

УДК 541.64 : 547.458. 81

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ПРИВИВКОЙ ФТОРАЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ

*Т. М. Александрова, З. А. Роговин, Л. С. Слеткина,
Ю. А. Чебурков*

Модификация свойств поверхности целлюлозных материалов с целью придания им несмачиваемости имеет большое значение для создания защитных материалов, требуемых в различных отраслях промышленности.

Эффект несмачиваемости твердых тел определяется, как известно, величиной свободной поверхностной энергии тела, зависящей от химического и молекулярного состава этого тела, а также структуры его поверхности [1].

Изменение величины свободной поверхностной энергии твердого тела может быть достигнуто введением в состав материала различных веществ, особенно фторорганических соединений [2].

Высокого и устойчивого эффекта несмачиваемости удается достичнуть при получении производных целлюлозы с фторорганическими соединениями, особенно при синтезе привитых сополимеров целлюлозы с фторсодержащими мономерами [3].

В литературе имеются данные о возможностях изменения в широких пределах адгезионных свойств и несмачиваемости поликапримидных, полиэтилентерефталатных и полипропиленовых [4], а также целлюлозных волокон [3] путем радиационной прививки к ним фторолефинов.

Использование для получения привитых сополимеров таких мономеров как фторалкил(мет)акрилаты значительно расширяет возможности модификации поверхностных свойств целлюлозных волокон.

Объекты и методы исследования

В качестве исходных мономеров для синтеза привитых сополимеров целлюлозы были использованы наиболее доступные фторалкил(мет)акрилаты: α,ω -дигидроперфторбутилакрилат $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ (M-1), синтезированный по методике [5], α,α,ω -тригидроперфторамилметакрилат $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$ (M-2) и α,α,ω -тригидроперфторгептилметакрилат $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$ (M-3), полученные по методике [6], а также синтезированный нами α,α,γ -тригидроперфторбутилметакрилат $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ (M-4). Константы указанных соединений приведены в табл. 1. Мономеры использованы хроматографически чистые.

Синтез привитых сополимеров осуществляли на хлопковых волокнах и тканях (диаметр нити 150 μ , волокна — 30—40 μ) методом передачи цепи в чистых мономерах или в водных эмульсиях мономеров.

Отделение гомополимеров проводили длительной экстракцией метилперфторпропионатом продукта привитой полимеризации мономера M-1 и ацетоном — продуктов привитой полимеризации мономеров M-2 — M-4.

Смачиваемость модифицированных поверхностей измеряли по методике [7] и характеризовали величиной равновесного краевого угла θ . Для изучения смачиваемости использовали следующие жидкости: дистиллированная вода, глицерин, диэтиленгликоль, бензиловый спирт, бутиленгликоль, октиловый спирт, этиловый спирт, вазелиновое масло, медицинское и дизельное топливо (поверхностное натяжение $\gamma = 72,7$; 62,5; 46,0; 40,4; 37,3; 27,5; 24,3; 37 и 33,4 дин/см соответственно).

Таблица I

Физические константы мономеров

Моно- мер	Т. кип., °С, мм		n_D^{20}		n_4^{20}		Содержание, % *		
	найдено	по литературным данным	найдено	по лите- турным данным	найдено	по лите- турным данным	С	Н	F
M-1	51,0/50	51,3/50	1,338	1,336	1,4115	1,409	33,2	1,98	52,45
							33,1	1,97	52,49
M-2	(75—75,5)/15	(74,5—74,8)/15	1,351	1,355	1,14	1,138	36,3	2,74	50,1
							36,2	2,66	50,7
M-3	(75—76)/5	(74,5—75,5)/5	1,3381	1,3375	1,55	1,557	33,1	2,08	57,16
							32,85	2,01	57,15
M-4	(61—61,5)/35	—	1,356	—	1,3521	—	38,48	3,34	45,35
							38,4	3,21	45,7

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Кроме того, для исследования маслоотталкивающих свойств (МО) использовали методику ЗМ [8], основанную на увеличении смачивающей и проникающей способности гептANO-масляной смеси при повышении содержания в ней гептана (для гептана $\gamma = 18,6$, для масла 37 дин/см). МО характеризовали значением $50 + n$, где n — процентное содержание гептана в смеси, проникающей в ткань в течение 3 мин. Водоупорность модифицированных материалов (ВУ) определяли по ГОСТ-3816-61 и характеризовали высотой водяного столба, выдерживаемого до проникновения воды сквозь ткань.

Выделение привитых цепей сополимеров проводили ацетолизом по методике [9]. Молекулярный вес поли- α,α -дигидроперфторбутилакрилата определяли вискозиметрически в растворе метилперфторбутират и рассчитывали по формуле $[\eta]_{25} = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.6}$ [10].

Результаты и их обсуждение

Изучали поверхностные свойства модифицированных прививкой фторалкил(мет)акрилатов целлюлозных волокон в зависимости от состава привитого сополимера, химической природы прививаемого мономера и некоторых условий синтеза привитых сополимеров.

Сопоставление значений θ производили для сополимеров, полученных в одинаковых условиях на одних и тех же образцах волокон и тканей.

Было показано, что при проведении реакции в чистом мономере и в его водных эмульсиях формирование привитого слоя в большинстве случаев происходит в основном на поверхности волокон, а равномерность распределения полимера вдоль волокна и по его периметру в значительной степени зависит от условий синтеза привитых сополимеров.

Наибольшая равномерность достигается при проведении реакции в чистом мономере и в эмульсии с использованием эмульгатора — алкамона-Д $[C_nH_{2n+1}OCH_2CH_3(C_2H_5)_2]^+C_6H_5SO_3^-$, где $n = 10$.



На рис. 1 приведена зависимость значений равновесного краевого угла смачивания от содержания привитого компонента ΔP в привитых сополимерах целлюлозы с M-1 — M-4, полученных при осуществлении прививки в чистом мономере (рис. 1, а) и в водных эмульсиях с использованием в качестве эмульгатора алкамона-Д (рис. 1, б).

Как видно из этих данных, для создания поверхностей с достаточно высокой несмачиваемостью при синтезе привитых сополимеров как в чистом мономере, так и в водной эмульсии с указанным эмульгатором достаточно привить незначительное количество полифторалкил(мет)акрилата (1,5—6%).

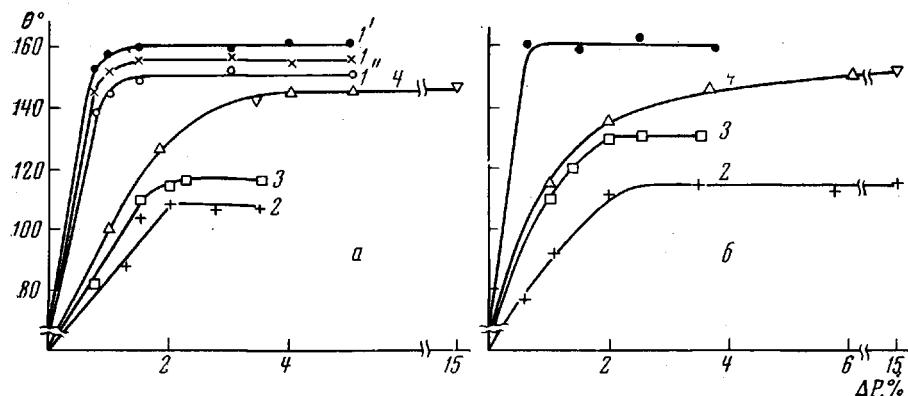


Рис. 1. Зависимость θ от состава привитых сополимеров целлюлозы и фторалкил(мет)акрилатов, полученных при прививке в чистых мономерах (а) и в водных эмульсиях мономеров (б):

1—4 — смачивающая жидкость — глицерин: привитый сополимер на основе целлюлозы и М-1 — М-4 соответственно; 1' — смачивающая жидкость — вода: привитый сополимер на основе целлюлозы и М-1; 1'' — смачивающая жидкость — вазелиновое масло: привитый сополимер на основе целлюлозы и М-1

Достигаемая степень несмачиваемости каждого типа привитых сополимеров при одинаковом количестве привитого компонента зависит от химической природы использованного для прививки мономера.

Как видно из приведенных данных, для достижения максимально возможного для данного сополимера краевого угла смачивания различными жидкостями необходимо привить к целлюлозе в указанных условиях 1—1,5% мономера М-1, 6% мономера М-4, 2—3% мономеров М-2 и М-3*. Дальнейшее увеличение содержания привитых компонентов не приводит к дополнительному повышению краевых углов смачивания.

Предельные значения краевых углов смачивания для каждого из исследуемых сополимеров определяются, как показано на примере привитого сополимера целлюлозы и поли- α , α -дигидроперфторбутилакрилата (рис. 1, кривые 1, 1', 1''), типом исследуемой жидкости.

На рис. 2 приведены данные об изменении краевых углов смачивания гомологического ряда спиртов на поверхностях целлюлозных волокон, модифицированных прививкой фторалкил(мет)акрилатов в чистом мономере.

Как видно из приведенных данных, зависимость $\cos \theta$ от γ ряда спиртов для исследуемых поверхностей описывается прямой линией. Значения, соответствующие $\cos \theta$ для других жидкостей (например, воды, ацетофенона, нитробензола), располагаются для исследуемых образцов на прямой, характеризующей зависимости, найденные для спиртов, или около нее в узкой полосе. Исключение среди использованных нами для измерений жидкостей составляет вазелиновое масло, значение θ для которого выше теоретически возможного.

Путем графической экстраполяции к нулевому краевому углу находим критическое поверхностное натяжение целлюлозных волокон, модифицированных прививкой фторалкил(мет)акрилатов.

Для привитого сополимера целлюлозы и мономеров М-1 — М-4 критическое поверхностное натяжение γ_k смачивания составляет 10—12, 37, 29 и 18—20 дин/см соответственно. Для волокна фторлон, одного из плохо смачивающихся синтетических волокон, критическое поверхностное натяжение смачивания, как видно из рис. 2 (прямая 5), равняется 23 дин/см.

* Предварительными опытами было показано, что изучаемые свойства поверхностей, модифицированных прививкой фторалкилакрилатов и соответствующих им фторалкилметакрилатов, существенно не различаются.

Таким образом, наибольшее понижение поверхностной энергии целлюлозных волокон достигается при прививке к целлюлозе α , α -дигидроперфторбутилакрилата, т. е. акрилата с предельно фторированным фторалкильным остатком *. Замена во фторалкильном радикале всего лишь одного атома фтора в ω -положении на водород приводит к резкому повышению смачиваемости (привитый сополимер целлюлозы и М-2). При удлинении фторалкильной цепи (привитый сополимер целлюлозы и М-3) критическое поверхностное натяжение смачивания несколько снижается. Замена на водород одного атома фтора в γ -положении фторалкильной цепи (привитый сополимер целлюлозы и М-4) также вызывает повышение критического поверхностного натяжения, хотя и не столь значительное, как при замене на водород фтора в ω -положении.

Следовательно, для достижения высокой несмачиваемости целлюлозных поверхностей при прививке фторалкил(мет)акрилатов в одинаковых условиях решающее значение имеет строение фторалкильной цепи.

Полученные прямые, характеризующие зависимость $\cos \theta$ от γ и γ_k для каждого типа привитых сополимеров дают возможность получить детальную информацию о несмачиваемости этих поверхностей.

Если поверхностное натяжение жидкости $\gamma \leq \gamma_k$, то исследуемая поверхность будет полностью смачиваться этой жидкостью (происходит растекание жидкости по поверхности). Исследуемая поверхность будет плохо смачиваться жидкостями, значения поверхностного натяжения которых лежат слева от точки пересечения прямой $\cos \theta = f(\gamma)$ с осью абсцисс, и очень плохо смачиваться жидкостями, значения поверхностного натяжения которых лежат справа от точки пересечения.

Таким образом, привитые сополимеры целлюлозы и поли- α , α -дигидроперфторбутилакрилата будут плохо смачиваться водой (ВУ = 160 мм по ГОСТ-3816-61), водными растворами органических и неорганических веществ, поверхностное натяжение которых выше 30—35 дин/см, а также такими органическими соединениями, как пиридин, ацетофенон, анилин, нитробензол, крезол, фурфурол и др. Очень важным свойством этого типа привитых сополимеров, определяющим перспективы их промышленного использования, является способность не смачиваться маслами, смесями масел с органическими растворителями (маслостойкость МО = 110 условных единиц по методике ЗМ), некоторыми видами дизельных топлив.

1—4 — привитый сополимер на основе целлюлозы и М-1—М-4 соответственно (содержание привитого компонента 1,6 (1); 3 (2, 3) и 7,5% (4)); 5 — фторлон; 6 — исходное хлопковое волокно

Привитые сополимеры целлюлозы и мономеров М-2 и М-3 также очень плохо смачиваются водой (ВУ = 120—130 мм водяного столба) и водными растворами, некоторыми органическими соединениями (глицерин, диэтиленгликоль), однако смачиваются маслами и гептано-масляными смесями.

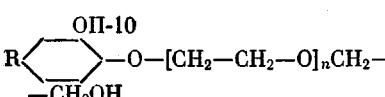
Привитые сополимеры целлюлозы и α , α , γ -тригидроперфторбутилметакрилата, содержащие 6—8% привитого компонента, наряду с низкой смачиваемостью водой (ВУ = 150—160 мм водяного столба), водными

* Все предельно фторированные спирты могут существовать лишь в форме α , α -дигидросоединений.

растворами, некоторыми органическими растворителями (пиридин, ацетофенон, гликоли) обладают также и маслостойкостью ($M_O = 60-70$ усл. ед.), однако значительно более низкой, чем привитые сополимеры целлюлозы и α , α -дигидроперфторбутилакрилата, содержащие всего 1—1,5% привитого компонента.

Таблица 2

Зависимость свойств поверхности целлюлозы, модифицированной прививкой α,α -дигидроперфторбутилакрилата, от типа эмульгатора

Эмульгатор	Состав привитого сополимера, %		M привитых цепей	γ_k , дин/см	M_O , усл. ед.	ВУ, мкм, вод. ст.
	целлюлоза	привитый полимер				
Алкамон-Д $[C_nH_{2n+1}OCH_2N(C_2H_5)_2]^+C_6H_5SO_3^-$ $n = 10$	98,6 97,26	1,4 2,74	67 200 75 800	10—12 10—12	110 110	150 130
ОП-10 	97,8	2,2	875 000	15—17	90—100	—
Словавив SG-100 $C_nH_{2n+1}COOCH_2CH_2OH$	97,5	2,5	41 690	15—20	100—110	160
Алкамон-ДС $[C_nH_{2n+1}OCH_2N(C_2H_5)_2]^+C_6H_5SO_3^-$ $n = 10-16$	98,6	1,4	1 270 000	25—28	0	150

Существенное влияние на поверхностные свойства привитых сополимеров оказывают условия их получения [11], определяющие характер привитого поверхностного слоя.

Структура привитого сополимера на поверхности волокна для одного и того же типа волокон будет определяться, по-видимому, методом и условиями привитой сополимеризации.

При сравнении данных рис. 1, а и б видно, что краевые углы смачивания привитых сополимеров целлюлозы и соответствующих фторалкил-(мет)акрилатов, полученных в различных условиях (в чистом мономере и в водной эмульсии), отличаются друг от друга.

Еще более существенное отличие в поверхностных свойствах модифицированных волокон было установлено нами при исследовании привитых сополимеров, полученных в водной эмульсии одними и теми же методами, но с различными эмульгаторами.

Зависимость γ_k , ВУ, M_O , а также молекулярного веса привитых цепей от типа используемого эмульгатора показана на примере привитых сополимеров целлюлозы и α , α -дигидроперфторбутилакрилата, полученных в одинаковых условиях (табл. 2).

Как видно из приведенных данных, характер эмульгатора, используемого при прививке, оказывает большое влияние на молекулярный вес привитых цепей и на поверхностные свойства привитых сополимеров. Особенно четко это проявляется при сравнении сополимеров, полученных в водных эмульсиях с использованием эмульгаторов алкамона-Д и алкамона-ДС. Привитый сополимер целлюлозы и α , α -дигидроперфторбутилакрилата, полученный в присутствии алкамона-Д и содержащий 1,4% привитого компонента, обладает очень плохой смачиваемостью, в то время как привитый сополимер соответствующего состава, полученный в алкамоне-ДС, привитые цепи которого имеют значительно более высокий молекулярный вес, указанными свойствами не обладает.

Для выяснения причин этих различий, имеющих большое научное и технологическое значение, требуется проведение дополнительных исследований.

Выводы

1. Исследована степень смачиваемости водой и различными полярными и неполярными органическими соединениями целлюлозных материалов, модифицированных прививкой α , α -дигидроперфторбутилакрилата, α , α , ω -тригидроперфторамил- и гептилметакрилатов и α , α , γ -тригидроперфторбутилметакрилата.

2. Показано, что степень несмачиваемости модифицированных целлюлозных материалов определяется химической природой прививаемого мономера.

Наибольшей несмачиваемостью различными жидкостями, в том числе маслами, обладает при минимальном содержании привитого компонента (1—1,5%) привитый сополимер целлюлозы и α , α -дигидроперфторбутилакрилата.

3. Показано, что степень несмачиваемости привитых сополимеров целлюлозы и фторалкил(мет)акрилатов зависит от условий проведения привитой полимеризации и, в частности, от характера применяемого эмульгатора.

Московский текстильный институт
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Цисман, Химия и технол. полимеров, 1964, № 11, 107; Н. В. Fox, W. A. Zisman, J. Colloid Sci., 7, 109, 428, 1952.
- C. Tomasino, Amer. Dyestuff Reporter, 52, 25, 1963.
- Л. С. Слеткина, З. А. Роговина, Текст. пром-сть, 1967, № 8, 62.
- А. К. Куриленко, И. Г. Никулина, Е. П. Данилов, Высокомолек. соед., А9, 2342, 1967.
- D. W. Codding, T. S. Reid, A. H. Albrecht, C. H. Smith, D. R. Husted, J. Polymer Sci., 15, 515, 1955.
- Е. Н. Ростовский, Л. Д. Рубинович, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 140.
- А. К. Куриленко, Л. Б. Александрова, Химич. волокна, 1965, № 3, 65.
- H. J. Breis, Fluorine Chemistry, v. 5, New York — London, 1964, p. 396.
- A. Kobayashi, J. Polymer Sci., 51, 359, 1961.
- G. B. Rathmann, F. A. Bovey, J. Polymer Sci., 15, 544, 1955.
- В. Я. Кабанов, Н. И. Казимирова, А. А. Несторенко, В. И. Спицын, Высокомолек. соед., Б10, 855, 1968.

MODIFICATION OF THE SURFACE PROPERTIES OF CELLULOSE MATERIALS BY GRAFTING OF FLUOROALKYL (METH)ACRYLATES

T. M. Aleksandrova, Z. A. Rogovin, L. S. Slyotkina,
Yu. A. Cheburkov

Summary

A study has been made of the nonwettability of graft copolymers of cellulose and various types of fluoroalkyl (meth) acrylates with respect to water, oils and some organic solvents. At a small content of grafted component (1—6%), the graft copolymers studied show poor wettability. Their nonwettability depends on the chemical nature of the graft polymer and the conditions of graft polymerization.