

УДК 541.64:547.39

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СО СМЕСЬЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
С Н-ВИНИЛТИОПИРРОЛИДОНОМ

Д. Мухамадалиев, А. Адылов, Ф. Ибрагимов,
Ю. Т. Таипулатов, Т. Г. Гафуров, Х. У. Усманов

Ранее были получены привитые сополимеры целлюлозы из смеси N-виниллактамов с виниловыми мономерами, содержащими в своем составе азот [1], обладающие повышенной эластичностью, прочностью на истирание, бактерицидностью, светостойкостью и комплексообразованием с ионами металлов. Поэтому представляло интерес синтезировать привитые сополимеры целлюлозы с N-венилтиопирролидоном (ВТП), так как в пятичленном цикле ВТП содержатся азот и сера, которые могут придать целлюлозным препаратам указанные выше свойства, а также глубокую накрашиваемость и светозащитные свойства.

Метилметакрилат (ММА) дает целлюлозным волокнам шерстеподобность. Поэтому при использовании для прививки MMA в смеси ВТП можно получить материалы, обладающие комбинированным комплексом ценных свойств. Исходя из этого, интересно было синтезировать привитые сополимеры целлюлозы со смесью указанных выше мономеров.

Экспериментальная часть

ВТП получали по методу [2], т. пл. 62°. MMA свежепергнаний, т. кип. 96°/680 мм, n_D^{20} 1,4150, d_4^{20} 0,936. Исходный материал — штапельное вискозное волокно. Для синтеза привитых сополимеров использовали метод Бриджефорда [3]. Вискозное штапельное волокно помещали на 10 мин. при 20° в 100 мл свежеприготовленного 0,1%-ного раствора соли Мора. Для удаления избытка Fe^{2+} волокно дважды промывали в 100 мл дистиллированной воды. Затем волокно помещали в предварительно термостатированный раствор (или эмульсию) мономеров, содержащую смесь MMA и ВТП (12,6 : 87,4 мол. %), добавляли 16,7 мл 1,5%-ного H_2O_2 при модуле ванны 1 : 50. Температура реакционной смеси 65°, продолжительность реакции 3 часа. По окончании реакции продукт привитой сополимеризации промывали хлороформом, этанолом для удаления образовавшегося гомополимера. Экстрагировали в смеси хлороформа с бензолом в приборе Сокслета в течение 6 час., сушили до постоянного веса и определяли содержание серы и азота.

Обсуждение результатов

Было изучено влияние мольных соотношений исходных реагентов в реакционной смеси на состав образующихся привитых сополимеров. Найдено, что с увеличением мольной концентрации MMA в реакционной среде привес увеличивается (табл. 1). Низкая мольная концентрация MMA в реакционной смеси приводит к уменьшению образования привитого сополимера. Так, например, при соотношении исходных мономеров в реакционной смеси MMA : ВТП (12,6 : 87,4 мол. %) привес на целлюлозе составляет 10,5%, при этом привитая часть составляла для MMA — 7,2 мол. % и для ВТП — 2,3 мол. %. Иная картина наблюдается в том слу-

чае, когда $\text{ММА} : \text{ВТП} = 87,4 : 12,6$ мол.%; привес составляет 37,6%, из них 24,6 MMA и 2,7 мол.% ВТП. С дальнейшим повышением содержания исходных мономеров на 8% выход привитой части еще больше повышается, при этом найдено 28,6 MMA и 6,2 мол.% ВТП.

Изучали влияние времени прививки на состав привитого сополимера (концентрация мономеров в смеси 12,5%, продолжительность реакции — 1 час). Найдено азота 0,44%; в этих условиях состав привитых сополимеров целлюлозы составлял, мол.%: целлюлоза — 86,6, ВТП — 1,8; MMA —

Таблица 1

Влияние мольных соотношений мономеров MMA (M_1) и ВТП (M_2) на состав прививаемого сополимера

(Условия прививки: модуль ванны 1 : 50, H_2O_2 — 0,5%, 65°, 3 часа)

$M_1 : M_2$	Общая концентрация мономеров в реакционной смеси, %	Привес, %	Содержание серы в привитом сополимере, %	Состав привитого сополимера, мол. %		
				целлюлоза	MMA	ВТП
12,6 : 87,4	4,5	10,5	0,58	90,5	7,2	2,3
87,4 : 12,6	4,0	37,6	0,66	72,7	24,6	2,7
87,4 : 12,6	8,0	53,3	1,55	65,2	28,6	6,2
57,0 : 43,0	4,0	15,6	1,42	86,5	7,9	5,6
57,0 : 43,0	8,0	31,5	1,37	76,1	18,5	8,6
57,0 : 43,0	12,5	42,2	2,15	70,3	21,1	8,6

11,6; тогда как при 4 час. прививки содержание азота 1,25% (целлюлоза — 79,2; ВТП — 5,0; MMA — 15,8 мол.%). Таким образом, полученные данные по содержанию азота и серы показывают, что с увеличением содержания ВТП в реакционной смеси и продолжительности реакции увеличивается содержание ВТП в привитой части полимера. Следовательно, получить сополимер с содержанием ВТП в привитой части больше 8,6 мол.% нам не удалось. Этот факт можно объяснить тем, что в начальной стадии процесса прививки MMA, как более активный мономер, расходуется быстрее, и образующаяся привитая цепь больше обогащается звеньями MMA, нежели звеньями ВТП. С увеличением выхода привитого сополимера радикал ВТП постепенно присоединяется к макрорадикалу MMA.

Для того чтобы изучить зависимость между концентрациями исходных мономеров и количеством их звеньев в привитой части полученного привитого сополимера целлюлозы был произведен гидролиз [4]. Целлюлозная часть привитого сополимера при гидролизе разрушается до глюкозы и переходит в раствор. Выделенные привитые цепи, состоящие из MMA и ВТП, растворяли в дихлорэтане и осаждали петролейным эфиром, затем высушивали до постоянного веса, определяли содержание азота и рассчитывали состав (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что состав сополимеров зависит от соотношения мономеров в исходной смеси, причем сополимеры беднее ВТП, чем в исходной реакционной смеси. С увеличением количества ВТП в исходной смеси вязкость привитой цепочки фактически не меняется.

Изучали светостойкость модифицированных вискозных волокон. При облучении УФ-светом контрольного образца в течение 75 час. прочность понижается на 50, а модифицированного — на 20% (содержание сополимера — 24, серы — 1,5%).

Для выяснения механизма взаимодействия целлюлозы с MMA и ВТП был применен ИК-спектроскопический метод исследования. Снимали ИК-спектры винилпирролидона (ВП), ВТП, поливинилтиопирролидона (ПВТП), полиметилметакрилата (ПММА), контрольного образца целлюлозы, подвергнутого всем условиям обработки без мономеров, и привитой

целлюлозы с указанными выше мономерами. Интерпретация колебательных спектров веществ, содержащих в своем составе $C = S$ -группы, сложна, они находятся в широком интервале ($1500 - 1050 \text{ см}^{-1}$), и на колебательные спектры этих групп определенным образом влияют соседние заместители [6, 7]. Для сравнения колебательных спектров ВТП снимали спектр ВП, который приведен на рис. 1, а, б. ИК-спектры этих веществ

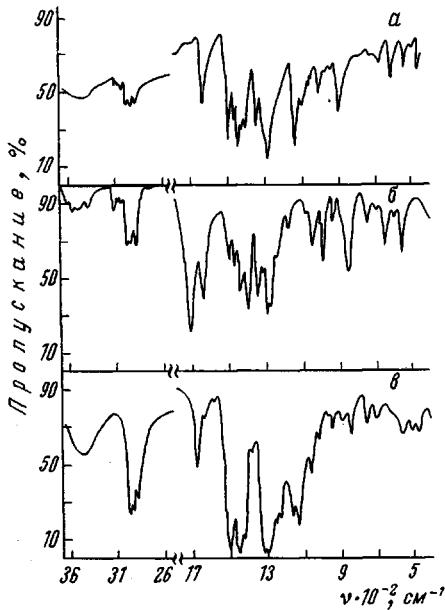


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры поглощения винилтиопирролидона (а), винилпирролидона (б) и поливинилтиопирролидона (в)

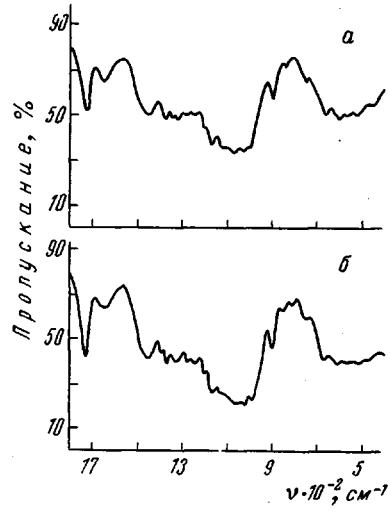


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры поглощения привитого сополимера целлюлозы с привесом 26 (а) и 42,2% (б)

отличаются тем, что в спектре ВП имеется полоса поглощения при 1710 см^{-1} , которая соответствует $C = O$ -группе. В спектре ВТП эта полоса отсутствует, а появляются новые полосы поглощения при 1495 и 1136 см^{-1} , которые можно отнести к $N - C = S$ и $C = S$ -группам соответственно [6, 8]. В спектре ПВТП (рис. 1, в) появляется новая полоса поглощения при 1680 см^{-1} . Появление полосы поглощения, относящейся к $C = S$ -связи [6], свидетельствует о том, что в условиях прививки ВТП находится в двух таутомерных формах (тиоамидной и тиоимидной). Нами были сняты ИК-спектры ПММА, а также привитого сополимера целлюлозы из смеси ММА — ВТП с привесом 26 и 42,2%. Как видно из рис. 2, в ИК-спектре привитых сополимеров целлюлозы, содержащих в боковой цепи сополимеры ММА — ВТП, появляются новые полосы поглощения: 1730, 1160, 900 и 860 см^{-1} . Полоса поглощения 1730 см^{-1} относится к $C = O$ -группе, полоса 1136 см^{-1} в спектре ПВТП в обработанной целлюлозе смещается до 1160 см^{-1} . Кроме того, в образцах обработанной целлюлозы с увеличением привеса увеличивается интенсивность указанных выше полос поглощения. Были сняты спектры контрольного образца целлюлозы и механической смеси целлюлозы и гомополимера. Подсчитаны оптические плотности и измерены площади полосы поглощения гидроксильных групп, включенных в водородную связь (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что площадь полосы поглощения гидроксильных групп, включенных в водородную связь, с увеличением привеса соответ-

ственно уменьшается. Это уменьшение площади полосы поглощения гидроксильных групп, включенных в водородную связь целлюлозы, объясняется тем, что они, по-видимому, вступают во взаимодействие с ММА и ВТП.

Кроме того снимали ИК-спектры дифференциальным методом (рис. 3) двумя способами.

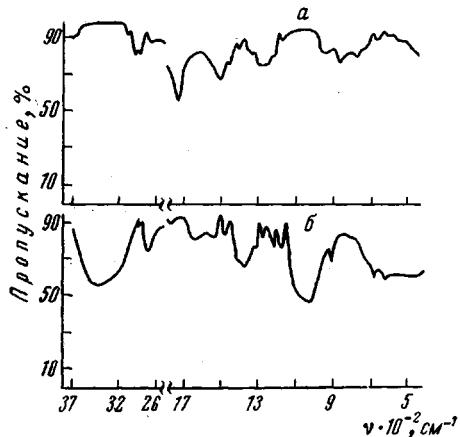


Рис. 3

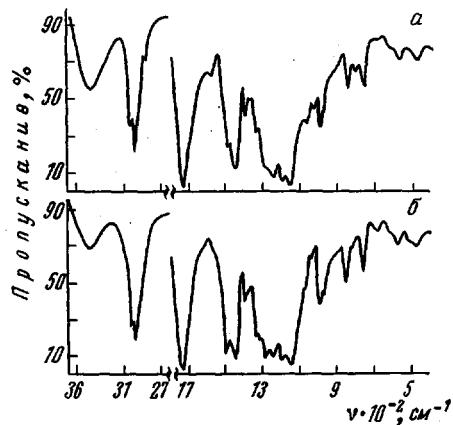


Рис. 4

Рис. 3. Дифференциальные спектры: из ИК-спектра привитого сополимера целлюлозы вычен ИК-спектр целлюлозы (а) и сополимера ММА – ВТП (б)

Рис. 4. ИК-спектры поглощения привитого сополимера ММА – ВТП после гидролиза целлюлозы (50 : 50 мол. %) (а) и статического сополимера ММА – ВТП (б)

1. Из ИК-спектра привитого сополимера целлюлозы вычитали спектр целлюлозы. Полученный спектр в основном идентичен со спектром сополимера ММА – ВТП с тем отличием, что появляется новая полоса 1160 см^{-1} .

Таблица 3

Таблица 2
Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси ММА (M_1) и ВТП (M_2)

M_2	Содержание азота в привитом сополимере после гидролиза целлюлозы, %	Состав сополимера, мол. %		[η]
		m_1	m_2	
14	0,87	93,0	7,0	0,17 *
20	1,03	92,0	8,0	0,12
40	1,20	91,0	9,0	0,06
50	1,58	88,0	12,0	0,05
80	1,32	90,0	10,0	—

* 0,224 г вещества в 100 мл хлороформа. Молекулярный вес 52 720 [5].

Изменение площади полосы поглощения гидроксильных групп целлюлозы в зависимости от привеса

Наименование образца	Привес, %	Площадь $S, \text{см}^2$
Контрольный	—	55
Привитый сополимер ММА и ВТП	26,0	46
То же	42,2	39
Механическая смесь целлюлозы с ПММА и ПВТП	42,2	57

2. Из спектра привитого сополимера целлюлозы вычитали спектр сополимера ММА – ВТП. В данном случае появляется полоса поглощения 1160 см^{-1} , которая относится к простой эфирной С – О – С-связи.

Для выяснения химического взаимодействия целлюлозы с ММА и ВТП был осуществлен гидролиз (72%-ная серная кислота) привитого со-

полимера целлюлозы с ММА и ВТП и снят ИК-спектр. Как видно из рис. 4, в спектре продукта гидролиза (сополимер ММА — ВТП) интенсивность полосы поглощения гидроксильной группы больше, чем у гомополимера.

Имеются также полосы поглощения при 2800 , 1380 см^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям метильной группы, которая остается после гидролиза сополимера целлюлозы с ММА — ВТП [9]. Полоса поглощения 1550 см^{-1} относится к деформационным колебаниям NH-группы [6]. Появление этой полосы поглощения, по-видимому, в гидролизованном сополимере ВТП находится в тиоамидной форме. Увеличение интенсивности полосы поглощения гидроксильных групп в продукте гидролиза относительно гомополимера приводит к предположению о том, что гидролиз происходит между глюкозидными связями, а не в привитой части сополимера целлюлозы.

Выводы

Синтезированы привитые сополимеры целлюлозы со смесью двух виниловых мономеров: метилметакрилата (ММА) и N-винилтиопирролидона (ВТП), где основной цепью является целлюлоза, а боковыми цепями — сополимеры ММА — ВТП. Химическое взаимодействие целлюлозы и ММА — ВТП подтверждено ИК-спектроскопическим методом.

Научно-исследовательский институт химии
и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
28 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ибрагимов, З. Страту, Ф. П. Сидельковская, М. А. Аскarov, Узб. химич. ж., 1967, № 4, 41.
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, А. А. Аветисян, М. Г. Зеленская, Б. В. Лопатин, Докл. АН СССР, 153, 1089, 1963.
3. Д. Бриджфорд, Химия и технология полимеров, 1962, № 9, 61.
4. А. А. Мовсум-Заде, Е. С. Горяинова, Р. М. Лифшиц, З. А. Роговин, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., 6, 1340, 1964.
5. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, 1962, стр. 40.
6. Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская, З. Г. Караплан, ИК-спектры и рентгенограмма гетерорганических соединений, изд-во «Химия», 1969, стр. 5.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 406.
8. Г. М. Гальперн, Ф. П. Сидельковская, В. Ф. Андреанов, Н. П. Яндурова, Ж. прикл. спектроскопии, 8, 671, 1968.
9. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, изд-во «Наука и техника», 1962, стр. 66.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF GRAFT COPOLYMERS OF CELLULOSE AND A MIXTURE OF METHYL METHACRYLATE AND N-VINYLTIOPYRROLIDONE

D. Mukhamadaliev, A. Adylov, F. Ibragimov,
Yu. T. Tashpulatov, T. G. Gafurov, Kh. U. Usmanov

Summary

The conditions of preparation of graft copolymers of cellulose and a mixture of methyl methacrylate (MMA) and N-vinylthiopyrrolidone (VTP) with the use of a redox system have been established. The chemical interaction of cellulose with MMA and VTP has been revealed by IR-spectroscopy.