

54
А 88

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО ОБРАЗОВАНИЯ УзССР
ТАШКЕНТСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

3. СТРАТУ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ВИНИЛОВЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ташкент — 1967

СК

Институт органической химии
АН Кирг.ССР.

Работа выполнена в институте химии и технологии хлопковой целлюлозы МХП СССР и лаборатории синтеза полимеров института химии АН УзССР.

Уважаемый товарищ _____

Ташкентский политехнический институт направляет Вам для ознакомления автореферат диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, защита которой состоится в Совете химико-технологического факультета ТашПИ.

« Ноябрь 1967 г.

Ваши отзывы и замечания просим направить по адресу: г. Ташкент, ул. Навои, 13, Ташкентский политехнический институт.

Дата отправки автореферата « 14 Октября 1967 г.

Ученый секретарь совета ТашПИ, доц.

Маман Б. М. ГУРОВИЧ.

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академия наук Киргизской ССР

S4
A88

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза, являющаяся одним из широко распространенных природных полимеров, наряду с положительными свойствами обладает и рядом недостатков, в т. ч. неустойчивостью к действию повышенной температуры и микроорганизмов, горючестью, сминаемостью, недостаточной светостойкостью, которые могут быть устранены методами привитой сополимеризации. Модификация свойств целлюлозных материалов прививкой к ним синтетических полимеров является одним из перспективных путей улучшения свойств целлюлозы. В настоящее время привитая сополимеризация осуществляется многими способами, основанными на создании свободного радикала на макромолекуле целлюлозы, однако, большинство из них непригодны в техническом отношении, ввиду образования значительных количеств гомополимера, либо из-за дороговизны и сложности применяемых процессов. В целях поиска новых методов прививки нами исследовались некоторые вопросы аннионной прививки к целлюлозе ряда виниловых полимеров, в том числе, полиакрилонитрила, полиметилметакрилата, полибутилметакрилата и поливинилацетата в жидком аммиаке.

Наряду с этим большое внимание уделялось исследованию вопросов радикальной привитой сополимеризации в окислительно-восстановительной системе: целлюлоза-ионы четырехвалентного церия и с использованием в качестве иницилирующей системы ионов двухвалентного железа и перекиси водорода. В целях повышения эффективности иницилирующих систем процесс прививки виниловых полимеров осуществляется из смеси двух мономеров, при этом в качестве одного из мономеров применялось соединение, имеющее небольшой молекулярный вес и высокую реакционную способность к привитой сополимеризации.

Большой практический интерес представляет вопрос о возможности применения закономерностей теории бикомпонентной сополимеризации и использования значений констант относительных активностей мономерных пар при прививке из смеси двух мономеров с учетом особенностей реакции привитой сополимеризации к целлюлозе, протекающей в гетерогенной среде в присутствии иницирующих систем, эмульгаторов и т. д.

В соответствии с вышеуказанной целевой установкой данная работа состоит из двух глав, включающих критический анализ литературных сведений в этой области и основные экспериментальные данные и обсуждение результатов. Вторая глава включает в себя три раздела исследований: 1. Привитая сополимеризация виниловых полимеров к целлюлозе по анионному механизму. 2. Синтез привитых сополимеров целлюлозы с использованием окислительной-восстановительной системы в присутствии ионов четырехвалентного церия. 3. Синтез привитых сополимеров целлюлозы в присутствии ионов двухвалентного железа и перекиси водорода.

1. ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ К ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ПО АНИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

Получение сополимеров с большим числом привитых цепей, но относительно с небольшим молекулярным весом имеет большое значение, которое может быть достигнуто методом прививки мономеров реакцией анионной привитой сополимеризации. Интересной особенностью анионного метода привитой сополимеризации может стать и то, что некоторые мономеры не способные вступать в реакцию прививки по радикальному механизму, смогут прививаться по анионному механизму.

Методом анионной привитой сополимеризации нами получены привитые сополимеры целлюлозы с полиакрилонитрилом, полиметилметакрилатом, полибутилметакрилатом, поливинилацетатом. Привитую сополимеризацию проводили обработкой алкоголятов целлюлозы, полученных взаимодействием щелочных металлов натрия или калия в жидком аммиаке при температуре -40 — -50°C , с целлюлозой, акрилонитрилом, метилметакрилатом, бутилметакрилатом и винилацетатом при температуре -60°C . Основным фактором, влияющим на привитую сополимеризацию является диффу-

зия мономеров к зарождающимся активным участкам целлюлозы, с этой целью целлюлозу обрабатывали в жидком аммиаке при температуре -35 — -40°C , при этом изменяется плотность структуры целлюлозы, происходит значительное ее набухание аналогичное тому, которое имеет место при действии водных растворов щелочи, то есть происходит разрыв водородных связей между макромолекулами целлюлозы. Электронно-микроскопические исследования показали, что обработка жидким аммиаком при температуре -40°C вызывает сильное разрыхление надмолекулярной структуры хлопковых волокон. Надмолекулярные агрегаты-микрофибриллы сильно набухают, что легко заметить из электронных микрофотографий ультратонких поперечных срезов волокон. В качестве исходного материала были использованы хлопчатобумажная ткань, вискозное волокно, целлюлоза, полученная из линта и короткоштапельного пуха.

Исследования показали, что количество привитого полимера увеличивается с увеличением концентрации мономера, одновременно с этим увеличивается и образование гомополимера, однако, в зависимости от добавления мономера каплями или сразу в реакционную смесь при прочих равных условиях значительного различия в выходах сополимеров не наблюдалось. В случае акрилонитрила количество щелочного металла равно 1 г-экв к целлюлозе достаточно для получения привитого сополимера в количестве 7—20 процентов, дальнейшее увеличение щелочного металла ведет к образованию значительных количеств гомополимера. Как указывают Шерер и Гуссей, наибольший эквивалент замещения щелочным металлом достигается только в присутствии большого избытка металла, в нашем случае избыток щелочного металла ведет к образованию амидов щелочных металлов, которые служат источником начала роста цепи гомополимеров. Поэтому в некоторых опытах реакцию проводили в диметилформамиде и в петролейном эфире, после двукратной промывки образовавшегося алкоксипроизводного этими же растворителями; выход привитого сополимера составлял 10—12 процентов и образование гомополимера не замечено. Образование привитого сополимера с метилметакрилатом не наблюдается как в случае алкоголята калия, так и алкоголята натрия, если количество катализатора взято из расчета на одну гидроксильную группу, вероятно, такое количество является недостаточным для реакции сополимеризации и только количество металла равно 3 г-экв к целлюлозе позволяет получить при-

витые сополимеры целлюлозы с полиметилметакрилатом. При прививке *n*-бутилметакрилата тоже образуются привитые сополимеры целлюлозы в тех же условиях, что и при прививке метилметакрилата, но выход продукта несколько ниже, что вполне соответствует результатам гомополимеризации этих же мономеров при низких температурах в жидком аммиаке в отсутствие целлюлозы, но в присутствии иницилирующих систем. Таким образом, следует, что активность виниловых мономеров в реакциях привитой сополимеризации должна оставаться прежней, как и в реакциях анионной гомополимеризации, что и подтверждается результатами анионной привитой сополимеризации.

Для характеристики привитых сополимеров целлюлозы получены их инфракрасные спектры, в которых имеются полосы поглощения, соответствующие группам, введенным в макромолекулу целлюлозы. Четкость этих полос поглощений находится в прямой зависимости от количества привитого сополимера. Полученные по этому методу привитые сополимеры целлюлозы растворимы в медноаммиачном растворе, что позволяет предполагать образование сополимеров с короткими привитыми цепями, но часто расположенными по основной цепи макромолекулы целлюлозы. Исследование изменения физико-механических свойств привитых сополимеров показало, что прививка полиакрилонитрила к целлюлозе не приводит к заметному изменению разрывной прочности, однако придает целлюлозе гидрофобность. Это доказано изучением сорбции паров модифицированной целлюлозы. Сорбция паров воды привитого сополимера целлюлозы с полиакрилонитрилом уменьшается с увеличением содержания полиакрилонитрила в сополимере. Это понижение связано с образованием гидрофобных цепочек в сополимере, которые имеют меньшую сорбционную способность, чем исходная целлюлоза. Привитые образцы целлюлозы обладают значительной устойчивостью к истиранию. В результате микроскопических исследований поперечных срезов волокон хлопка и их привитых образцов с полиметилметакрилатом и *n*-полибутилметакрилатом установлено заметное увеличение поперечного сечения волокна. Если поперечное сечение исходных хлопковых волокон имеет вид продолговатых вытянутых форм (коконов), то после прививки полиметил- и *n*-полибутилметакрилата приобретает сферическую форму. Микрофотографии полученных волокон показывают, что для исходного волокна характерна сильно скрученная форма, в то время как для привитых об-

разцов этого не наблюдается. Это обстоятельство еще раз свидетельствует о процессе прививки макромолекул полиметилметакрилата и *n*-полибутилметакрилата к целлюлозе, в результате чего произошли изменения в стереохимии макромолекул целлюлозы и их надмолекулярной структуры, которые и не дают возможность скручиваться волокнам.

Интересной особенностью метода является и то, что коэффициент полимеризации боковых цепей полиакрилонитрила в макромолекулах привитого сополимера полученного по анионному методу в 5—7 раз, коэффициент полимеризации боковых цепей полиметилметакрилата в 13—15 раз меньше, чем в привитых сополимерах, полученных по радикальному методу. Получение привитых сополимеров целлюлозы с небольшим молекулярным весом привитых цепей с одной стороны, и возможность использования мономерных соединений, не способных прививаться по радикальному механизму, с другой стороны, делают этот метод перспективным, и подбирая благоприятные условия проведения реакции, имеется возможность синтеза привитых сополимеров целлюлозы с улучшенными физико-механическими свойствами.

2. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ

Как видно из работ З. А. Роговина и его учеников, иницирование полимеризации виниловых мономеров солями церия протекает через определенный индукционный период, в то время как процесс привитой сополимеризации проходит без индукционного периода. Проведение полимеризации в атмосфере воздуха дает возможность значительно увеличить индукционный период гомополимеризации и получить привитые сополимеры, несмотря на уменьшение скорости привитой сополимеризации. Для того, чтобы получить привитой сополимер с наименьшим количеством гомополимера нами подобраны условия прививки, продолжительность реакции, температура, концентрация, характер исходного сырья. Эмульгатор, применяющийся в окислительно-восстановительной системе, используемый при реакции привитой сополимеризации, не должен содержать функциональные группы, обладаю-

щие восстановительными свойствами, чтобы не вызвать нежелательные побочные реакции. Таким эмульгатором мы выбрали алкамол ОС-2 (смесь четвертичных солей диэтилдипинометилдигликолевых эфиров высших жирных спиртов). При подборе инициатора нами использовался церийаммонийнитрат.

С целью изучения влияния на свойства полученных привитых сополимеров различных функциональных групп, введенных в состав прививаемого компонента, мы получили привитые сополимеры целлюлозы и эфиров метакриловой кислоты с алифатическими и ароматическими замещающими радикалами, в т. ч. с полиметил-, полибутил-, политетрагидрофурил- и полибензилметакрилатами. Оптимальной температурой прививки к целлюлозе полимеров указанных мономеров следует считать 40°C, тогда как дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению количества образовавшегося гомополимера. С понижением температуры реакции из-за различного температурного коэффициента в скоростях реакции гомополимеризации и привитой сополимеризации повышается эффективность использования мономера на основную реакцию. Однако, уменьшение температуры реакции возможно до определенного предела, ниже которого возникают серьезные технологические затруднения. Проведен ряд опытов по выяснению влияния концентрации эмульгатора ОС-2 на процесс прививки, которые позволили найти оптимальную концентрацию эмульгатора равную 0,25 процента. Количество привитого полимера сильно зависит от времени реакции привитой сополимеризации. В подобной окислительно-восстановительной системе в присутствии солей церия основное количество полимера прививается за первый час, и в дальнейшем, степень прививки меняется незначительно. Это объясняется неравномерностью скорости окисления целлюлозы. Структура и подготовка целлюлозного материала играет решающую роль и эффект прививки в зависимости от структурных особенностей целлюлозы во много раз превосходит эффект повышения температуры. Так, например, метилметакрилат и бутилметакрилат при 20°C больше прививаются к вискозному волокну, чем те же мономеры при 40°C прививаются к хлопчатобумажной ткани, что объясняется меньшей упорядоченностью макромолекул вискозы и связанной с ней большой скоростью диффузии солей церия и увеличением скорости окисления и иницирования привитой сополимеризации.

Химический состав мономеров одного и того же гомологи-

ческого ряда очень влияет на скорость прививки, чем меньше молекулярный вес эфира метакриловой кислоты, тем быстрее происходит процесс прививки. Наличие больших групп ароматического, гетероциклического и алифатического заместителей снижает реакционную способность мономеров в процессе прививки.

Изменение физико-механических свойств в зависимости от химического строения и состава привитой цепи свидетельствует о том, что почти все привитые синтетические полимеры не снижают, а в некоторых случаях повышают и удлинение материала, что свидетельствует о сложном влиянии эффекта привитой сополимеризации.

Светостойкость привитых сополимеров была испытана облучением образца привитой ткани ультрафиолетовыми лучами с помощью кварцевой лампы ПРК-2. Одновременно с привитым сополимером облучению подвергался и контрольный образец при температуре окружающей среды 60°C и продолжительности 30 часов. Потери прочности необработанной целлюлозной ткани значительные, в то время как привитые сополимеры с 15—30-процентным содержанием полимеров эфиров метакриловой кислоты придают ткани достаточно высокую стойкость к действию ультрафиолетовых лучей.

Устойчивость к термоокислительной деструкции привитых сополимеров целлюлозы была исследована изменением физико-механических свойств полимеров после выдерживания их в термощафе в присутствии кислорода воздуха при 160°C в течение 30 часов. При условиях испытания устойчивыми к температурным воздействиям в присутствии кислорода оказались привитые сополимеры целлюлозы, мономеры (или заместители при них), которые имеют небольшие геометрические размеры.

Испытания гнилостойкости привитых сополимеров проводились выдерживанием образцов в земле на глубине 10 см в течение 14 дней, после которого измерялись физико-механические свойства сохранившихся образцов. Прочность привитых сополимеров метилметакрилата и *n*-бутилметакрилата снижается незначительно, в то время как исходная целлюлоза полностью теряет свою прочность. Улучшение гнилостойкости связано как со стойкостью привитой цепи синтетического полимера по отношению к микроорганизмам и другим почвам, так и приданием целлюлозе значительной гидрофобности.

3. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Многие виниловые мономеры, благодаря содержанию в своем составе атомов азота, серы и т. п., а также карбоксильных, гидроксильных и других функциональных групп, не склонны к реакциям привитой сополимеризации в присутствии солей церия, в котором целлюлоза играет роль восстановителя, из-за образования комплексных соединений между указанными мономерами и соединениями металла. В других случаях, хотя привитая сополимеризация имеет место, но в зависимости от природы мономера, процесс протекает чрезвычайно медленно, что также снижает технологическую ценность метода. Для эффективности иницирования прививки с малоактивными мономерами, а также широкого варьирования свойств модифицированной целлюлозы, нами синтезированы привитые сополимеры целлюлозы из смеси двух мономеров, с использованием в качестве второго компонента более активного и доступного мономера. В соответствии с этим, нами исследовались реакции прививки N-винилактамов с пентаю и семьючленными циклами к целлюлозе из смеси двух мономеров. В качестве второго мономера с повышенной реакционной способностью к прививке применялся метилметакрилат.

В отличие от обычной бикомпонентной сополимеризации, такие элементарные реакции как иницирование, рост, обрыв цепи в привитой сополимеризации сопровождаются в условиях присутствия макромолекул целлюлозы, имеющих свободные радикалы, или макромолекул целлюлозы, содержащих привитые цепи, длина которых может быть значительной. Все эти особенности процесса оказывают свое влияние на суммарный процесс привитой сополимеризации. Синтез привитых сополимеров осуществляли путем обработки целлюлозного материала в растворе соли двухвалентного железа с последующей промывкой от их избытка, добавлением в реакционную среду рассчитанных количеств мономеров и после термостатирования — перекись водорода. Исследованы влияния различных условий проведения привитой сополимеризации на состав и строение продуктов привитой сополимеризации. При исследовании влияния условий проведения привитой сополимеризации на количество прививаемого сополимера было найдено, что количество прививаемого сополимера зависит от концент-

рации перекиси водорода, с его увеличением до 0,01% в реакционной среде, количество прививаемого сополимера возрастает, дальнейшее увеличение концентрации перекиси сопровождается уменьшением количества привитого сополимера. Эти данные указывают на то, что обрыв цепи осуществляется при взаимодействии растущего макрорадикала с гидроксильным радикалом, образующимся при разложении перекиси водорода. Показано, что при прививке смесей мономеров метилметакрилата и N-винилактамов в различных молярных соотношениях (1:2, 1:3, 1:5, 1:8, 1:10 и т. д.), оптимальным является соотношение 1:5, при котором привитая цепь составляет 46,6%, дальнейшее увеличение количества N-винилактамов ведет к снижению привитого сополимера. Вероятно, этот факт объясняется ингибированием процесса прививки при увеличении в реакционной среде менее активного компонента. Концентрация мономера оказывает существенное влияние на состав образующего привитого сополимера; осуществить получение привитых сополимеров, содержащих более 37,7% поливинилактамов, можно используя для прививки водные растворы смеси мономеров концентрацией не менее 10%. Оптимальной температурой привитой сополимеризации установлено 70°C, при которой получается большое содержание привитого сополимера, дальнейшее повышение температуры выше оптимальной приводит к уменьшению содержания привитого компонента. Это, вероятно, объясняется тем, что в этом случае скорость обрыва возрастает в значительно большей степени, чем скорость иницирования, с другой стороны — с повышением температуры часть инициатора разрушается.

Установлено, что с увеличением концентрации соли железа до 0,25% количество привитого сополимера уменьшается. Вероятно, это объясняется тем, что при избытке солей железа винилактамы образуют с ними комплекс, вследствие чего состав привитого сополимера уменьшается. В полученном привитом сополимере было найдено содержание азота 0,4%. Иные данные были получены при снижении концентрации солей железа до 0,01%, в этом случае ионы не способны образовывать комплексы с винилактамами и в составе привитого сополимера азота содержится 4,47%.

Образовавшиеся гомополимеры полиметилметакрилата, поливинилпирролидона, поливинилкапролактама на целлюлозе в различных условиях экстрагировали соответствующими растворителями, их содержание не превышало 1—2% от веса

целлюлозы, что не может иметь существенного влияния на свойства получаемых модифицированных целлюлозных материалов.

В ИК-спектрах привитых сополимеров целлюлозы имеются полосы поглощения, соответствующие прививаемым компонентам. Наличие химической связи между синтетическим полимером и целлюлозой может быть доказано исследованием продуктов гидролиза целлюлозной части привитого сополимера, предложенного З. А. Роговиным. Макромолекулы синтетического полимера, выделенного путем гидролиза, содержат на одном конце остатки глюкозных молекул, химически связанных с карбоцепным полимером. Увеличение интенсивности поглощения в области гидроксильных групп свидетельствует о наличии химической связи продуктов гидролиза с макромолекулами синтетического привитого полимера.

При увеличении концентрации смеси мономеров до 1 моль/л. количество привитого сополимера увеличивается. Так, на вискозном волокне привес к весу исходного волокна возрастает до 77%, а содержание азота — до 5,1%, тогда как при концентрации мономеров равной 0,5 моль/л привес достигал 52% и содержание азота—4,64%. То же самое следует отметить о прививке на целлюлозе, полученных из короткоштапельного лinta привес 30%, N—3,9%; из циклонного пуха привес 18,9% и N—2,9%; хлопчатобумажной ткани привес 39,7% и N—3,15%.

Таким образом, в целях комплексной модификации свойств целлюлозных материалов, а также с целью ускорения процесса, возможности осуществления привитой сополимеризации с малоактивными мономерами, а также широкого варьирования свойств модифицированной целлюлозы в зависимости от сочетания и молярного соотношения, необходимо использовать смеси двух и более мономеров. Кроме того, учитывая их различную реакционную способность, молярное соотношение и температурные зависимости, можно получить привитой сополимер контролируемого состава привитой части полимера. Такая привитая сополимеризация, сочетающая одновременно и обычную бикомпонентную систему, имеет ряд своих особенностей. Такую систему можно рассматривать как двухкомпонентную сополимеризацию в присутствии третьего компонента — целлюлозных макромолекул, несущих на себе свободные радикалы. Таким образом, реакция с самого начала является гетерофазной и условия сополимеризации двух мономеров, образующих привитую цепь, существенно отлича-

ются от условий и механизма реакции гомогенной сополимеризации. Как константа роста элементарных реакций, так и реакции обрыва имеют иной механизм и вследствие этого конечный состав привитой цепи будет отличаться от состава сополимеров, полученных из тех же мономеров, но в отсутствие целлюлозы, т. е. к их реакционным активностям вносятся некоторые факторы как результат конкурирования ряда новых реакций. Константы скоростей роста привитой сополимеризации из смеси двух мономеров, состоящие из элементарных реакций, могут иметь измененный характер, по сравнению с таковыми, но в отсутствие целлюлозы. Особенно следует отметить, что обрыв цепи как диспропорционированием, так и рекомбинацией менее вероятен вследствие сложной конфигурации привитых макромолекул целлюлозы. По всей вероятности, замедленный обрыв цепи достаточно заметно отражается на ускорении реакции роста и увеличении молекулярного веса привитых цепей. Исходя из вышеизложенного, нами были получены привитые сополимеры целлюлозы, основной цепью в молекуле которых является целлюлоза, а привитую цепь составляют сополимеры различного молярного состава поливиниллактамов с полиметилметакрилатом. Опыты по прививке к целлюлозе поливиниллактамов и полиметилметакрилата проводились нами при разных соотношениях компонентов в исходной смеси, что позволило установить основные закономерности и характер процесса прививки для взятых пар мономеров. Зависимость между концентрациями исходных мономеров и выходами полученных привитых сополимеров целлюлозы показывает, что с увеличением концентрации виниллактамов в реакционной среде выходы привитых сополимеров несколько снижаются, при этом содержание в них звеньев поливиниллактамов увеличивается. Для обсуждения относительных активностей радикалов изучаемых нами мономерных пар: винилпирролидона (ВП) и метилметакрилата (ММА), винилкапролактама (ВК) и метилметакрилата и изучения зависимости между концентрациями исходных мономеров и количеством их звеньев в привитой части, в полученном привитом сополимере целлюлозы были выделены гидролизом привитые цепи, состоящие из сополимера поливиниллактамов и полиметилметакрилата. Выделенные сополимеры растворяли в ацетоне и осаждали метанолом, затем высушивали до постоянного веса и определяли содержание азота; по количеству азота в сополимере рассчитывали их состав. Зависимость между концентрациями

исходных мономеров и количеством звеньев мономеров в привитом сополимере показана в таблице 1, из которой следует, что состав сополимеров зависит от соотношения мономеров в исходной смеси, причем сополимеры беднее виниллактамами, чем исходная мономерная смесь. Характеристическая вязкость сополимера с увеличением менее активных мономеров виниллактамов уменьшается. Форма кривой состава сополимеров, выделенных гидролизом привитой части привитого сополимера целлюлозы, подобна форме кривой, полученной М. Ф. Шо-стакоским с сотр. при исследовании блочной сополимеризации винилпирролидона и винилкапролактама с метилметакрилатом.

Таблица 1
Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси виниллактамов и метилметакрилата

Состав исходной смеси, мол. %		Содержание азота в привитом сополимере, %	Содержание в сополимере звеньев, мол. %		[η]
ВП	ММА		ВП	ММА	
10	90	1,1	7,3	92,7	1,20
25	75	2,98	19,1	80,9	1,25
50	50	4,42	32,7	67,3	1,05
75	25	5,57	41,7	58,5	0,89
90	10	7,19	54,5	45,5	0,71
ВК	ММА		ВК	ММА	
10	90	0,8	5,8	94,2	1,35
25	75	2,7	18,3	79,2	1,29
50	50	3,95	31,7	68,3	1,09
75	25	6,1	52,5	47,5	0,84
90	10	6,68	58,5	41,3	0,79

Установлено, что сополимеры виниллактамов и метилметакрилата растворяются в ацетоне, этаноле, бензоле, хлороформе, этилацетате и бутилацетате. Полученные результаты показывают, что боковыми цепями являются сополимеры, образованные из указанных мономеров, а не состоящие только из одного типа мономера. Это показано наличием азота в привитом сополимере целлюлозы. Полученные образцы подвергались селективному растворению в спирте и воде; при этом сополимер полностью растворился в спирте, что указывает на отсутствие в нем гомополимера метилметакрилата. С другой стороны, исследуемый образец не растворялся в воде, что свидетельствует об отсутствии в нем водорастворимого полимера винилпирролидона и винилкапролактама.

Для определения относительных активностей мономеров винилпирролидона, винилкапролактама и метилметакрилата мы использовали широко распространенный метод Майо и Льюиса, основанный на графическом решении уравнения состава сополимеров в интегральной форме.

Таблица 2

Найденные константы сополимеризации для винилпирролидона, винилкапролактама и метилметакрилата

Мономеры	r_1	Мономеры	r_2
Винилпирролидон	$0,105 \pm 0,01$	Метилметакрилат	$2,03 \pm 0,02$
Винилпирролидон*	$0,16 \pm 0,02$	Метилметакрилат	$1,3 \pm 0,02$
Винилпирролидон**)	0,005	Метилметакрилат	4,7
Винилкапролактама	$0,104 \pm 0,02$	Метилметакрилат	$2,73 \pm 0,03$

*) По данным М. Ф. Шоштакоского.

**) По данным J. E. Bork.

На основании полученных результатов, путем определения относительных активностей изучаемых пар мономеров, можно сделать вывод, что метилметакрилат является более активным компонентом по сравнению с N-виниллактамами. Как видно, рассчитанные величины относительных активностей изученных пар мономеров подтверждают, что в случае образования привитого сополимера целлюлозы из смеси мономеров реакционные способности их в целом характеризуют те же тенденции как и в случае обычной сополимеризации, т. е. более активный мономер в блочной сополимеризации сохраняет повышенное значение активности и в реакциях прививки из смеси тех же мономеров. Небольшое расхождение в значении реакционных активностей мономеров можно было бы отнести к специфике механизма реакции привитой сополимеризации из смеси двух мономеров, т. е. присутствию целлюлозных макромолекул и гетерофазного характера системы. Поэтому при осуществлении прививки из смеси двух мономеров, реакция блочной сополимеризации которых ранее изучена, можно было бы преимущественно правильно определить реакционную способность каждого из этих мономеров в формировании состава привитой сополимерной цепи, пользуясь относительными активностями мономеров как основными характеристиками их в реакциях привитой сополимеризации на целлюлозе.

Испытание физико-механических свойств модифицирован-

ных целлюлозных тканей показало, что прочность на разрыв и удлинение при содержании привитого сополимера 39% от веса целлюлозы почти аналогичны показателям исходной ткани. Они обладают повышенной светостойкостью: при облучении их лампой ПРК-2 в течение 30 часов при 60°C они сохраняют прочность до 77,2%, в то время как исходная только на 42%, то есть на 35% больше; в этих же условиях величина разрывного удлинения исходной хлопчатобумажной ткани сохраняется на 40%, а для модифицированной ткани — до 200%. Светостойкость тканей увеличивается с повышением содержания в них привитого сополимера.

Модифицированная хлопчатобумажная ткань значительно более устойчива к действию микроорганизмов по сравнению с исходной. В одних и тех же условиях модифицированная ткань сохраняет прочность на 90,5%, против 54,3% для исходной, при этих же условиях удлинение необработанной ткани сохраняется на 75%, а модифицированной — на 200%. Привитые сополимеры целлюлозы и указанной смеси мономеров также показали хорошие результаты при их испытании на истирание и несминаемость. Введением в макромолекулу целлюлозы звеньев полиметилметакрилата и поливинилпирролидона хлопчатобумажная ткань приобретает устойчивость к истиранию: если прочность на истирание исходной хлопчатобумажной ткани принять за 100%, то модифицированная сохраняет прочность на 233%, с увеличением содержания в боковой цепи сополимера звеньев поливинилпирролидона (N-3,15) прочность на истирание увеличивается до 500%. Привитые сополимеры обладают значительной бактерицидностью и хорошей окрашиваемостью. Испытания показали, что привитые сополимеры целлюлозы, содержащие в своем составе звенья поливинилпирролидона, образуют с ионами комплексные соединения, которые придают этим материалам антимикробные действия (не дают роста с культурами стафилококка золотистого и белого, сардинной желтой, споровой палочки и др.). Установлено, что повторные применения одного и того же образца несколько раз не показывает уменьшения его антимикробных свойств. Исходя из механизма реакции и данных по исследованию концентрации перекиси водорода, температуры, продолжительности, концентрации мономера и других факторов, влияющих на количество привитого сополимера и на физико-механические свойства прививаемого материала, нами был разработан технологический регламент осуществления привитой сополимеризации на хлопчатобумажной ткани

и волокнах из смеси двух мономеров. Исследования полученных привитых сополимеров показали, что разработанный метод прививки из смеси двух мономеров имеет значительные преимущества по сравнению с прививкой из одного мономера, так как целлюлозным материалам можно придать комплексные свойства.

ВЫВОДЫ

1. Проведена анионная полимеризация акрилонитрила, винилацетата, метилметакрилата, винилпирролидона, а также их сополимеризация в жидком аммиаке в присутствии амида натрия при низких температурах. Выход и молекулярные веса полимеров зависят от количества катализатора и продолжительности полимеризации, причем эта зависимость определяется природой мономера. Исследованы составы сополимеров, рассчитаны коэффициенты активности мономеров, которые свидетельствуют о различном поведении компонентов в процессах, протекающих по ионному и радикальному механизмам, впервые рассчитаны фактор активности «Q» и полярности «e» для винилпирролидона по анионному методу.

2. Получены привитые сополимеры целлюлозных материалов с полиакрилонитрилом, полиметилметакрилатом, и-полибутилметакрилатом и поливинилацетатом при низких температурах в различных растворителях и показана зависимость состава привитых сополимеров от концентрации мономера, катализатора, температуры, времени; отмечено, что активность виниловых мономеров в реакциях анионной привитой сополимеризации остается прежней, как и в реакциях гомополимеризации в этих же условиях.

3. Выделены привитые цепи сополимеров, рассчитаны их молекулярные веса и показано, что коэффициент полимеризации боковых цепей, полученных по анионному методу в 10—15 раз меньше, чем в привитых сополимерах, полученных по радикальному методу.

4. Получены привитые сополимеры целлюлозы с полиметилметакрилатом, полибутилметакрилатом, политетрагидрофурил- и полибензилметакрилатами и показано, что количество привитого полимера зависит как от времени реакции, так и от природы целлюлозного материала и реакционной способности мономеров. Наличие боковых групп ароматического, гетероциклического и алифатического заместителей снижает реакционную способность мономеров в процессе

прививки. Полученные привитые сополимеры обладают светостойкостью, гнилостойкостью, термостойкостью.

5. Исследовались условия получения привитых сополимеров целлюлозы из смеси двух виниловых мономеров: метилметакрилата и N-винилактамов, с использованием иницирующей системы $Fe^{2+}-H_2O_2$. Получены привитые сополимеры целлюлозы, содержащие в боковых цепях сополимер метилметакрилат-винилактамы с пятью- и семьючленными циклами.

6. Показано, что введение в макромолекулу целлюлозы сополимеров метилметакрилат и N-винилактамы придает целлюлозным материалам значительную прочность, светостойкость, гнилостойкость, бактерицидность, увеличивается прочность на истирание, а также несминаемость. Установлено, что полученные привитые сополимеры целлюлозы хорошо сорбируют кислотные красители.

Выделены привитые цепи, состоящие из полимеров и сополимеров, определены составы сополимеров, изучена растворимость, рассчитаны характеристические вязкости.

7. Впервые были определены относительные активности радикалов мономерных пар в реакциях привитой сополимеризации и показано, что в случае образования привитого сополимера целлюлозы из смеси мономеров, реакционные способности их в целом характеризуют те же тенденции, как и в случае классической сополимеризации, т. е. более активные мономеры в обычной сополимеризации остаются более активными и в привитой сополимеризации из смеси двух мономеров.

8. На основании проведенных исследований предложен технологический регламент и выпущены опытные партии модифицированной привитой хлопчатобумажной ткани, обладающие значительной светостойкостью, гнилостойкостью, бактерицидностью, повышенной окрашиваемостью, физико-механические свойства которых остаются стабильными после многократной стирки.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих статьях:

1. М. А. Аскарлов, С. Н. Трубицына, З. Страту. Сб. «Вопросы использования минерального и растительного сырья Средней Азии», 1961, стр. 13.
2. З. Страту, Л. В. Кравцова, М. А. Аскарлов, С. Д. Савранская. «Узбекский химический журнал», № 5, 35, 1966.
3. М. А. Аскарлов, С. Н. Трубицына, З. Страту, Н. Д. Дзурмеркас. Тезисы докладов Всесоюзной межвузовской научной конференции по проблемам полиакрилонитрила и синтетического волокна нитрон. Ленинград, 25, 1961.
4. М. А. Аскарлов, З. Страту, Ф. Ибрагимов. Тезисы годичной научной конференции по природным и синтетическим полимерам, НИИХТЦ, г. Ташкент, 16, 1966.
5. Ф. Ибрагимов, З. Страту, М. А. Аскарлов, Ф. П. Сидельковская. «Узбекский химический журнал», № 4, 41, 1967.

Результаты работы доложены:

1. На двенадцатой научной конференции молодых ученых, АН УзССР, г. Ташкент, 1963 г.
2. На Всесоюзном симпозиуме по химии и физике целлюлозы, г. Ташкент, апрель 1966 г.
3. На Юбилейной конференции АН УзССР, посвященной 50-летию Октябрьской революции, г. Ташкент, сентябрь 1967 г.

Ташкентский политехнический институт

Сдано в набор 5/X-1967 г.

P-10875

Объем 1,25 п. л.

Подписано к печати 9/X-1967 г.

Заказ № 2150

Тираж 250

Типография № 6 Государственного комитета по печати при Совете Министров УзССР
гор. Ташкент, ул. Т. Шевченко, 62.