

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 1

1963

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
XXIV. СИНТЕЗ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ *

Сунь Тун, Ли Жуй, З. А. Роговин

Использование разработанного в нашей лаборатории метода синтеза привитых сополимеров целлюлозы с карбоцепными полимерами без одновременного образования гомополимера [1] дает возможность получить и в приемлемых для практических целей условиях разнообразные препараты модифицированной целлюлозы, обладающей комплексом новых практически ценных свойств. Одним из наиболее интересных и перспективных препаратов, получаемых методом привитой сополимеризации к целлюлозе, в частности к хлопчатобумажным и вискозным тканям, должен, по нашему мнению, являться привитый сополимер целлюлозы и поликарбонитрила.

Акрилонитрил (АН) — один из наиболее доступных винильных мономеров, особенно при осуществлении нового метода его синтеза из пропилена и аммиака.

Возможность осуществления процесса прививки при использовании водного раствора АН без последующей отмычки гомополимера, который, как уже указывалось выше, не образуется в принятых нами условиях проведения процесса, значительно упрощает практическую реализацию этого метода. Можно ожидать, что специфически ценные свойства поликарбонитрила (ПАН), прививаемого к целлюлозе, должны улучшить комплекс свойств модифицированного целлюлозного материала. Исходя из указанных соображений, мы считали целесообразным осуществить прививку ПАН к целлюлозной ткани или волокну и исследовать изменение некоторых практически ценных свойств этих материалов в результате прививки.

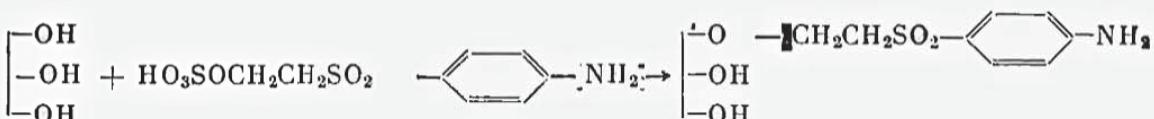
Большой научный и практический интерес представляет также выяснение влияния числа и величины привитых цепей ПАН на свойства получаемого материала. При одном и том же количестве прививаемого полимера распределение его в боковых цепях может резко изменяться. Так, например, при прививке к целлюлозе ПАН могут быть получены препараты модифицированной целлюлозы, содержащие одно и то же количество азота, т. е. одинаковое количество привитого ПАН, однако в одном препарате может содержаться небольшое число длинных боковых цепей ПАН, а в другом — большее число коротких цепей. По-видимому, свойство таких препаратов по ряду практически важных показателей будет различным. В литературе нет данных по этому интересному и важному вопросу. Поэтому мы считали целесообразным попытаться изучить изменения свойств привитого сополимера целлюлозы и ПАН не только в зависимости от количества привитого полимера, но и от харак-

* 112-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

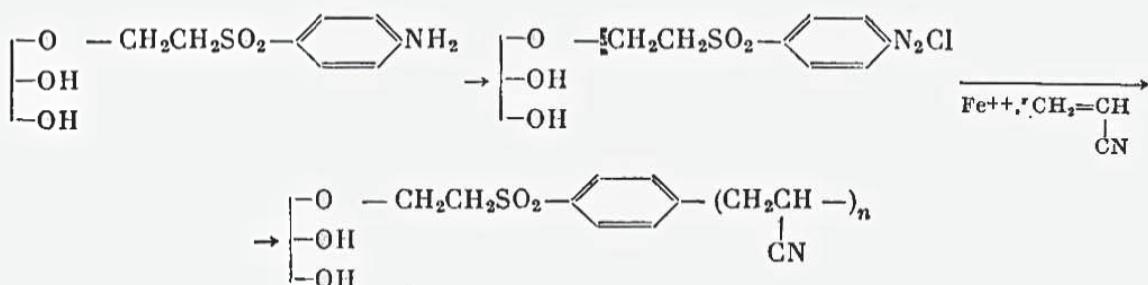
тера распределения прививаемого полимера (число и величина боковых цепей). Полученные результаты излагаются в данной статье.

Привитые сополимеры целлюлозы и ПАН были получены советскими [2], а затем и американскими [3] исследователями, которые изучили некоторые свойства получаемых сополимеров. Однако применяемые ими методы инициирования реакции цепной полимеризации (озонирование, облучение и т. д.) обусловливали образование, наряду с привитым сополимером целлюлозы, большего или меньшего количества гомополимера, что значительно затрудняло использование этого метода прививки.

Прививку ПАН к целлюлозе по разработанному в нашей лаборатории методу осуществляли путем предварительного алкилирования целлюлозы водорастворимыми алкилсульфонами [1] по следующей схеме:



Вводимая в макромолекулу целлюлозы ароматическая аминогруппа образует после дальнейшего diazотирования и распада diaзосоединения в присутствии солей металлов (обычно Fe^{++}) макрорадикалы, которые являются активными центрами для осуществления прививки мономера, находящегося в растворе. Эта реакция осуществляется по схеме



Следовательно, зная количество аминогрупп, вводимых в макромолекулу целлюлозы в процессе алкилирования, можно заранее определить количество (максимальное) макрорадикалов, образующихся при последующем diazотировании, и тем самым подсчитать средне-статистическое число боковых цепей, которые могут образоваться при последующем процессе прививки. Определяя общее количество привитого сополимера и зная число боковых цепей, можно приблизенно рассчитать средний коэффициент полимеризации полимера в боковых цепях*.

Изменяя условия алкилирования (продолжительность обработки, температуру, концентрацию алкилирующего реагента в растворе), можно изменять количество аминогрупп, вводимых в макромолекулу целлюлозы и, следовательно, число боковых цепей, а при одних и тех же условиях проведения процесса прививки — и величину боковых цепей. Эту возможность мы и использовали для получения привитых сополимеров целлюлозы, содержащих боковые цепи ПАН различного среднего коэффициента полимеризации. Необходимо отметить, что регулирование числа активных центров в макромолекуле целлюлозы при применяемом нами методе прививки может быть осуществлено значительно проще и в более широком диапазоне, чем при использовании других методов инициирования процесса цепной полимеризации.

В качестве исходного материала для проведения исследований в большинстве опытов было применено вискозное штапельное волокно с эле-

* Эти значения занижены, так как на все аминогруппы, подвергаемые diazотированию, участвуют в образовании макрорадикалов.

ментарным номером 2000. Алкилирующим реагентом являлся 4-β-окси-этилсульфониламиноанизол.

В результате алкилирования был получен эфир целлюлозы с $\gamma = 3,6 - 26,0$. Прививку ПАН проводили по описанной ранее методике [1]. Для прививки использовали водный раствор АН. В табл. 1 приведены данные о влиянии условий прививки на количество привитого ПАН и средний коэффициент полимеризации ПАН в боковой цепи.

Таблица 1

Влияние условий обработки на состав привитого сополимера целлюлозы и ПАН

γ эфира целлюлозы	Концентрация мономера в водном растворе, %	Условия обработки		Состав привитого сополимера		
		время, часы	температура, °C	содержание азота, %	количество привитого ПАН, %	коэффициент полимеризации ПАН в боковой цепи
3,6	5	2	20	1,0	3,8	3,5
6,1	7	17	20	5,6	21,4	14,0
6,1	7	1	60	9,6	36,3	29,5
6,1	7	0,7	60	7,8	29,6	21,7
12,5	7	1	60	16,0	62,4	43,0
12,5	7	0,25	60	10,9	42,5	19,5
29	7	0,5	20	33	12,6	—
29	7	1,0	20	4,4	16,5	2,2
29	7	2,0	20	9,0	33,9	5,8
29	7	17,0	20	14,5	54,9	13,7

Примечание. Прививку ПАН проводили на воздухе.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что количество привитого ПАН значительно изменяется в зависимости от ряда факторов, из которых основное значение имеют: а) количество активных центров в молекуле целлюлозы, определяемое степенью алкилирования. Чем больше число радикалов, тем больше в одних и тех же условиях проведения реакции количество привитого полимера; б) концентрация мономера в реакционной смеси, температура и продолжительность реакции; в) характер среды при проведении процесса полимеризации.

Специально поставленные опыты показали, что в одних и тех же условиях количество привитого ПАН при проведении реакции в аргоне значительно больше, чем на воздухе (см. также [1]).

Существенное влияние на количество привитого полимера имеет и структура целлюлозного материала. Так, например, на гидратцеллюлозе (вискозное волокно) прививка происходит значительно более интенсивно, чем на природной целлюлозе (хлопковое волокно).

Изменяя условия прививки и число активных центров в макромолекуле целлюлозы, удалось в широких пределах изменить длину цепи привитого полимера. Коэффициент полимеризации ПАН в боковой цепи изменился, как видно из данных, приведенных в табл. 1, от 2 до 43.

Исследование свойств привитого сополимера целлюлозы с ПАН. Ниже приводятся основные показатели свойств привитого сополимера.

Растворимость. Привитый сополимер целлюлозы, содержащий 3–5% ПАН, не растворяется в растворителях, в которых растворяется целлюлоза (médно-аммиачный раствор, четвертичные аммониевые основания). При содержании до 60% ПАН (от веса целлюлозы) привитый сополимер не растворяется и в растворителях, в которых растворяется ПАН (например, диметилформамид).

Гигроскопичность. Определение гигроскопичности проводили путем выдерживания исследуемых образцов в течение различного времени при 20° над 20%-ной серной кислотой. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, с увеличением количества привитого полимера количество влаги, поглощаемой вискозным волокном, закономерно понижается. Так, например, привитый сополимер, содержащий 16% азота (что соответствует 62% ПАН), сорбирует в одних и тех же условиях в 3 раза меньше влаги, чем обычное штапельное волокно.

Таблица 2
Влияние количества привитого ПАН и коэффициента полимеризации (КП) полимера в боковых цепях на поглощение влаги

Время выдерживания образца, часы	Название образцов			
	вискозное волокно	привитый сополимер целлюлозы с ПАН		
		9% N (КП в боковой цепи 5,8)	9,6% N (КП в боковой цепи 29,5)	16% N (КП в боковой цепи 43)
Количество поглощенной влаги, %				
0,5	2,7	3,0	3,11	0,7
1,5	5,7	4,5	5,0	2,0
2,8	9,1	6,5	6,1	3,0
3,5	10,7	7,0	6,3	3,1
4,5	11,6	7,5	6,8	4,0
6,5	13,0	8,5	7,5	4,7
21,5	18,0	11,4	10,3	6,1
25,5	17,9	11,4	10,1	6,1
68,5	18,8	11,2	10,0	6,1

При одинаковом содержании азота в привитом сополимере (т. е. при одинаковом количестве привитого ПАН) сорбция влаги тем меньше, чем больше коэффициент полимеризации ПАН в боковой цепи.

Таблица 3
Влияние количества привитого ПАН и коэффициента полимеризации (КП) полимера в боковой цепи на изменение прочности и удлинение вискозного штапельного волокна

№ п.п.	Образец	Номер элементарного волокна	Прочность волокна		Снижение прочности в мокром состоянии, %	Удлинение, %		Увеличение удлинения в мокром состоянии, %		
			разрывная длина, км			сухого	мокрого			
			сухого	мокрого						
1	Вискозное штапельное волокно, полученное по щелочному способу	3000	18,6	11,8	36,4	12,0	15,5	29		
2	Привитый сополимер, 9% N (КП в боковой цепи 5,8)	1492	20,9	13,9	33	10	15	52		
3	Привитый сополимер, 9,6% N (КП в боковой цепи 29)	1467	19,7	17,9	9,0	13,3	20,1	58		
4	Привитый сополимер, 10,9% N (КА 19,5)	1400	22,4	15,5	30	8,8	14,0	69		
5	Привитый сополимер, 16% N (КП 43,0)	1231	26,6	23,4	11,0	12,0	18,3	53		

Механические свойства привитых сополимеров вискозного волокна с ПАН. В табл. 3 приведены данные о прочности и удлинении модифицированного вискозного штапельного волокна, содержащего различное количество привитого ПАН с различной длиной цепей.

Из данных, приведенных в табл. 3, можно сделать следующие выводы.

1) С увеличением количества привитого полимера закономерно повышается прочность волокна. При введении 60 % ПАН от веса вискозного волокна разрывная длина повышается примерно на 50 %. Выяснение причин этого интересного факта требует проведения дополнительных исследований.

2) При одинаковом количестве привитого ПАН потеря прочности волокна в мокром состоянии в основном зависит от среднего коэффициента полимеризации прививаемого полимера. Из сравнения образцов 2 и 3, содержащих примерно одинаковое количество азота, видно, что при среднем значении коэффициента полимеризации боковой цепи 5,8 потеря прочности в мокром состоянии немногим меньше, чем у исходного вискозного волокна и составляет 33 %. Для привитого вискозного волокна, у которого коэффициент полимеризации ПАН составляет 29, падение прочности в мокром состоянии не превышает 9 %. Дальнейшее повышение коэффициента полимеризации ПАН до 43 не приведет к дополнительному снижению потери прочности в мокром состоянии. Эти данные являются наглядной иллюстрацией вывода о том, что свойства привитого сополимера зависят не только от количества привитого полимера, но и в ряде случаев от строения сополимера, в частности от длины боковой цепи.

Устойчивость к фотохимической деструкции. Известно, что наличие нитрильных групп в молекуле ПАН обусловливает очень высокую устойчивость этого волокна к фотохимическому воздействию [4]. Поэтому представляло большой интерес определить устойчивость привитого сополимера целлюлозы с ПАН и к этим воздействиям. Для выяснения этого вопроса нами проводилось облучение в течение различного времени вискозного штапельного волокна как исходного, так и привитого, содержащего различное количество ПАН.

Таблица 4

Влияние количества привитого ПАН и коэффициента полимеризации (КП) полимера в боковой цепи на изменение устойчивости вискозного штапельного волокна к фотохимическим воздействиям

Образец	Время облучения, часы	Прочность волокна, г		Потеря прочности после облучения, % от исходной прочности	Потеря удлинения при облучении, % от начального удлинения
		до облучения	после облучения		
Вискозное штапельное волокно	2	9,3	4,56	51	52
То же	8	9,3	0	100	100
Привитый сополимер, 9% N (КП в боковой цепи 5,8)	2	14	8,56	39	22
То же	8	14	4,8	66	60
Привитый сополимер, 9,6% N (КП в боковой цепи 29)	2	13,4	8,76	34	46
Привитый сополимер, 16% N (КП в боковой цепи 43)	1	21,6	15,8	27	13
Привитый сополимер, 16% N (КП в боковой цепи 43)	7	21,6	11,2	48	55

Облучение проводили лампой ПРК-2 при 60°. Расстояние образца от источника облучения 15 см. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что введение в процесс прививки сравнительно незначительного количества ПАН (30% от веса целлюлозы) значительно повышает светостойкость гидратцеллюлозного во-

локна и устойчивость его к физико-химическим воздействиям. Также и по этому практически важному показателю имеется тенденция к повышению светостойкости волокна при увеличении среднего коэффициента полимеризации ПАН в боковой цепи.

Устойчивость к воздействию микроорганизмов. При исследовании этого важного показателя нами получены пока только предварительные результаты. Данные о влиянии химического состава и количества прививаемого полимера на устойчивость целлюлозных волокон и тканей к действию микроорганизмов будут изложены в специальных сообщениях.

Если исходная хлопчатобумажная ткань при действии микроорганизмов в определенных условиях полностью теряет прочность через 1 неделю, то модифицированная ткань, содержащая около 15% привитого ПАН, через 4 недели обработки теряет в прочности 15—20%. Следовательно, прививка небольших количеств ПАН повышает устойчивость целлюлозы к действию микроорганизмов так же, как и частичное цианетилирование целлюлозы.

Выводы

1. Синтезирован привитый сополимер целлюлозы с полиакрилонитрилом с различным коэффициентом полимеризации ПАН в боковой цепи.

2. Исследованы свойства вискозного волокна, содержащего различное количество привитого ПАН. Показано, что с увеличением количества ПАН в привитом сополимере значительно повышается разрывная прочность волокна, уменьшается гигроскопичность и потеря прочности гидратцеллюлозных волокон в мокром состоянии, а также повышается устойчивость к фотохимической деструкции и действию микроорганизмов.

3. Показано, что на свойства привитого сополимера целлюлозы с ПАН существенное влияние оказывает не только количество привитого ПАН, но и средний коэффициент полимеризации ПАН в боковой цепи. С увеличением, до определенного значения, величины боковой цепи при одном и том же количестве привитого полимера свойства волокна или тканей из привитого сополимера целлюлозы и полиакрилонитрила улучшаются.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
8 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Сунь Тун, А. Д. Вирник, Н. Д. Хвостенко, Высокомолек. соед., 4, 571, 1962.
2. Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, У. О. Азизов, Высокомолек. соед., 1, 1570, 1959.
3. G. Haydel, H. Janssen, J. Seal, U. Vix, E. Gastorock, Text. Res. J., 27, 975, 1957.
4. З. А. Роговин, Основы химии и технологии производства химических волокон, Гизлэгпром 1957 г., стр. 685.

SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE DERIVATIVES.

XXIV. SYNTHESIS OF A CELLULOSE-POLYACRYLONITRILE GRAFT-COPOLYMER AND INVESTIGATION OF ITS PROPERTIES

Sun Tun, Li Zhui, Z. A. Rogovin

Summary

The properties of a cellulose — polyacrylonitrile graft copolymer with varying number of side chains and varying polymerization coefficient of polyacrylonitrile in the side chain have been investigated. It has been shown that the properties of the graft copolymer are affected not only by the structure and amount of polymer being-grafted on, but also by the mean polymerization coefficient of polyacrylonitrile in the side chain.