

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ
ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Г. И. Станченко, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин

Возможность придания комплекса новых технически ценных свойств модифицированным целлюлозным волокнам может быть, по-видимому, значительно расширена прививкой из бинарных смесей мономеров [1]. Кроме того, прививка из бинарной смеси мономеров представляет существенный научный интерес, особенно в отношении выяснения кинетических особенностей этой реакции.

В данной статье приведены результаты, полученные нами при исследовании этого вопроса.

Экспериментальная часть

Синтез привитых сополимеров осуществляли так же, как и при обычном методе прививки переносом цепи от радикалов инициатора в блоке и водной эмульсии. В качестве исходного материала применяли вискозное штапельное волокно. Полученные продукты привитой сополимеризации для отделения гомополимеров экстрагировали соответствующими растворителями. Состав привитых цепей рассчитывали по количеству привитого полимера и элементарному анализу полученных продуктов.

Для определения степени набухания поперечные срезы волокон толщиной 10—15 μm зарисовывали под микроскопом до и после набухания при 20°. Степень набухания (%) определяли по изменению площади поперечного сечения волокна

$$\text{Степень набухания} = \frac{S_{\text{наб}} - S_{\text{сых}}}{S_{\text{сых}}} \cdot 100.$$

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены данные, характеризующие влияние природы сомономеров и их соотношения в исходной смеси мономеров на скорость привитой сополимеризации. Из приведенных данных видно, что при добавлении акрилонитрила (АН) к стиролу (Ст), винилацетату (ВА) и метилакрилату (МА) или винилиденхлорида (ВДХ) к МА наблюдается синергический эффект. Так, например, при проведении реакции в течение 60 мин. к вискозному штапельному волокну прививается 68% чистого АН и 7,2% чистого Ст, в то время как в тех же условиях прививается 235% смеси АН со Ст (63,5 мол. % АН). Применение смесей АН и ВДХ или Ст и МА не характеризуется наличием синергического эффекта. Скорость привитой сополимеризации смеси Ст с МА близка к аддитивной, а АН с ВДХ даже несколько ниже аддитивного значения. Резкое увеличение скорости фотоподвергнутой прививки смеси АН со Ст к целлофановой пленке по сравнению с прививкой каждого мономера в отдельности отмечено в работе [2]. Аналогичные результаты получены при радиационной прививке указанных мономеров к вискозному корду [3]. Возрастание скорости радиационной прививки к целлюлозным и поливинилспиртовым волокнам отмечено также при добавлении бутадиена к Ст и АН, АН к Ст [4]. Однако при радиационной прививке к вискозной кордной нити смесей Ст — метилметакрилат (ММА) — α -метилстирол — MMA, ВА — Ст синергический эффект не наблюдается [3].

Характерно, что состав привитых цепей как при проведении реакции в блоке, так и в водной эмульсии несколько отличается от состава статистического сополимера (рис. 3). При прививке смеси АН — Ст содержание АН в привитой цепи несколько выше, чем в статистическом сополимере.

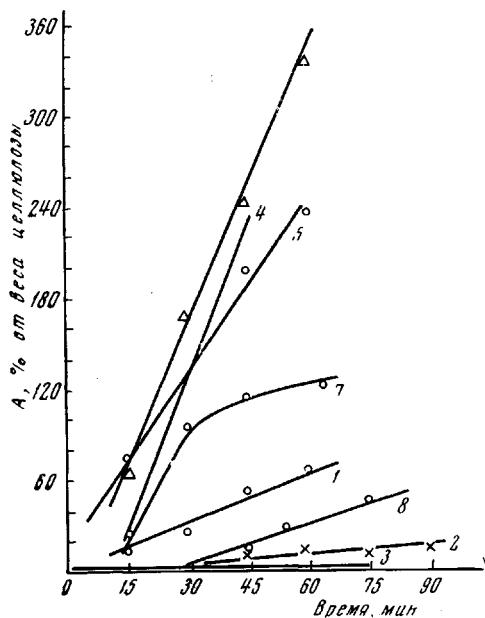


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на количество прививаемого полимера. Прививку проводили в блоке с использованием персульфата аммония [6]. Условия реакции: $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,01 \text{ г/г}$ волокна, 60, модуль 50

1 — АН; 2 — Ст; 3 — ВА; 4 — МА; 5 — АН + Ст (63,5 мол. % АН); 6 — АН + МА (63,5 мол. % АН); 7 — АН + ВА (63,5 мол. % АН); 8 — Ст + МА (36,5 мол. % Ст). A — количество привитого полимера

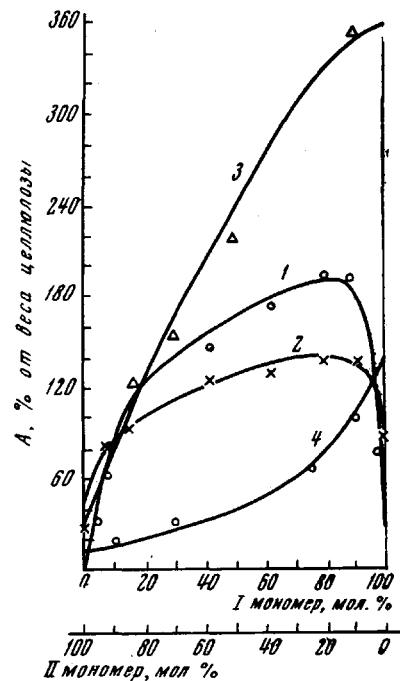


Рис. 2. Влияние состава исходной смеси мономеров на количество привитого полимера. Условия реакции в блоке см. рис. 1, прививку в водной эмульсии проводили на системе целлюлоза — $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ [7]: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,005\%$; суммарная концентрация мономеров 10,2%; 60°, модуль 50, эмульгатор 0,2% (алкамон ОС-20)

1 — АН + Ст (в блоке); 2 — АН + Ст (эмulsionь); 3 — ВДХ + МА (в блоке); 4 — АН + ВДХ (эмulsionь). A — количество привитого полимера

Повышение содержания АН по сравнению со статическим сополимером при радиационной прививке смеси АН — Ст к целлюлозе отмечено также [4]. Аналогичные закономерности имеют место и при прививке смеси АН — Ст к полиэтилену и политетрафторэтилену [5].

Приведенные выше данные о наличии синергического эффекта при прививке смесей некоторых мономеров по сравнению со статистической сополимеризацией можно объяснить, учитывая влияние количества мономеров, находящихся непосредственно в волокне, на скорость привитой сополимеризации. Действительно, при прививке ненабухающих в реакционной среде полимеров (АН, ВДХ) [10] или их сополимеров доступность целлюлозного материала вследствие локализации привитых цепей в малоупорядоченных участках волокна уменьшается в процессе реакции. При прививке смесей АН со Ст, ВА, МА и ВДХ с МА привитые цепи указанных сополимеров набухают в реакционной среде и доступность целлюлозы в этом случае возрастает с увеличением количества привитого полимера. Повышение количества привитого полимера объясняется резким увеличением длины привитых цепей (таблица).

Как видно из данных, приведенных на рис. 4, степень набухания модифицированных волокон в смеси мономеров (АН — Ст), а следовательно, и количество мономеров в волокне, значительно возрастает с увеличением количества привитого полимера (в случае данном, сополимера АН со Ст).

Влияние состава исходной смеси мономеров (АН—Ст) на количество привитого полимера, эффективность прививки, состав и характеристическую вязкость привитой цепи *

Содержание АН в исходной смеси, мол. %	Привес, % от веса целлюлозы		Эффективность прививки, %		Содержание азота в привитой цепи **, %		Характеристическая вязкость привитой цепи *** $[\eta]$, дЛ/г	
	прививка в блоке	прививка в эмульсии	прививка в блоке	прививка в эмульсии	прививка в блоке	прививка в эмульсии	прививка в блоке	прививка в эмульсии
							прививка	в эмульсии
0,0	0,0	27,0	—	—	—	0,0	—	1,55
8,5	62,0	80,1	64,1	55,0	2,8	2,4	2,75	—
16,2	123,8	92,3	62,8	54,4	6,2	5,4	5,50	2,3
42,7	145,5	121,0	77,0	70,2	9,0	8,5	7,30	3,8
63,5	172,0	128,2	76,3	72,1	10,0	9,6	7,00	4,6
79,6	176,2	139,7	89,3	80,6	11,9	12,1	7,00	4,95
94,0	193,0	134,5	94,0	89,4	18,9	18,2	—	3,55
97,0	76,5	127,5	98,1	98,7	22,7	22,6	1,50	—
99,0	77,0	81,5	99,2	98,5	24,8	24,5	1,2	—
100,0	27,8	85,0	98,8	98,5	—	26,0	1,16	3,45

* Условия прививки см. рис. 2. ** Выделение привитых цепей осуществляли гидролизом целлюлозы по методике [9]. *** $[\eta]$ определяли в диметилформамиде при 30° С.

Изменение содержания мономеров в волокне в процессе прививки объясняет различие в количестве привитого полимера при использовании систем АН — Ст и АН — ВДХ. Для объяснения различия в количестве привитого полимера при использовании систем АН — Ст и Ст — МА, сополимеры которых набухают в реакционной среде, требуются дополнительные исследования, которые проводятся нами в настоящее время.

Наблюдаемое обогащение цепи привитого сополимера акрилонитрилом при прививке смеси АН — Ст по сравнению со статистическим сополимером, по-видимому, объясняется тем, что скорость диффузии АН в содержащий привитый сополимер целлюлозный материал выше, чем Ст, что приводит к повышению концентрации АН в смеси мономеров в волокне.

m_1 , %

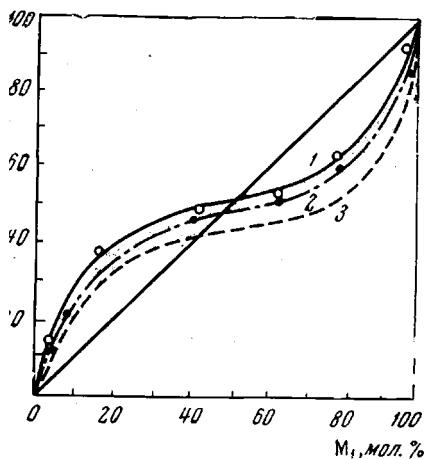


Рис. 3. Кривые состава сополимера АН + Ст:

1 — привитый сополимер; 2 — не привитый сополимер, образовавшийся в процессе прививки; 3 — статистический сополимер по данным [8]. Условие реакции см. рис. 1. M_1 — содержание АН в исходной смеси мономеров, m_1 — содержание АН в сополимере

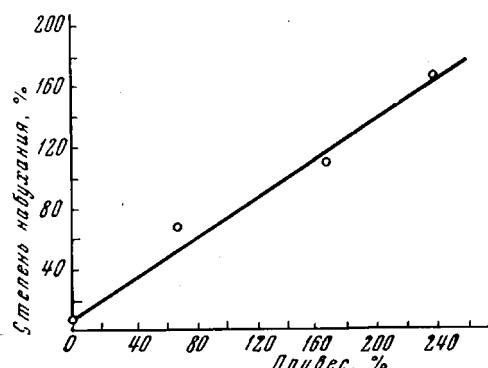


Рис. 4. Зависимость степени набухания модифицированных прививкой смеси Ст — АН целлюлозных волокон от количества привитого сополимера. Набухание проводили в смеси Ст и АН (63,5 мол. % АН). Состав привитой цепи — 54,5 мол. % АН

Выводы

1. Исследована привитая сополимеризация целлюлозы с бинарными смесями винильных мономеров методом переноса цепи от радикалов инициатора.

2. Показано, что при прививке смесей акрилонитрил + стирол, акрилонитрил + винилацетат и акрилонитрил + метилакрилат наблюдается резко выраженный синергический эффект. Количество прививаемого сополимера значительно выше, чем каждого из мономеров в отдельности. Состав привитой цепи акрилонитрил — стирол отличается от состава статистического сополимера, полученного в тех же условиях.

3. Приведено объяснение этих фактов.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
11 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Лившиц, Л. С. Гальбрейх, ЖВХО им. Менделеева, 11., 657, 1966.
2. N. Geacintov, V. Stannet, E. Abrahamson, I. Hermans, J. Appl. Polymer Sci., 3, 54, 1960.
3. Рапсон, Квасниска, Химия и технол. полимеров, 1965, № 5, 107.
4. I. Sakurada, T. Okada, S. Hatakeyama, F. Kumura, J. Polymer Sci., C2, 752, 1963.
5. G. Odian, A. Rossi, E. Ratchik, T. Acker, J. Polymer Sci., 54, 511, 1961; 57, 661, 1962.
6. Б. П. Морин, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А9, 857, 1967.
7. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1529, 1965.
8. R. Fordyce, E. Chapin, J. Amer. Chem. Soc., 63, 581, 1947.
9. F. Blouin, N. Morris, I. Arthur, Textile Res. J., 36, 309, 1966.
10. Т. С. Сыдыков, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Хим. волокна, 1968, № 1, 42.