательным результатам. Гомополимера в растворе обнаружено не было, а вес привитого сополимера и содержание в нем хлора после этой обработки не изменились. В водной эмульсии винилиденхлорида, применяемой для прививки, после ее распада не было обнаружено даже следов полимера.

Количество прививаемого винильного полимера, средняя длина цепей этого полимера в привитом сополимере и свойства получаемого материала зависят от ряда факторов. К таким факторам относятся: а) состав и строение алкильного радикала, содержащего ароматическую аминогруппу и введенного в макромолекулу целлюлозы перед осуществлением процесса прививки; б) степень алкилирования целлюлозы; в) характер исходных целлюлозных материалов; г) условия, в которых проводится прививка (продолжительность и температура обработки, характер среды).

Не останавливаясь детально на изложении влияния каждого из этих факторов, приведем только основные результаты, полученные нами при исследовании этих вопросов.

Влияние строения алкильного радикала. Для введения ароматической аминогруппы в молекулу целлюлозы могут быть использованы различные соединения и в частности сульфоновые соединения, в молекуле которых аминогруппа и сульфоновая группа находятся в различном положении в бензольном кольце. Этот фактор, влияние которого отмечалось и ранее [1], оказывает существенное влияние на прививку винилиденхлорида. В качестве исходного продукта для алкилирования целлюлозы были взяты 4- β -оксиэтилсульфонил-2-аминоанизол (I) и 4- β -оксиэтилсульфониланилин (II).

В табл. 1 приведены данные о влиянии строения алкильного радикала, вводимого в молекулу целлюлозы, на количество поливинилиденхлорида, введенного в молекулу целлюлозы в одиних и тех же условиях обработки. Количество поливинилиденхлорида в молекуле привитого сополимера определяли двумя методами: а) по увеличению веса после прививки; б) по содержанию хлора в сополимере.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, при наличии аминогруппы в ароматическом ядре в *m*-положении к сульфоновой группе об-

Таблица 1

Влияние характера алкильного радикала в молекуле эфира целлюлозы на состав привитого сополимера

Состав эфира целлюлозы		Условия обработки эмульсией винилиденхлорида		Состав привитого сополимера	
алкильный радикал	значение γ	температура, °C	время, мин.	привес, % от веса целлюлозы	содержание хлора, %
I	10	60	90	0	0
II	10	60	90	16,3	10,07
I	23	30	90	0	0
II	23	30	90	17,1	11,0

разовавшийся макрорадикал значительно менее активен в реакции полимеризации винилиденхлорида, чем радикал, образовавшийся при наличии аминогруппы в ядре в *n*-положении к этой группе. Влияние этого фактора, установленного ранее при получении привитых сополимеров целлюлозы с другими винильными мономерами, наиболее отчетливо проявляется при синтезе привитого сополимера целлюлозы с поливинилиденхлоридом.

Степень алкилирования целлюлозы также оказывает существенное влияние на количество привитого поливинилиденхлорида. Некоторые данные, иллюстрирующие это положение, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние степени алкилирования целлюлозы арилсульфонами на состав привитого сополимера

Исходный материал	Характер алкилирующего реагента	Значение γ эфира целлюлозы	Состав привитого сополимера	
			привес, % к исходной ткани	содержание хлора, %
Хлопчатобумажная ткань	I	10	0	0
То же	I	15	0	0
Вискозная штапельная ткань	I	25	30	16,2
То же	I	40	58	26,1
Хлопчатобумажная ткань	II	10	16,3	10,07
То же	II	18	40,2	20,2
Вискозная штапельная ткань	II	22	42,3	21,0
То же	II	40	57	26,0

П р и м е ч а н и е. Условия прививки: температура 60°, время — 90 мин.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, с увеличением степени алкилирования и соответственно числа активных центров (макрорадикалов) в макромолекуле после последующего диазотирования количество привитого поливинилиденхлорида увеличивается, однако в меньшей степени, чем это соответствует повышению степени алкилирования. Изменение степени алкилирования целлюлозы является одним из факторов, при помощи которого можно регулировать количество полимера, прививаемого к целлюлозе.

Необходимо отметить большое влияние на количество прививаемого полимера характера исходной целлюлозы. В одних и тех же условиях проведения процесса полимеризации количество полимера, прививаемого к гидратцеллюлозной (вискозной) ткани, в которой процессы набухания и диффузии осуществляются быстрее и в большей степени, значительно больше, чем для хлопчатобумажной ткани, волокна которой имеют более упорядоченную и плотную структуру. Это различие становится еще отчетливее, если прививку проводить при более низких температурах. Так, например, при прививке на алкилированной хлопчатобумажной ткани (миткаль) с $\gamma = 20$ в течение 43 час. содержание хлора в привитом сополимере составляет 21,8%. В тех же условиях прививки на вискозной ткани той же степени алкилирования содержание хлора в привитом сополимере составляет 32,1%.

Таблица 3

Влияние времени и температуры обработки на состав получаемого привитого сополимера целлюлозы

Условия обработки		Состав привитого сополимера	
время, мин.	температура, °C	привес, % к весу целлюлозы	содержание хлора, % к весу сополимера
30	80	23	13,8
60	80	40	20,3
90	80	42	21,2
120	80	42,1	21,03
90	80	42	21,0
90	60	42,3	21,1
90	40	40,2	20,2
90	20	16,5	10,1
180	20	18,06	11,0
720	20	42,6	21,2
1080	20	43,0	21,9

При мечание. Исходный материал: алкилированная хлопчатобумажная ткань (миткаль) $\gamma = 15$ (в серии опытов I и II) и $\gamma = 22$ (в серии III). Модуль жидкости 20.

В табл. 3 приведены некоторые данные о влиянии условий проведения процесса прививки на состав получаемого привитого сополимера целлюлозы с поливинилиденхлоридом.

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, увеличение времени и температуры выше определенного предела не приводит к дополнительному повышению степени прививки и поэтому нецелесообразны. Так, например, при продолжительности процесса полимеризации 90 мин. повышение температуры реакции выше 60° не приводит к увеличению степени прививки. Такой же вывод можно сделать и в отношении увеличения времени обработки (при температуре реакции 80°).

Известное влияние на количество прививаемого поливинилиденхлорида имеет характер среды, в которой протекает процесс полимеризации. Как было установлено ранее [1], прививка акрилонитрила протекает значительно интенсивнее в среде инертного газа (аргон), чем на воздухе. Аналогичное влияние среды, хотя и менее отчетливо выраженное, имеет место и при прививке поливинилиденхлорида. В одних и тех же условиях проведения процесса прививки количество прививаемого поливинилиденхлорида на воздухе на 15—20% меньше, чем при проведении реакции в аргоне. Этот факт, по-видимому, объясняется взаимодействием кислорода воздуха с макрорадикалом, образовавшимся после диазотирования, и тем самым некоторым уменьшением числа активных центров при последующем процессе прививки.

Следовательно, путем изменения отдельных параметров процесса прививки можно в широких пределах изменять количество поливинилиденхлорида, прививаемого к целлюлозе. Максимальное количество этого полимера, привитого к целлюлозе в принятых нами условиях проведения процесса, составляло 42—45% (от веса целлюлозы). Для получения такой сравнительно высокой степени прививки можно исходить из низко замещенного эфира целлюлозы с β -аминосульфоном с $\gamma = 15-25$. Дальнейшее увеличение количества привитого полимера, по-видимому, нецелесообразно, так как хлопчатобумажная ткань, содержащая 40% привитого поливинилиденхлорида, становится жесткой и хрупкой, а изменения в свойствах целлюлозной ткани, для достижения которых и осуществляется синтез этого привитого сополимера целлюлозы, имеют место и при более низкой степени прививки.

Исследование свойств привитого сополимера целлюлозы с поливинилиденхлоридом при содержании в сополимере различных количеств этого полимера дало возможность сделать следующие выводы: 1) При введении в молекулу привитого сополимера достаточного количества поливинилиденхлорида и, соответственно, определенного количества хлора получается полностью негорючая целлюлозная ткань. Определение негорючести проводилось по методике, разработанной американскими исследователями [3], заключающейся в определении угла, под которым подносится источник воспламенения (обычно газовая горелка) к ткани, и при котором загорание ткани не имеет места.

Наиболее высокой огнестойкостью (негорючестью) характеризуются ткани, которые не загораются, если источник воспламенения подносится снизу ткани под углом 180°. Такая ткань из привитого сополимера целлюлозы и поливинилиденхлорида получается при содержании в ткани 30—32% хлора, что обусловливает необходимость прививки около 55—60% поливинилиденхлорида *. Такой значительный привес ткани при прививке нецелесообразен по указанным выше причинам, тем более что аналогичный результат может быть достигнут путем значительно меньшего привеса при прививке к целлюлозе фосфоросодержащих соединений, в частности винилфосфиновой кислоты. Сравнительно высокая огнестойкость (ткань не загорается при поднесении источника пламени под углом 75—90°) имеет место при содержании хлора в привитом сополимере 17—22%. Для ряда областей применение ткани из привитого сополимера целлюлозы с поливинилиденхлоридом такого состава, обладающей одновременно и другими практическими цennыми свойствами, может представить определенный интерес.

2) Механическая прочность ткани в процессе прививки поливинилиденхлорида к целлюлозе заметно не изменяется. Некоторое, а в ряде случаев заметное, снижение прочности ткани (до 20—22% от начальной прочности) имеет место в процессе диазотирования в результате деструкции целлюлозы под действием макрорадикалов. Разработка условий диазотирования тканей, содержащих ароматические аминогруппы, при которых снижение прочности сведено до минимума, проводится в настоящее время в нашей лаборатории.

3) Ткань из привитого сополимера целлюлозы с поливинилиденхлоридом, содержащая 18% хлора, обладает повышенной устойчивостью к истиранию, в 2—2,5 раза превышающей аналогичные показатели для исходной хлопчатобумажной ткани.

4) Ткань из привитого сополимера при сравнительно незначительном содержании хлора (7% хлора, что соответствует привесу 13—14%) обладает заметно повышенной устойчивостью к действию микроорганизмов. Так, например, после выдерживания этой ткани в биологическом

* Для введения такого количества поливинилиденхлорида требуется двукратная обработка ткани при алкилировании.

растворе в течение 7 дней в условиях, в которых необработанная целлюлозная ткань полностью теряет прочность, изменение прочности этой модифицированной ткани практически не имело места. После выдерживания в таком же растворе в течение 5 недель прочность ткани из привитого сополимера, содержащего 7% хлора, снижается на 35—40%. Увеличение содержания хлора в привитом сополимере не приводит к дополнительному повышению устойчивости этой ткани к действию микроорганизмов.

5) Пониженная горючесть ткани из привитого сополимера и повышенная устойчивость к действию микроорганизмов не изменяются после ряда повторных щелочных обработок (стирки). После пятикратной стирки этой ткани щелочным мылом при 50—55° содержание хлора в привитом сополимере не изменилось, как и можно было ожидать, учитывая свойства этого сополимера.

Методическая часть

Получение простого эфира целлюлозы путем ее алкилирования ариламинсульфонами и последующее диазотирование образовавшегося эфира целлюлозы описано ранее [1].

Получение привитого сополимера осуществляли следующим образом: после диазотирования и промывки эфир целлюлозы обрабатывали 30—40%-ной эмульсией хлористого винилидена в воде. Эмульсию получали при тщательном перемешивании компонентов в течение 5—10 мин. В качестве эмульгатора применяли ОП-10 в количестве 2—3% от веса воды. В воде предварительно растворяли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в количестве, эквивалентном содержанию аминогрупп в эфире целлюлозы. Так, например, при обработке 1 г целлюлозы с $\gamma=20$ добавляли 0,275 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Полученный привитый сополимер тщательно отмывали водой от эмульгатора. Винилиденхлорид отгоняли с водяным паром и затем образец высушивали.

Выводы

1. Впервые синтезирован привитый сополимер целлюлозы с поливинилиденхлоридом.

2. Исследовалось влияние ряда факторов на количество привитого поливинилиденхлорида и состав полученного сополимера.

3. Исследованы некоторые свойства ткани из привитого сополимера целлюлозы с различным содержанием поливинилиденхлорида. Показано, что эта ткань имеет ряд преимуществ по сравнению с исходной целлюлозной тканью в отношении пониженной горючести и повышенной устойчивости к истиранию и к действию микроорганизмов.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
28 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

- З. А. Роговин, Сунь Тун, А. Д. Вирник, Н. М. Хвостенков, Высокомолек. соед., 4, 571, 1962.
- П. Ватулик, Химия мономеров, Госхимиздат, 1960 г., стр. 274.
- W. A. Reeves, O. J. McMillan, J. D. Guthrie, Text. Res. J., 1953, № 8, 527.
- Умейянь, Т. Жарова, З. А. Роговин, Ж. прикл. химии, 35, 1820, 1962.

SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE DERIVATIVES.

XXII. SYNTHESIS OF CELLULOSE-POLYVINYLYDENECHLORIDE GRAFT COPOLYMER

A. G. Ispravnikova, L. S. Sletkina, Z. A. Rogovin

Summary

A method for the synthesis of cellulose-polyvinylidenechloride graft copolymer without homopolymer formation has been developed. The effect of various factors on the copolymer composition has been investigated. It has been shown that fabric made of the cellulose-polyvinylidenechloride copolymer possesses diminished combustibility and enhanced wear and rot resistance.