

УДК 541.64:542.952

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИКАПРОАМИДА С ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Богоева-Гацева Г., Габриелян Г. А., Гальбрайх Л. С.

Исследован процесс модификации поликапронамидных волокон методом прививочной полимеризации метакриловой кислоты с использованием окислительно-восстановительной системы $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_3$ в присутствии ионов меди. Установлена взаимосвязь между количеством сорбированного на полимерной подложке мономера и кинетикой реакции прививочной полимеризации. Установлено, что в присутствии этой системы при значительном избытке восстановителя в реакционном растворе обеспечивается достаточная разница в скоростях гомо- и прививочной полимеризации, чем обусловлена высокая эффективность реакции прививки практически без образования гомополимера.

Модификация поликапронамидных волокон путем синтеза привитых сополимеров поликапронамида (ПКА) и полиметакриловой кислоты (ПМАК) представляет интерес не только с точки зрения улучшения их гидрофильтрующей способности и понижения электризуемости, но и для получения волокон с ионобменными свойствами [1].

В литературе описаны различные методы инициирования прививочной полимеризации МАК к ПКА. Авторы работ [2, 3] осуществляли синтез привитых сополимеров ПКА и ПМАК в присутствии перекисных инициаторов. Возможность применения окислительно-восстановительной системы тиомочевина — бромат калия для инициирования реакции прививочной полимеризации описана в работе [4]. Авторами работы [5] разработан метод анионной прививочной полимеризации МАК к ПКА, предусматривающий предварительную «металлизацию» полимерной подложки метилатами калия, лития или натрия в среде органических растворителей. Общим недостатком описанных методов синтеза является сравнительно низкая эффективность прививки из-за образования гомополимера в ходе реакции. Недавно были опубликованы интересные результаты по синтезу привитых сополимеров ПКА с использованием окислительно-восстановительной системы (ОВС) $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_3$ в присутствии ионов Fe^{2+} [6]. Эта инициирующая система позволяет получить привитые сополимеры практически без образования гомополимера.

Известно, что в ряде случаев более эффективным компонентом ОВС по сравнению с ионами железа являются ионы меди. В связи с этим существенный интерес представляют исследования реакции прививочной полимеризации МАК к ПКА с использованием системы $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_3$ в присутствии $Cu^+(Cu^{2+})$, а также изучение кинетических закономерностей процесса прививки, результаты которых приведены в настоящей статье.

Прививку осуществляли на ПКА-волокно, содержащее медь, в водном растворе мономера (рН 2,8), в который добавляли пероксадисульфат (0,2% от веса мономера) и тиосульфат при различных мольных соотношениях. Медь вводили в волокно двумя методами: путем предварительной обработки водным раствором $CuSO_4$ в течение 10 мин и отжима, обеспечивающего содержание $Cu^{2+} 0,002\%$ от веса волокна, а также путем введения в волокно на стадии его формирования гентаазоциклогексодиенинового комплекса (Cu^+). Реакцию прививочной полимеризации проводили при 333–343 К в течение различного времени. Образцы экстрагировали горячей водой для удаления непрореагировавшего мономера и сушили до постоянного веса. Степень прививки определяли гравиметрически и титрованием (по содержанию COOH-групп в привитом сополимере). Исследования сорбции МАК ПКА-волокном проводили спектрофотометрическим определением концентрации мономера в водном растворе (при

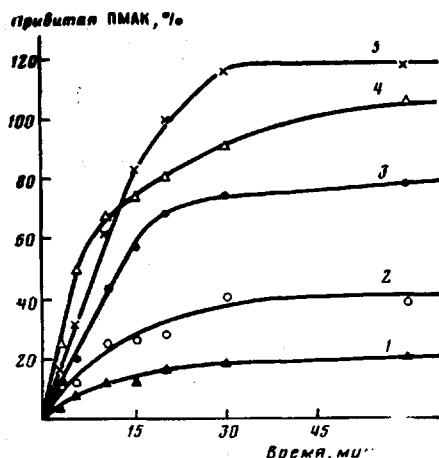


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость содержания привитого компонента в привитом сополимере ПКА — ПМАК от времени реакции, инициируемой ОВС $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_3$ (1 : 2). Содержание Cu^{+2} на волокне 0,002%; 333 К; модуль 1 : 30 [МАК] = 0,23 (1); 0,46 (2); 0,69 (3); 0,93 (4) и 1,16 моль/л (5)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции прививочной сополимеризации от концентрации МАК в растворе. pH 2,8; 333 К; $K_2S_2O_8 : Na_2S_2O_3 = 1 : 2$; $[Cu^{+}] = 0,002\%$

($\lambda=208$ нм). Конверсию мономера в процессе гомополимеризации рассчитывали также на основе спектрофотометрических данных.

Была исследована зависимость количества привитой к Cu^{+} -содержащему ПКА волокну ПМАК от концентрации раствора МАК (рис. 1). Как и следовало ожидать, с увеличением концентрации мономера количество привитой ПМАК значительно возрастает. При этом образование гомополимера было обнаружено только при использовании раствора с концентрацией 1,16 моль/л по истечении индукционного периода, равного 30 мин. Сравнение хода кинетических кривых для растворов МАК концентрации 0,93 и 1,16 моль/л указывает на возможность образования на более ранних стадиях процесса низкомолекулярного гомополимера (при прививке из раствора концентрацией 1,16 моль/л), не осаждаемого ацетоном. Этим, очевидно, и обусловлено незначительное уменьшение начальной скорости полимеризации с ростом концентрации МАК выше 0,93 моль/л (рис. 2).

Порядок реакции по мономеру, рассчитанный на основании кинетических данных, оказался равным 2,2, что значительно превосходит обычно наблюденный порядок радикальной полимеризации и указывает на возможное участие МАК в стадии инициирования.

С целью выяснения особенностей прививочной полимеризации МАК к ПКА-волокну, протекающей с относительной высокой скоростью и не сопровождающейся отдельно образованием гомополимера, была исследована реакция гомополимеризации МАК в аналогичных условиях в отсутствие

Зависимость конверсии мономера в реакции гомополимеризации МАК, проводимой при 343 К в 0,93 м. растворе, от соотношения компонентов инициирующей системы

Мольное соотношение $Na_2S_2O_3 : K_2S_2O_8$	Конверсия * МАК (%) при длительности полимеризации, мин									
	в отсутствие волокна					в присутствии модельного волокна из ПП				
	5	10	15	25	40	5	10	15	25	40
1	5,5	48,0	55	61,1	89	5,2	40,7	52,4	62	80
2,5	5,0	5,9	10	16,9	25	4,3	5,3	8,2	13,0	26,1

* Ошибка эксперимента при определении конверсии МАК составляет $\pm 0,1\%$.

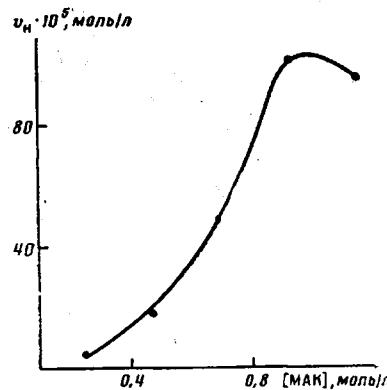


Рис. 2

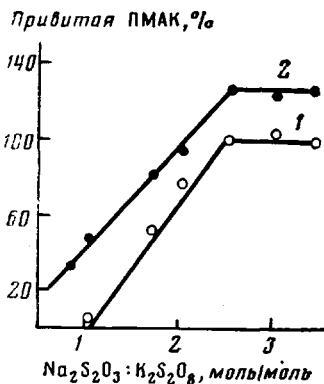


Рис. 3

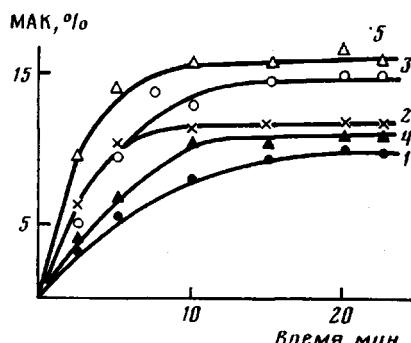


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость количества привитой ПМАК от мольного соотношения компонентов инициирующей системы $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_3$ при проведении реакции в течение 20 (1) и 40 мин (2). $[MAK] = 0,93$ моль/л, 333 К; $[Cu^+] = 0,002\%$

Рис. 4. Зависимость количества сорбированной на ПКА-волокне ПМАК от концентрации ПМАК в растворе и продолжительности обработки. $T = 333$ (1-3) и 343 К (4, 5). $[MAK] = 0,69$ (1); 0,93 (2); 1,16 (3); 0,69 (4) и 0,93 моль/л (5)

волокна, а также в присутствии модельного ПП-волокна (в принятых условиях реакция передачи цепи на ПП не протекает). Согласно полученным данным (таблица), полимеризация ПМАК в отсутствие, а особенно в присутствии модельного волокна, протекает с очень низкой скоростью. Интересно отметить, что за время, в течение которого в условиях прививочной полимеризации ПМАК к ПКА-волокну осуществляется прививка 80–90% от максимального количества ПМАК, конверсия мономера в реакции гомополимеризации составляет всего 4–6%.

Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что макромолекулы ПКА активно участвуют в реакции передачи цепи от радикалов SO_4^{2-} с образованием макрорадикала, инициирующего реакцию прививки ПМАК.

Генерирование свободных SO_4^{2-} ион-радикалов в системе $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_3$ происходит по известному механизму [7].

Следует отметить, что в отличие от обычно используемых ОВС, в которых соотношение окислитель : восстановитель составляет, 1 : (1–0,5), необходимым условием для инициирования прививочной полимеризации без образования гомополимера системой $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_3$ как в присутствии, так и в отсутствие ионов меди является значительный избыток восстановителя. Согласно полученным данным (рис. 3), при значениях $Na_2S_2O_3 : K_2S_2O_8$ ниже 1,7 в реакционной системе параллельно с прививочной полимеризацией протекает и гомополимеризация прививаемого мономера. Количество образующейся при этом ПМАК уменьшается по мере увеличения мольного соотношения восстановитель : окислитель. Оптимальное соотношение, при котором достигается максимальная эффективность прививки и выход привитого сополимера без образования гомополимера составляет 2,5. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что первичные радикалы SO_4^{2-} и OH^- , отличающиеся очень высокой абсолютной константой реакции инициирования гомополимеризации ПМАК [8], быстро гибнут в растворе в результате протекания реакции с $S_2O_3^{2-}$. Этому способствует высокая концентрация $Na_2S_2O_3$ в растворе и его значительно лучшая растворимость в воде по сравнению с $K_2S_2O_8$, хорошо сорбируемым на волокне. Образующийся при разложении инициатора тиосульфатный ион-радикал $S_2O_3^{2-}$, как известно [9], малоактивен в реакции инициирования, и его дальнейшие превращения приводят к образованию неактивных продуктов [7].

Для подтверждения сформулированных предположений была исследована реакция гомополимеризации ПМАК при различном мольном соотношении компонентов инициирующей системы (таблица). Из приведенных дан-

ных видно, что скорость гомополимеризации МАК увеличивается с уменьшением концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворе. Таким образом, низкая скорость гомополимеризации МАК и высокая скорость реакции прививочной полимеризации к ПКА обеспечивают большую эффективность (~100%) синтеза привитого сополимера ПКА – ПМАК с использованием этой инициирующей системы.

Порядок реакции по инициатору прививочной полимеризации МАК в исследованных условиях составляет 0,57, что свидетельствует о бимолекулярном обрыве цепи. Порядок по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ составляет 0,16, чем косвенно подтверждается предположение об инициировании реакции пероксодисульфатным ион-радикалом.

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию реакций прививочной полимеризации, изучению взаимосвязи между сорбцией мономера на полимерную матрицу и кинетикой прививки уделяется мало внимания. В то же время выяснение этого вопроса представляет существенный интерес, поскольку сорбция мономера на полимере-матрице и его набухание в растворе прививаемого мономера могут оказывать значительное влияние на кинетику и эффективность прививки, а в ряде случаев и определить механизм реакции инициирования.

Для выяснения роли сорбции мономера волокном в процессе прививки, особенно на ее ранних стадиях, была исследована сорбция МАК ПКА-волокном из растворов различной концентрации (рис. 4). Максимальная сорбция МАК независимо от концентрации раствора достигается в течение 5–15 мин. При более низкой концентрации МАК в воде наблюдается десорбция мономера, выяснение причин которой требует дополнительных исследований.

Исследования сорбции МАК привитыми сополимерами ПКА – ПМАК, содержащими различное количество привитой ПМАК, показали, что при низком содержании привитого компонента (10–20%) волокно сорбирует значительное количество МАК из раствора (рис. 5). Увеличение содержания привитой ПМАК в сополимере практически не влияет на скорость сорбции, но приводит к заметному уменьшению количества сорбированной кислоты, так что этот показатель приближается к величине сорбции исходного волокна. Такой характер сорбции МАК модифицированным волокном можно объяснить специфическим взаимодействием привитых цепей ПМАК с собственным мономером, в котором полимер растворяется.

Таким образом, на основании наблюданной корреляции между скоростями прививки и сорбции (рис. 1, 4 и 5) можно предположить, что на кинетику реакции прививочной полимеризации значительное влияние оказывает соотношение между концентрацией мономера в растворе и на волокне. Прививка ПМАК на начальных стадиях процесса способствует дальнейшему увеличению локальной концентрации мономера на волокне, за счет чего создаются благоприятные условия для быстрого роста кинетической цепи.

На кинетику процесса прививочной полимеризации МАК к ПКА с использованием ОВС $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ существенное влияние оказывает добавка ионов переменной валентности. Согласно полученным данным (рис. 6), прививочная полимеризация МАК к ПКА-волокну, инициируемая системой $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 : 2,5), ускоряется в присутствии как Cu^+ , так и Cu^{2+} . Высокую скорость реакции, наблюдавшуюся при использовании ионов Cu^+ (рис. 1), можно объяснить тем, что создается обратимая ОВС, которая, как известно [10], характеризуется более высокой активностью инициирования реакций радикальной полимеризации. Некоторые авторы [11] приписывают увеличение степени прививки в присутствии ионов меди, введенных в волокно, их участию в комплексообразовании с мономером, приводящему к увеличению его реакционноспособности. Меньшая активность ионов Cu^{2+} по сравнению с Cu^+ , очевидно, связана с образованием за счет взаимодействия Cu^{2+} с тиосульфатным ионом комплексного аниона, хотя и оказывающего каталитическое действие на разложение $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [12], однако менее активного по сравнению с гептазоциклогексадециновым комплексом одновалентной меди.

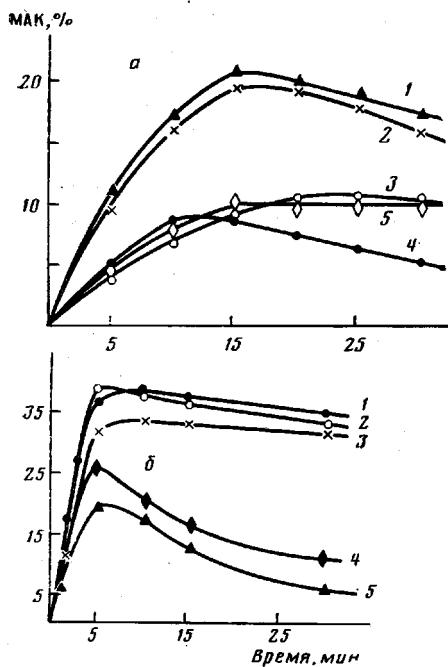


Рис. 5

Рис. 5. Сорбция МАК из растворов концентрации 0,69 (а) и 1,16 моль/л (б) при 333 К привитым сополимером с содержанием ПМАК, %. а: 1 - 5,7; 2 - 10; 3 - 35; 4 - 40,9; 5 - 0; б: 1 - 20; 2 - 35; 3 - 42; 4 - 60; 5 - 73

Рис. 6. Зависимость количества привитой ПМАК от содержания ионов Cu^{2+} и Cu^+ в волокне. $[\text{МАК}] = 0,69$ моль/л; 343 К; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 2 : 1$; $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^+] = 0,002\%$; модуль 1 : 30. 1 - Cu^+ , 2 - Cu^{2+} , 3 - без меди

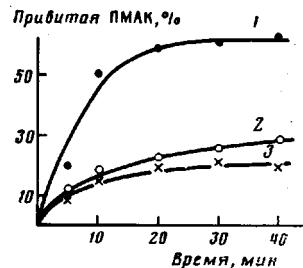


Рис. 6

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что высокая начальная скорость прививочной полимеризации МАК на ПКА, характерная также для прививочной полимеризации диметиламиноэтилметакрилата на ПКА [13, 14], инициируемой различными ОВС, в случае системы $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в присутствии ионов меди) является следствием как специфического поведения инициирующей системы при различном соотношении ее компонентов, так и высокой сорбцией мономера волокном на начальных стадиях процесса. В присутствии этой системы не образуется гомополимер, что обусловлено значительной разницей в скоростях гомо- и прививочной полимеризации при определенном соотношении восстановитель — окислитель.

ЛИТЕРАТУРА

- Brickman W. J. TAPPI, 1977, v. 60, № 6, p. 99.
- Igeto K., Ohguchi M. Pat. 7687592, Japan, 1976.
- Frynta J., Matejka V., Rada Z. Textil (Ceskosl.), 1966, v. 21, № 6, p. 233.
- Hebeish A., El-Ratier M. H., Waly A. I. J. Polymer Sci. Chem., 1976, v. 14, № 11, p. 2895.
- Ikeda I., Suzuki K., Kudo I., Terai M. Seni Gakkaishi, 1980, v. 36, № 8, p. 332.
- Лиц Н. П., Корженевский А. Б., Радугина Ж. В., Быков А. И., Кылысов А. Е. А. с. 1032051 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1983, № 28.
- House D. A. Chem. Rev., 1962, v. 62, № 3, p. 185.
- Maruthamuthu P. Makromolek. Chem. Rapid. Commun., 1980, B. 1, № 1, S. 23.
- Bunn D. Trans. Faraday Soc., 1946, v. 42, p. 190.
- Долгополов А. Б., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972, с. 105.
- Khalil M. I., Abdel-Fattah S. H. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 11, p. 2699.
- Пайкачев Ю. С., Мизеровский Л. Н., Быков А. Н., Бородкин В. Ф. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 1968, № 6, с. 7.
- Кислюк М. С., Габриелян Г. А., Гальбрейх Л. С., Роговин З. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1095.
- Афанасьева И. С., Габриелян Г. А., Дружинина Т. В., Роговин З. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 288.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
17.VII.1985

**SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF POLYCAPROAMIDE
WITH POLYMETHACRYLIC ACID**

Bogoeva-Gatseva G., Gabrielyan G. A., Gal'braikh L. S.

S u m m a r y

Modification of polycaproamide fibers by graft polymerization of methacrylic acid in the presence of $K_2S_2O_8-Na_2S_2O_3$ redox system and copper ions has been studied. The correlation between the amount of the monomer sorbed on the polymer carrier and kinetics of the process was found. The high initial rate was shown to be a result both of specific behaviour of the initiating system for definite components ratio and high sorption of the monomer by the fiber on initial stages of the reaction. The essential excess of the reductant in the reactive solution was proved to provide the essential difference in rates of homo- and graft polymerization resulting in high efficiency of grafting practically without the formation of homopolymer.