

УДК 541.64+661.728+678.746

СИНТЕЗ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ПОЛИВИНИЛКАПРОЛАКТАМА **Ф. Ибрагимов, Ф. П. Сидельковская, М. А. Аскarov*

В предыдущем сообщении [1] описан синтез привитого сополимера целлюлозы и поливинилпирролидона. Такой сополимер обладал хорошей окрашиваемостью кислотными красителями и повышенной светостойкостью. Представляло интерес расширить указанное исследование на примере N-виниллактамов с большей величиной цикла и выявить характер влияния строения лактамной части мономера на реакцию прививки к целлюлозе, а также на свойства получаемого материала.

В данной работе изучали условия синтеза привитого сополимера целлюлозы и N-винилкапролактама.

Ранее было показано [1], что, вследствие специфики свойств N-виниллактамов, из известных методов инициирования реакции прививки виниловых соединений к целлюлозе [2—6] в случае N-винилпирролидона эффективным оказался лишь метод, предложенный Бриджерфордом [6]. Указанный способ инициирования был использован нами и для прививки N-винилкапролактама (ВК). С этой целью препарат целлюлозы, содержащий небольшое количество карбоксильных групп, погружают в водный раствор соли двухвалентного железа. Затем, после отмычки избытка ионов Fe^{2+} , не сорбировавшихся целлюлозой, исследуемый препарат вносят в водный раствор мономера, содержащий определенное количество H_2O_2 . Следует указать, что важным условием проведения стадии инициирования является точное соблюдение величины pH указанного выше раствора соли железа. Найдено, что при прививке к целлюлозе N-винилпирролидона [1] pH среды необходимо поддерживать в области 4,0—5,5, а для N-винилкапролактама — в области 3,3 (при более высоком значении pH прививка винилкапролактама не происходила). Исходным целлюлозным материалом в настоящей работе служила ткань из вискозного штапельного волокна. Было изучено влияние ряда факторов на процесс прививки N-винилкапролактама к изучаемому препарату.

Найдено, что с увеличением концентрации H_2O_2 до определенного предела содержание привитого поли-N-винилкапролактама (ПВК) в сополимере возрастает, а затем падает (рис. 1). Максимальное содержание ПВК достигается при концентрации H_2O_2 0,008—0,01 %. Аналогичное явление наблюдалось и при прививке по этому методу N-винилпирролидона [1], а также акрилонитрила. На основании указанных данных во всех последующих опытах применяли H_2O_2 в концентрации 0,008 %. Из рис. 1, а также рис. 2 следует, что с изменением концентрации мономера в исходном растворе резко меняется состав образующегося привитого сополимера.

* Методика исследования реакции прививки N-виниллактамов к целлюлозе была разработана ранее [1].

Значительное содержание макромолекул ПВК в сополимере достигается при начальной концентрации мономера в растворе не менее 10 %. Ввиду плохой растворимости N-винилкапролактама в воде, для достижения указанной концентрации процесс проводили в водно-ацетоновой среде. Интересно, что в близких экспериментальных условиях степень прививки к целлюлозе N-винилкапролактама (семичленный цикл) выше, чем N-винилпирролидона (пятичленный цикл).

Зависимость состава сополимера от температуры реакции представлена на рис. 2. Установлено, что оптимальной является температура $\sim 70^\circ$.

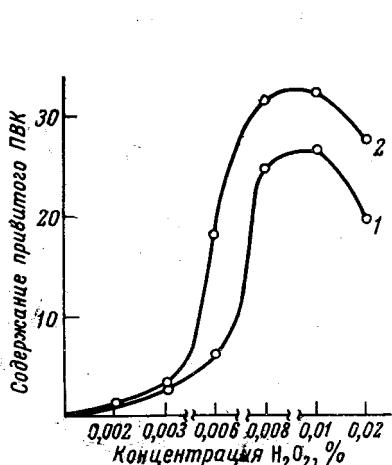


Рис. 1

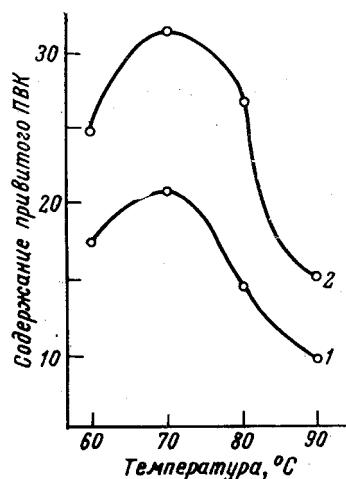


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации H_2O_2 на количество привитого ПВК (% от веса сополимера).

Условия прививки: модуль 50 : 1; температура 70° ; продолжительность 3 часа.
1 — [БК] = 10%, 2 — [БК] = 15%

Рис. 2. Влияние температуры прививки на количество привитого ПВК (% от веса сополимера).

Условия прививки: модуль 50 : 1, продолжительность 3 часа; $[H_2O_2] = 0,008\%$.
1 — [БК] = 10%, 2 — [БК] = 15%

При температуре выше указанного предела процент прививки падает. В этих условиях, по-видимому, скорость обрыва цепи возрастает значительно быстрее, чем скорость инициирования. Кроме того, при температурах выше 60° происходит интенсивное разложение перекиси водорода. Это может приводить к резкому снижению ее концентрации, вследствие чего уменьшается возможность взаимодействия H_2O_2 с ионами Fe^{2+} и, следовательно, образования радикалов HO^{\cdot} на поверхности макромолекулы целлюлозы. С другой стороны, термораспад H_2O_2 способствует гомополимеризации N-виниллактама, что также снижает его долю участия в реакции образования привитого сополимера. Действительно, уже при 70° наблюдается незначительное, а при 80° — существенное помутнение изучаемых растворов. Появление мути свидетельствует об образовании гомополимера N-винилкапролактама. Как известно, в отличие от гомополимера N-винилпирролидона, хорошо растворяющегося как в холодной, так и горячей воде, гомополимер N-винилкапролактама [7] растворим лишь при температуре ниже 35° . Выше этой температуры ПВК образует устойчивые молочно-белые эмульсии. Привитый сополимер БК и целлюлозы, полученный при 80° , содержит не более 8 % ПВК, несмотря на высокое содержание мономера в исходном растворе. В других условиях прививки, т. е. при 60° и ниже, мы не наблюдали образования гомополимера БК в реакционной среде.

Количество гомо-ПВК, экстрагируемого из сополимеров, полученных в различных условиях, при обработке их водой при 100° составляло 1—4%. Выделенный из продуктов реакции непрореагировавший мономер может быть повторно использован в процессе прививки.

На рис. 3 представлена зависимость состава образующихся сополимеров от времени реакции. Отсюда видно, что с увеличением продолжительности процесса заметно возрастает количество привитого компонента в течение первых трех часов, затем оно изменяется незначительно.

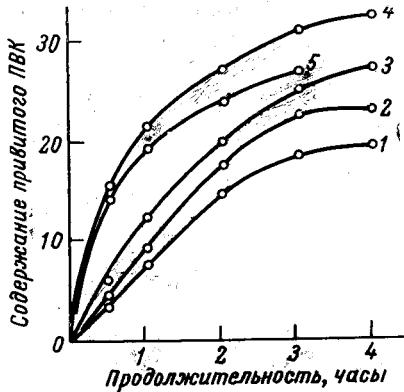


Рис. 3

Рис. 3. Влияние продолжительности реакции на количество привитого ПВК (% от веса сополимера).

Условия прививки: модуль 50 : 1; $[H_2O_2] = 0,008\%$. 1 — [БК] = 10%, 60°; 2 — [БК] = 10%, 70°; 3 — [БК] = 15%, 60°; 4 — [БК] = 15%, 70°; 5 — [БК] = 15%, 80°.

Рис. 4. Изменение прочности на разрыв (% от начальной) необработанной вискозной штапельной ткани и ткани, модифицированной прививкой ПВК после облучения ртутно-кварцевой лампой ПРК-2:

1 — необработанная вискозная ткань, 2 — содержание ПВК в привитом сополимере 13%

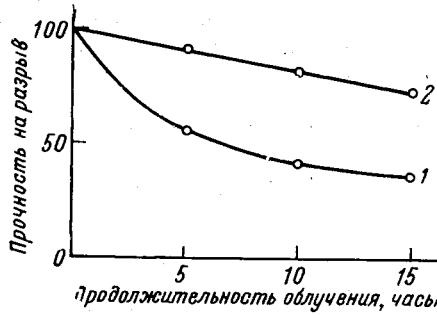


Рис. 4

Прививка ПВК к целлюлозному материалу позволила улучшить ряд его свойств. Нами найдено, что привитый сополимер целлюлозы и ПВК хорошо окрашивается кислотными красителями и обладает повышенной светостойкостью. Для определения светостойкости образцы необработанного и модифицированного прививкой поливинилкапролактама облучали ртутно-кварцевой лампой ПРК-2. При облучении расстояние между лампой и образцами составляло 35 см, температура 60°. Результаты облучения приведены на рис. 4. Отсюда видно, что при прививке 13% ПВК имеет место значительное увеличение светостойкости ткани.

Экспериментальная часть

N-Винилкапролактам синтезирован винилированием ε-капролактама ацетиленом и характеризовался следующими константами: 93—94°/4 мм, n_D^{20} 1,5133, т. пл. 34—35° [7].

Синтез привитых сополимеров. 1 г ткани из вискозного штапельного волокна помещали на 10 мин. при 20° в 100 мл свежеприготовленного 0,1%-ного раствора $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ при $pH = 3$. Для удаления избытка Fe^{2+} ткань, подготовленную для прививки, тщательно промывали указанным выше буферным раствором ($pH = 3$). Затем ткань, на которой сорбированы ионы Fe^{2+} , помещали в предварительно термостатированный водный раствор мономера (общий объем раствора 50 мл), в систему вводили необходимое количество H_2O_2 и выдерживали при заданной температуре в течение определенного времени. По окончании реакции продукт привитой сополимеризации тщательно промывали горячей водой и сушили. Образование гомополимера контролировали добавлением насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$, при наличии гомополимера образуется муть.

Состав привитых сополимеров целлюлоза — ПВК рассчитывали по содержанию азота, которое определяли по методу Кильдаля. Количество адсорбированного тканью гомополимера определяли по разности содержания азота в привитом сополимере до

и после обработки его дистиллированной водой при 100° в течение 10 час. с 10-кратной сменой воды. После такой обработки ткани в привитом сополимере целлюлозы содержание азота оставалось постоянным. Из буферного раствора выделяли непрореагировавший мономер ВК многократной экстракцией эфиром с последующим фракционированием.

Выводы

1. Впервые синтезирован привитый сополимер целлюлозы и поливинилкапролактама.

2. Изучено влияние ряда факторов на состав образующихся привитых сополимеров (концентрация перекиси, температура, продолжительность реакции, концентрация мономера в растворе).

3. Установлено, что привитый сополимер целлюлозы и поливинилкапролактама хорошо сорбирует кислотные красители и обладает повышенной светостойкостью.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
27 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ибрагимов, А. Д. Вирник, Ф. П. Сидельковская, М. А. Аскarov, З. А. Роговин, ЖВХО им. Менделеева, 11, № 2, 1966.
2. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 12.
3. Р. М. Лившиц, Д. А. Предводительев, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 60.
4. Б. О. Мориц, Ю. Р. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1463, 1965.
5. З. А. Роговин, Сунь Тун, А. Д. Вирник, Н. М. Хвостенко, Высокомолек. соед., 4, 574, 1962.
6. D. F. Bridgeford, Industr. and Engng. Chem., Prod. Res. Developm., 1, 45, 1962.
7. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1457.

SYNTHESIS OF CELLULOSE AND POLYVINYL CAPROLACTAM GRAFT-COPOLYMER

F. Ibragimov, F. P. Sidelkovskaya, M. A. Askarov

Summary

At the first time cellulose and polyvinylcaprolactam graft-copolymer was synthesized. The effect of different factors such as peroxide concentration, temperature, reaction time, monomer concentration was studied.

It was established that cellulose and polyvinylcaprolactam graft-copolymer is good sorbent of acidic dyes and possesses high light resistance.