

УДК 541.64:678.542:678-13

**СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ИЗ СМЕСИ N-ВИНИЛЛАКТАМ — БУТИЛМЕТАКРИЛАТ
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ МОНОМЕРОВ**

Ф. Ибрагимов, Д. Мужамадалиев, Т. Г. Гафуров

Ранее нами была [1] изучена реакция прививки на целлюлозу смеси N-виниллактамов (ВЛ) с метилметакрилатом.

Цель данной работы — синтез привитых сополимеров целлюлозы из смеси мономеров ВЛ с бутилметакрилатом (БМА), определение состава сополимеров в привитой цепи, коэффициента относительных активностей мономеров и некоторых физико-химических свойств.

В качестве ВЛ применяли N-винилпирролидон (ВП), N-винилкапролактam (ВК). Прививку осуществляли в окислительно-восстановитель-

Таблица 1

Влияние состава исходной смеси мономеров на количество привитого сополимера (Условия прививки: модуль ванны $M = 1 : 50$; $H_2O_2 - 0,03\%$; 65° ; время — 3 часа)

| Соотношение мономеров, моли | | Общая концентрация мономеров в реакционной смеси, % | | Привес от веса исходной целлюлозы, % | | Содержание азота в привитом сополимере, % | | Состав привитого сополимера, % | | | | | |
|-----------------------------|-------|---|------|--------------------------------------|-------|---|------|--------------------------------|------|------|-----------|------|------|
| БМА | ВП:ВК | ВП | ВК | ВП | ВК | ВП | ВК | целлюлоза | БМА | ВП | целлюлоза | БМА | ВК |
| 1 | 1 | 6,26 | 6,0 | 40,0 | 12,1 | 0,58 | 0,52 | 70,6 | 24,8 | 4,6 | 79,6 | 15,2 | 5,2 |
| 1 | 3 | 10,5 | 11,6 | 54,6 | 65,0 | 0,82 | 1,83 | 64,2 | 29,3 | 6,5 | — | — | — |
| 1 | 6 | 16,0 | 19,4 | 111,0 | 164,0 | 3,0 | 3,15 | 47,4 | 28,8 | 23,8 | 37,8 | 30,9 | 31,3 |
| 1 | 8 | 20,0 | 25,0 | 68,4 | 182,7 | 1,82 | 3,53 | 68,9 | 21,0 | 10,1 | 35,5 | 29,3 | 35,2 |

ной системе перекись водорода — соль металлов переменной валентности [2]. Данные по влиянию состава исходной смеси на количество сополимера приведены в табл. 1.

Анализ состава образующихся продуктов позволил установить, что прививаемые мономеры образуют сополимерные цепочки, присоединенные к макромолекулам целлюлозы, а не отдельная полимеризация винилпирролидона и бутилметакрилата.

Аналогичная реакция проведена с БМА и ВК при различных соотношениях мономеров в исходной смеси (1 : 1; 1 : 3; 1 : 6; 1 : 8), где обнаружены сходные закономерности.

Прививку ВЛ и БМА к целлюлозе проводили при различных соотношениях компонентов в исходной смеси (0,1 : 0,9; 0,25 : 0,75; 0,5 : 0,5; 0,75 : 0,25; 0,9 : 0,1 мол. доли), что позволило установить характер процесса прививки для взятых пар мономеров. Зависимость между концентрациями исходных мономеров и выходами полученных привитых сополимеров целлюлозы показана на рис. 1, из которого видно, что с увели-

чением концентрации ВЛ в реакционной среде выход привитых сополимеров несколько снижается, но содержание ВЛ увеличивается. Такая же картина наблюдается с ВК. Для получения информации об относительных активностях мономерных пар ВЛ — БМА и ВК — БМА и изучения зависимости между концентрациями исходных мономеров и количеством их звеньев в привитой части в полученном привитом сополимере целлюлозы были выделены боковые цепи синтетического полимера гидролизом

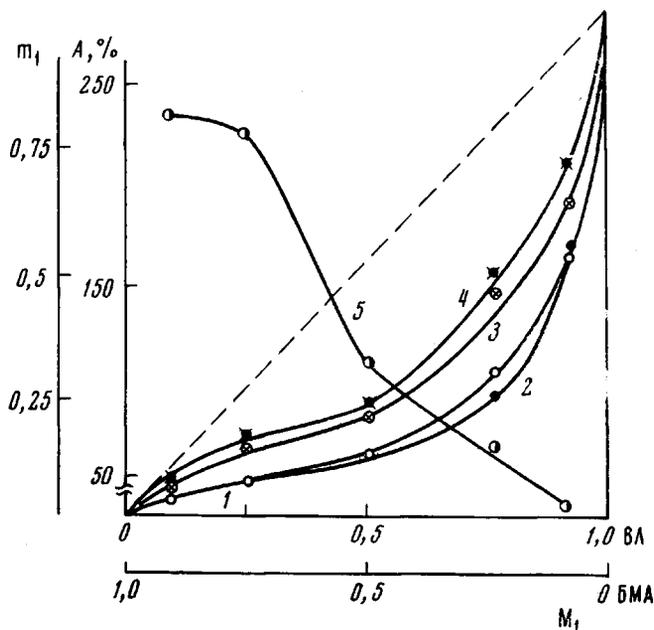


Рис. 1. Влияние реакционной смеси ВЛ и БМА на состав и количество привитого полимера:

1, 2 — состав привитого сополимера ВЛ — БМА; ВК — БМА; 3, 4 — состав сополимера при блочной сополимеризации ВЛ — БМА; ВК — БМА; 5 — количество привитого полимера из смеси ВЛ — БМА, M_1 — мольная доля ВЛ в исходной смеси мономеров; m_1 — мольная доля ВЛ в сополимере; A — количество привитого полимера

целлюлозного «хребта» 72%-ной серной кислотой [3]. В сополимере ВК — БМА после соответствующей очистки определяли содержание азота и рассчитывали состав. Анализ кривых на рис. 1 показывает, что форма кривой состава сополимеров, выделенных гидролизом, аналогична форме, полученной при блочной сополимеризации ВЛ и БМА. Зависимости соответствуют положению, когда $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$, а реакционная способность мономеров M_2 по отношению к R_1' и R_2' выше, чем мономеров M_1 .

Для определения относительных активностей мономеров была проведена реакция прививки и сополимеризации в блоке при неглубоких степенях превращения ВЛ — БМА (10 : 90, 50 : 50; 90 : 10 мол.%) (табл. 2 и 3).

Из табл. 2 следует, что с увеличением концентрации ВЛ в исходной смеси степень прививки увеличивается. БМА значительно активнее вступает в реакцию сополимеризации, чем ВЛ и ВК. Наиболее высокое содержание звеньев ВЛ в сополимерах составляет ~ 52 мол. %.

Для сравнения состава сополимеров с составом привитой сополимерной части на целлюлозе, нами была изучена сополимеризация ВЛ с БМА в блоке (в качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), температура реакции 65° , продолжительность — 0,5 часа (табл. 3)).

Таблица 2

Зависимость состава сополимера от характера исходной смеси ВЛ (M_1) и БМА (M_2)
(Условия прививки: $M = 1 : 50$; концентрация мономера — 1 моль/л;
 H_2O_2 — 0,03%; 65°; вес волокна — 1 г; время — 3 часа)

| Мольная доля мономеров в исходной смеси M_1 | Привес, % | Выход сополимеров после гидролиза целлюлозы, % | Содержание азота в привитом сополимере после гидролиза целлюлозы % | Состав сополимеров, мол. доли (m_1) | Концентрация мономеров, ммоль | | | |
|---|-----------|--|--|---|-------------------------------|---------|-----------|---------|
| | | | | | $[M_1^0]$ | $[M_1]$ | $[M_2^0]$ | $[M_2]$ |
| ВП | | | | | ВП | | БМА | |
| 0,1 * | 13,4 | 2,7 | 0,51 | 0,05 | 3,59 | 3,55 | 32,39 | 31,46 |
| 0,5 * | 50,6 | 8,7 | 1,2 | 0,20 | 19,78 | 19,42 | 19,78 | 16,93 |
| 0,9 | 99,5 | 19,2 | 5,8 | 0,52 | 39,52 | 35,85 | 4,23 | 0,18 |
| ВК | | | | | ВК | | БМА | |
| 0,1 | 26,3 | 4,9 | 0,46 | 0,05 | 3,45 | 3,37 | 32,04 | 30,41 |
| 0,5 | 83,1 | 18,1 | 1,07 | 0,11 | 17,88 | 17,19 | 17,88 | 12,20 |
| 0,9 | 64,1 | 8,7 | 5,15 | 0,52 | 32,19 | 30,59 | 3,51 | 2,09 |

* Продолжительность реакции — 1 час.

Таблица 3

Экспериментальные данные для определения относительных активностей ВЛ (M_1) и БМА (M_2)

| M_1 | Выход сополимеров, % | Содержание азота в сополимере, % | m_1 | Концентрация мономеров, ммоль | | | |
|-------|----------------------|----------------------------------|-------|-------------------------------|---------|-----------|---------|
| | | | | $[M_1^0]$ | $[M_1]$ | $[M_2^0]$ | $[M_2]$ |
| ВП | | | | ВП | | БМА | |
| 0,1 | 80,4 | 0,6 | 0,06 | 3,59 | 1,88 | 32,39 | 5,43 |
| 0,5 | 55,0 | 1,94 | 0,189 | 19,78 | 16,00 | 19,72 | 3,34 |
| 0,9 | 22,3 | 6,2 | 0,617 | 39,52 | 33,77 | 4,23 | 0,29 |
| ВК | | | | ВК | | БМА | |
| 0,1 | 15,3 | 0,4 | 0,041 | 3,45 | 2,51 | 32,04 | 29,69 |
| 0,5 | 16,4 | 1,3 | 0,132 | 17,88 | 17,13 | 17,88 | 12,86 |
| 0,9 | 13,3 | 5,1 | 0,513 | 32,19 | 29,26 | 3,51 | 1,28 |

На основании данных табл. 2 и 3 определяли r_1 и r_2 графическим методом с использованием интегрального уравнения Майо и Льюиса [4]. Найдено, что относительные активности мономеров равны: ВП — БМА $r_1 = 0,23 \pm 0,01$; $r_2 = 1,16 \pm 0,03$; ВК — БМА $r_1 = 0,24 \pm 0,01$; $r_2 = 1,73 \pm 0,06$. Из этого видно, что в случае образования привитого сополимера целлюлозы из смеси двух мономеров реакционные способности последних в целом характеризуются теми же тенденциями, как и в случае обычной сополимеризации: ВП — БМА $r_1 = 0,21 \pm 0,01$; $r_2 = 1,99 \pm 0,03$; ВК — БМА $r_1 = 0,22 \pm 0,01$; $r_2 = 1,14 \pm 0,05$ (r_1 и r_2 рассчитаны нами впервые по данным табл. 3). Некоторое различие в значениях реакционных способностей мономеров можно отнести к гетерофазному характеру системы и искажению вследствие этого истинных значений r_1 и r_2 .

Величины r_1 и r_2 показывают, что образование привитых сополимеров, таких как целлюлоза — поли-N-винилпирролидон (ПВП), целлюлоза — поли-N-винилкапролактан (ПВК), целлюлоза — полибутилметакрилат (ПБМА) в данном случае отсутствует. При синтезе привитого сополимера целлюлозы из смеси двух виниловых мономеров состав привитой

цепочки целлюлозы совпадает с составом сополимеров, полученных блочным методом.

Исходное и модифицированное вискозное волокно исследовали на светостойкость при облучении УФ-лампой ПРК-2. Полученные данные приведены на рис. 2, из которого видно, что при облучении исходного волокна в течение 75 час. прочность на разрыв сохраняется в пределах 56% от исходной, а модифицированного отдельно взятого ПВП в пределах 67%; ПБМА — 68%. При прививке смесей ВП — БМА (10 : 90 мол.%) или ВП — БМА (90 : 10 мол.%) наблюдается повышение светостойкости волокон. Так, при облучении смесей в течение 75 час. в соотношениях ВП — БМА = 10 : 90 и ВП — БМА = 90 : 10 мол.% прочность на разрыв составляет соответственно 70 и 74% от исходной величины.

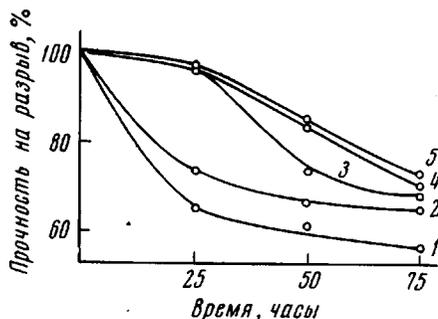


Рис. 2. Изменение прочности на разрыв (% от начальной) исходного и модифицированного вискозных волокон на основе ВП-БМА:

1 — исходное волокно; 2, 3 — волокно, модифицированное с ПВП (ВП — 10%, 1 час, привес — 8,1%, $N = 1,2\%$); ПБМА (БМА — 10%, 1 час, привес — 38,6%); 4, 5 — волокно, модифицированное из смеси ВП — БМА (10 : 90 мол.%), концентрация смеси — 5%, 0,5 часа, привес — 23,1%, $N = 0,4\%$; ВП : БМА (90 : 10 мол.%), концентрация смеси — 5%, 1 час, привес — 26,7%, $N = 1,0\%$

Экспериментальная часть

Использовали свежеперегнанные мономеры ВП (т. кип. 71—72°/2,5 мм; $n_D^{20} 1,5117$, $d_4^{20} 1,0458$); ВК (т. кип. 94—95°/4 мм, $n_D^{20} 1,5135$, $d_4^{20} 1,0290$ [5]); *n*-БМА очищали от ингибитора, промывали 0,5%-ной щелочью и перегоняли в вакууме (т. кип. 60°/20 мм, $n_D^{20} 1,4200$, $d_4^{20} 0,984$). В качестве инициатора применяли ДАК с чистотой 99,9%.

Синтез привитых сополимеров. Готовили рабочие растворы с различными мольными соотношениями ВП и БМА (10 : 90; 25 : 75; 50 : 50; 75 : 25; 90 : 10 мол.%). Во всех случаях концентрации смеси

мономеров равны 1 моль/л. Приготовленный раствор термостатировали, затем 1 г вискозного волокна помещали в свежеприготовленный 0,1%-ный раствор соли Мора [2], выдерживали 10 мин., промывали дважды дистиллированной водой и опускали в предварительно термостатированный раствор или эмульсию мономеров и добавляли 0,03% H_2O_2 ($M = 1 : 50$, 65°, продолжительность 3 часа). После окончания реакции, привитую целлюлозу промывали ацетоном, экстрагировали этанолом, дихлорэтаном и сушили до постоянного веса. Гидролиз привитых сополимеров проводили 72%-ной серной кислотой [3]. Выделенный сополимер ВП — БМА, ВК — БМА промывали водой, сушили и переосаждали из дихлорэтана метанолом. Определяли выход, содержание азота, состав сополимеров и их растворимость. Сополимеры хорошо растворяются в хлороформе, дихлорэтаноле, диметилформамиде, бензоле, ацетоне и нерастворимы в метаноле, этаноле, диэтиловом и петролейном эфирах. Все сополимеры порошкообразны и гигроскопичны.

Сополимеризация ВП, ВК с БМА в блоке. Сополимеризацию проводили при различных мольных соотношениях исходных компонентов (10 : 90; 25 : 75; 50 : 50; 75 : 25; 90 : 10 мол.%) в стеклянной ампуле в присутствии ДАК (0,2% от общего веса мономеров, количество мономеров 5 г) при 60° в течение 1 часа. Полученные сополимеры растворяли в дихлорэтаноле и очищали перегонкой водяным паром. Выделенные сополимеры растворяли в дихлорэтаноле и осаждали метанолом, сушили до постоянного веса и определяли содержание азота. Исходя из состава сополимера, строили кривую состава сополимера.

Выводы

1. Получены привитые сополимеры целлюлозы из смеси двух виниловых мономеров: N-винилпирролидон (ВП) и *n*-бутилметакрилат (БМА), N-винилкапролактан (ВК) и БМА, где основной цепью является целлюлоза, а боковыми цепями сополимеры двух мономеров.

2. Установлено, что состав и растворимость привитой цепи ВП — БМА, ВК — БМА одинаковы с составом блочного сополимера, полученного в тех же условиях.

3. Определены коэффициенты активности ВП — БМА ($r_1 = 0,23 \pm 0,01$; $r_2 = 1,16 \pm 0,03$), ВК — БМА ($r_1 = 0,21 \pm 0,01$; $r_2 = 1,73 \pm 0,06$) при привитой части целлюлозы, которые оказались близкими к величинам блочной сополимеризации.

4. Найдено, что при прививке смесей ВП — БМА, ВК — БМА имеет место некоторое повышение светостойкости вискозного волокна.

Научно-исследовательский институт химии
и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
28 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ибрагимов, З. Страту, Ф. П. Сидельковская, М. А. Аскарлов. Узб. химич. ж., 1967, № 4, 41; З. Страту, Ф. Ибрагимов, М. А. Аскарлов, П. П. Ларин, Ф. П. Сидельковская. Узб. химич. ж., 1968, № 4, 50; Д. Мухамадалиев, Ф. Ибрагимов, Ф. П. Сидельковская, Т. Г. Гафуров, Тезисы доклада на III Всесоюзной конференции по химии ацетилена, Душанбе, 1968, стр. 97.
2. Д. Бриджфорд, Химия и технология полимеров, 1962, № 9, 61.
3. А. А. Мовсум-Заде, Е. С. Горнякова, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., 6, 1344, 1964.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
5. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Ибрагимов, Высокомолек. соед., 3, 976, 1961.

SYNTHESIS OF CELLULOSE CRAFT-COPOLYMERS FROM THE MIXTURES WITH N-VINYLLACTAME AND BUTYLMETHACRYLATE AND DETERMINATION OF THE MONOMER ACTIVITY

F. Ibragimov, D. Mukhamadaliyev, T. G. Gafurov

Summary

Graft-copolymers of cellulose have been prepared using binary mixtures of vinyl monomers such as N-vinylpyrrolidone (VP) — *n*-butylmethacrylate (BMA) and N-vinylcaprolactame (VC) — BMA. Composition and solubility of the grafted copolymer chains are identical to ones prepared by polymerization in mass. The reactivity ratios are VP — BMA ($r_1 = 0.23 \pm 0.01$, $r_2 = 1.16 \pm 0.03$), VC — BMA ($r_1 = 0.21 \pm 0.01$, $r_2 = 1.73 \pm 0.06$). The high resistance of the cellulose fiber is increased after grafting.
