

МОДИФИКАЦИЯ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТАКРОЛЕИНА

А. КОЛЬК

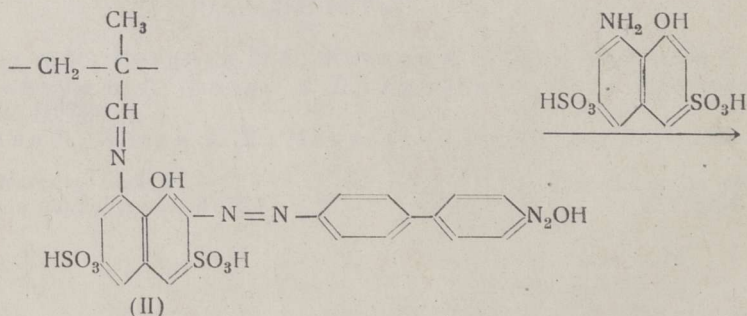
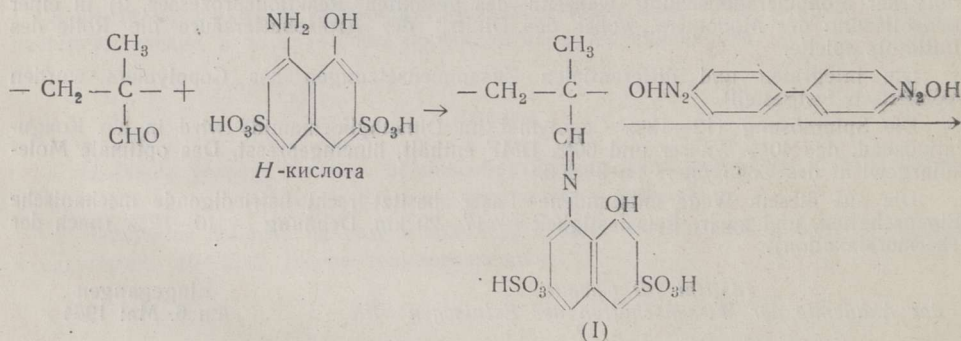
А. КОНКИН, З. РОГОВИН,

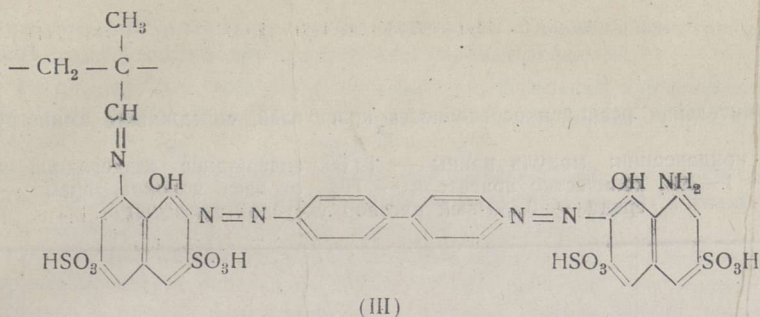
доктора технических наук

Введение в макромолекулу полиакрилонитрила (ПАН) реакционноспособных альдегидных групп представляет большой интерес, так как позволит ввести в молекулу сополимера новые функциональные группы. В предыдущей работе [2] нами был описан метод синтеза сополимера (ПАНМ) акрилонитрила (АН) с метакролеином (МА), исследованы основные закономерности сополимеризации данной пары мономеров [1] и показана возможность получения волокна на основе сополимера ПАНМ [2]. Данная работа посвящена исследованию модификации волокна ПАНМ.

Получение химически окрашенного волокна. Наличие в сополимере альдегидной группы позволяет осуществить химическое крашение волокна [3]. Можно ожидать, что получаемая окраска будет значительно устойчивее к различным воздействиям, чем окраска, полученная в результате адсорбирования красителя на волокне.

Химическое крашение волокна осуществляется по двум вариантам. В первом случае сополимер предварительно конденсируется с ароматическими аминами (п-аминофенол, *H*-кислота) с последующим сочетанием образующегося шиффового основания [4] с диазосоставляющими (диазотированный бензидин и др.). В результате этой реакции образуется краситель, химически связанный с сополимером (II).

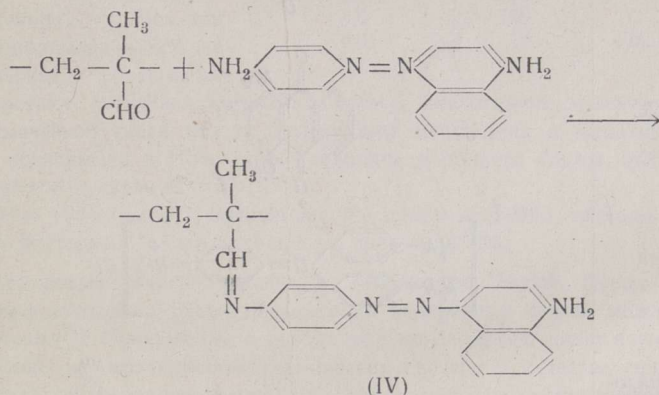




Разработка условий конденсации проводилась на примере *H*-кислоты. Для контроля процесса определялось содержание серы в соединении (I). Реакция конденсации проводилась в водных 2–7%-ных растворах *H*-кислоты, содержащих 0,5% уксусной кислоты при модуле ванны 1 : 30 и температурах 20–100°С. По окончании реакции образец многократно тщательно отмывали теплой водой от избыточной *H*-кислоты. Меняя условия реакции конденсации, удалось заместить до 50% альдегидных групп в сополимере. В качестве диазосоставляющего были использованы диазосоединения, полученные из следующих аминов: 4-нитроанилина, бензидина, *p*-аминофенола. Растворы диазосоединения готовили по известной методике [4]. Сочетание проводилось при 5–10° при концентрации диазосоставляющего в растворе 0,03–0,04 моля/л в течение 1–2 час.

При использовании в качестве диазосоставляющего реагента бензидина возможно получение дисазокрасителя (III). Для этого образец после сочетания с бензидином быстро промывался холодной водой и погружался в холодный раствор *H*-кислоты. Окраска изменялась от светло-коричневой до черной.

По второму варианту альдегидные группы сополимера конденсировались с готовыми красителями, содержащими ароматические аминогруппы, по следующей схеме:



Реакцию конденсации проводили в 0,5%-ном растворе уксусной кислоты. Количество взятого красителя составляло 70% от веса сополимера. Реакцию конденсации с дисперсными красителями проводили следующим образом: волокно пропитывали суспензией красителя и обрабатывали в парах уксусной кислоты.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, в реакцию конденсации вступает сравнительно небольшое количество альдегидных групп, содержащихся в сополимере. На реакционную способность красителя оказывают влияние строение его молекулы, расположение аминогрупп и молекулярный вес красителя. Для получения волокна, окрашенного в глубокие тона, даже при условии, что в реакцию взаимодействия с красителем вступает лишь незначительная часть альдегидных групп сополимера, вполне достаточно содержания 1–2% альдегидных групп в сополимере (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительная реакционноспособность красителей, содержащих аминогруппы

(условия конденсации: модуль ванны — 1:60, содержание альдегидной группы в ПАНМ — 1—2%, количество красителя — 70% от веса волокна. время — 3 часа. среда — 0,5%-ный раствор уксусной кислоты)

№ пп.	Название красителя	Ф о р м у л а	Количество прореагированных альдегидных групп, %	Температура реакций, °С
1.	Диазочерный, С		23,6	100
2.	Диазо-оранжевый, Ж		2,84	100
3.	Оранжевый, Р		—	100
4.	Красный, 2С		—	100
5.	Фуксин-пара		—	100
6.	Прямой диазобордо, Ж		8,6	120
7.	Прямой диазосиний, К		5	120
8.	Прямой диазо-зеленый, Ж		1,7	120

Образование химической связи между красителями и альдегидными группами сополимера доказывается следующими экспериментальными данными:

1) В ИК-спектре сополимера вместо валентных колебаний карбонильной группы в области частот $1720 \div 1710 \text{ см}^{-1}$ появляются новые колебания в области частот $1650 \div 1640 \text{ см}^{-1}$, характерные для связи $\text{C}=\text{N}$ [5].

2) Органические растворители, обычно применяемые для снятия субстантивных красителей с волокна (20–30%-ный водный раствор пиридина и ледяная уксусная кислота) не изменяют цвета химически окрашенного волокна.

Следует отметить, что красители, используемые нами, волокна ПАН не окрашивают.

Испытания прочности окраски по ГОСТ 9733-61 показали, что химически окрашенное волокно устойчиво к действию мыла (стирка), пота и трения. Прочность волокна при разных обработках (конденсация, азосочетание) снижается на 5–10%.

Получение сэндвичполимеров. Водные растворы бисульфитного соединения полиакролеина легко реагируют с различными макромолекулярными полуфункциональными соединениями, содержащими $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ группы [6, 7]. Сочетание ПАНМ с белками позволит улучшить текстильные свойства волокон. Реакция конденсации альдегидных групп, содержащихся в сополимере, с молекулами белка (желатины) проводились в водных растворах желатины. Данные о влиянии условий реакции на количество белка, химически связанного с ПАНМ-волокном, приведены в табл. 2.

Меняя условия реакции (температура, время, концентрация желатины в растворе), удалось присоединить к сополимеру до 4% желатины. Волокна, содержащие белок, приобретают способность окрашиваться кислотными красителями. Доказательством химической связи между молекулами сополимера и желатины могут служить полосы поглощения в ИК-спектре, лежащие в области частот $1635 \div 1660 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к связи $\text{C}=\text{N}$ [5].

Конденсация сополимера с поливиниловым спиртом (ПВС) проводилась в водном солянокислом растворе. Привес волокна не превышал 2%.

Повышение теплостойкости волокон из сополимера ПАНМ. Теплостойкость волокон может быть повышена путем образования поперечных связей между макромолекулами полимера [11]. Присутствие в сополимере альдегидных групп позволит осуществить образование межмолекулярных химических связей. В качестве сшивающего реагента применяли гексаметилендиамин. При обработке сополимера гексаметилендиамин реакция протекает по схеме:

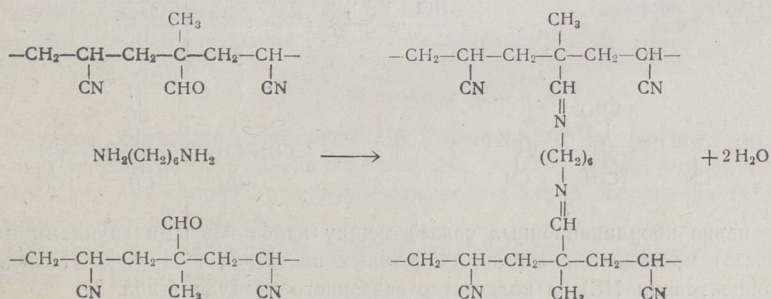
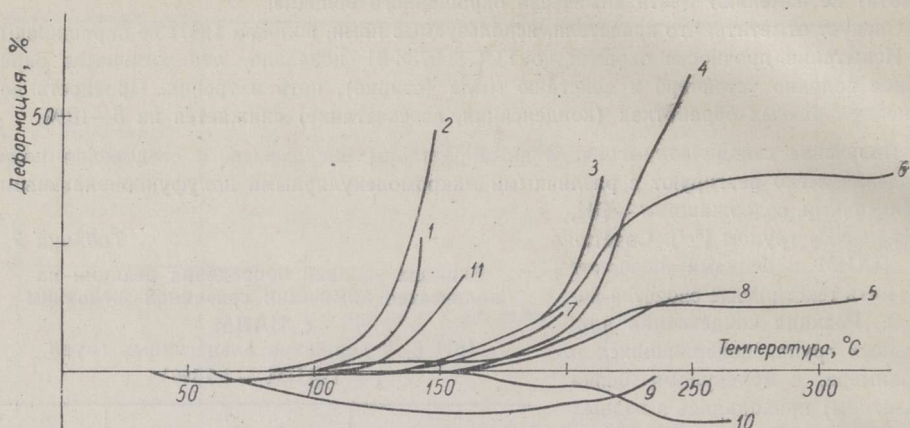


Таблица 2
Влияние условий проведения реакции на количество химически связанной желатины с ПАНМ
(рН 6, содержание альдегидных групп в ПАНМ — 1,75%)

Концентрация желатины в растворе, %	Температура, °С	Время, час	Привес, %
0,5	20	6	1,7
0,5	40	6	2,6
0,5	60	6	3,6
5,0	100	6	4,1
8,0	100	6	4,3
8,0	40	20,5	3,9

Сополимер обрабатывался 5%-ным водным раствором гексаметилендиамина, содержащего 0,5% уксусной кислоты, в течение различного времени при 98°.

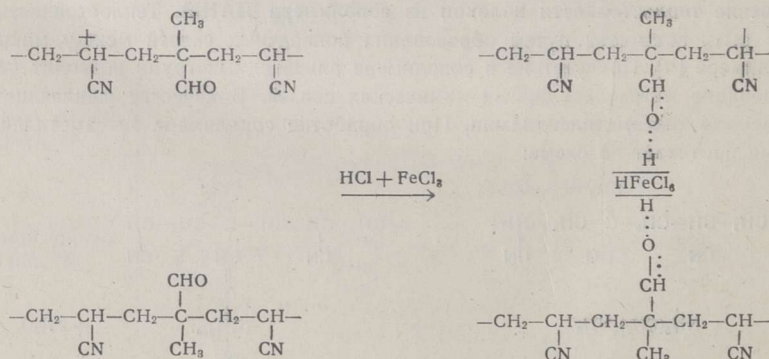
Образование поперечных связей между макромолекулами доказывается тем, что сополимер после обработки не растворяется в диметилформамиде (ДМФ), а также повышением температуры нулевой прочности волокна до 270° (см. рисунок). В ИК-спектре сополимера появляется новая полоса поглощения в частотах 1650 см^{-1} , что доказывает образование связи $\text{C}=\text{N}$ [5].



Термомеханические кривые волокон из сополимера ПАНМ, сшитых разными реагентами. 1 — волокно ПАНМ-1; 2 — волокно ПАНМ-2; 3 — волокно ПАНМ-1, сшитое гексаметилендиамином в течение 20 мин; 4 — волокно ПАНМ-2, сшитое гексаметилендиамином в течение 120 мин; 5 — волокно ПАНМ-2, сшитое железом; 6 — волокно ПАНМ-1, сшитое железом; 7 — волокно ПАНМ-2, обработанное гидроксиламином и сшитое никелем; 8 — волокно ПАНМ-2, обработанное гидроксиламином и сшитое никелем; 9 — свободная усадка волокна ПАНМ-1; 10 — свободная усадка волокна ПАНМ-1, сшитого железом; 11 — волокно ПАН.

Волокно ПАНМ-1 содержит 3 вес. % МА, волокно ПАНМ-2 — 12,7 вес. % МА. Термомеханические кривые сняты при нагрузке, равной 10% от разрывной.

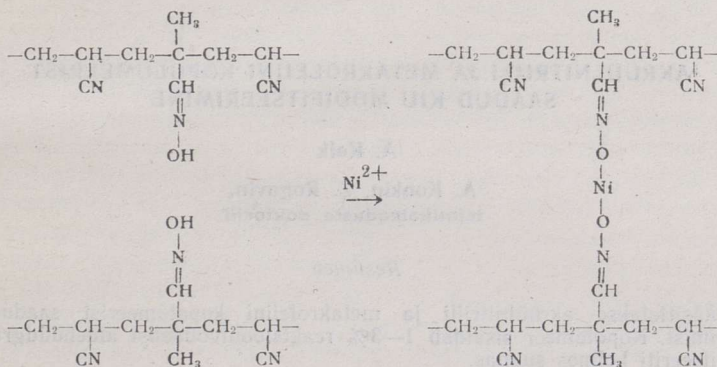
Как известно, альдегидные группы легко образуют координационные связи с некоторыми металлами (Fe, Th, Au) [8, 9], что также дает возможность осуществить образование межмолекулярных координационных связей по схеме:



Образование координационных связей между карбонильными группами и металлами (железо) проводили в концентрированных растворах HCl [8, 9]. Исследовалось влияние концентрации HCl на количество связанного металла (табл. 3).

По данным литературы железо дает координационные комплексы с карбонильными соединениями в виде кислот HFeCl_4 или H_3FeCl_6 . По содержанию Fe и Cl в данном случае образуется комплекс кислоты H_3FeCl_6 . В ИК-спектре образца наблюдается перемещение полос поглощения карбонильной группы от частот колебания 1720 см^{-1} до $1680 \div 1630 \text{ см}^{-1}$. Перемещение полос поглощения карбонильной группы в более длинноволновую область характерно для координационных связей типа $\text{C} \cdots \text{O} \cdots \text{Me}$ низкомолекулярных карбонильных соединений [12].

По третьему варианту волокно предварительно обрабатывали гидроксиламином, в результате чего получался полимерный оксим, склонный к образованию хелатных соединений. Образование хелатов осуществляли при помощи солей никеля по схеме:



Для оценки теплостойкости волокон, содержащих межмолекулярные связи, были сняты термомеханические кривые [10]. Испытания проводились при нагрузке 10% от разрывной при скорости повышения температуры 5° в минуту. Из приведенных на рисунке кривых видно, что для ПАНМ-волокон, содержащих межмолекулярные связи, наблюдается резкое повышение температуры начала течения. Если для исходных ПАНМ-волокон она соответствовала $80-100^\circ$, то для сшитых она увеличивалась до $150-160^\circ$. Независимо от типа межмолекулярных связей модифицированные волокна имеют близкие температуры начала течения. Разрывные деформации волокон при повышенных температурах с межмолекулярными координационными или хелатными связями несколько ниже, чем для волокна, содержащего межмолекулярные химические связи. При нагревании в свободном состоянии усадка сшитого волокна начинается при более высоких температурах (см. рис., кривые 9 и 10). Волокна, сшитые металлами при 320° и выше, сохраняют 10% от исходной прочности.

Выводы

1. Получено химически окрашенное ПАНМ-волокно путем конденсации альдегидных групп сополимера с разными красителями, содержащими аминогруппы.
2. Показана возможность получения сэндвичполимеров сополимера ПАНМ с поливиниловым спиртом и желатиной.
3. Показано, что образование межмолекулярных связей приводит к увеличению теплостойкости ПАНМ-волокна.

Таблица 3

Влияние концентрации HCl на количество вступающего в реакцию железа
(содержание альдегидных групп в ПАНМ 3%, температура 100° , время обработки 30 мин)

Концентрация HCl	Содержание железа, %
1,8	0,175
3,0	0,38
5,0	0,92
5,5*	1,22
6,0	1,40
7,0	1,40

* Содержание хлора в данном случае составило 4,3%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кольк А. Р., Роговин З. А., Конкин А. А., Хим. волокна, № 4, 12 (1963).
2. Кольк А. Р., Роговин З. А., Конкин А. А., Изв. АН ЭССР, № 3, 241 (1964).
3. Роговин З. А., Яшунская А. Г., Богословский Б. М., ЖПХ, 23, № 6, 63 (1950).
4. Николенко Л. Н., Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям, Г. И. Высшая школа, М., 1961.
5. Кросс А., Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, ИЛ, 1961.
6. Schulz R. C., Löflund I., Angew. Chemie, 72, № 21, 771 (1960).
7. Schulz R. C., Kolloid-Z., 182, 99 (1962).
8. Кузнецов В. И., Успехи химии, вып. 6, 23, 654 (1954).
9. Кузнецов В. И., ЖОХ, 15, 2, 175 (1947).
10. Васильев Ю. В., Хим. волокна, № 3, 41 (1961).
11. Васильев Ю. В., Роговин З. А., Хим. волокна, № 4, 41 (1961).
12. Susz B. P., Lachavanne A., Helv. chim. acta, 41, Nr. 78, 634 (1958).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6. V 1964

AKRÜÜLNITRIILI JA METAKROLEIINI KOPOLÜMEERIST SAADUD KIU MODIFITSEERIMINE

A. Kolk

A. Konkin, Z. Rogovin,
tehnikateaduste doktorid

Resümee

Töös käsitletakse akrüülnitriili ja metakroleiini kopolümeerist saadud kiudaine modifitseerimist. Kopolümeer sisaldab 1–3% reaktsioonivõimelisi aldehüüdgruppe. Kiudaine modifitseeriti kolmes suunas.

Keemiliselt värvitud kiudaine saamiseks kondenseeriti kopolümeeris olevad aldehüüdgrupid mitmete värvainetega, mis sisaldavad aromaatsaid aminogruppe. Saadud värvus on tunduvalt püsivam sellest värvusest, mis tekkis kiudaine värvimisel tavaliste adsorptsioonimeetoditega.

Kiudaine soojuskindluse tõstmiseks moodustati kopolümeeri molekulide vahel keemilised või koordinatsioonidemed heksametüleendiamiiniga, metallisooladega (Fe) ja eelnevalt hüdroksüülamiiniga töödeldud kopolümeeris metallisooladega (Ni). Keemilisi sidemeid sisaldavate kiudude soojuskindlus on tunduvalt kõrgem kui lähtekiul või polüakrüülnitriilkiul.

Kopolümeeri reageerimisel valkudega (želatiin) või polüvinüülalkoholiga moodustuvad nn. sandwich-polümeerid.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
6. V 1964

DAS MODIFIZIEREN EINER AUS DEM ACRYLNITRIL-METACROLEIN- COPOLYMER HERGESTELLTEN FASER

A. Kolk, A. Konkin, Z. Rogovin

Zusammenfassung

In der Arbeit wird das Modifizieren der aus dem Acrylnitril-Metacroleincopolymer hergestellten Faser behandelt. Das Polymer enthält 1–3% reaktionsfähige Aldehydgruppen. Die Faser wurde in drei Richtungen modifiziert.

Zum Erhalten eines chemisch gefärbten Faserstoffes wurden die im Copolymer existierenden Aldehydgruppen mit verschiedenen Farbstoffen, welche aromatische Aminogruppen enthalten, gefärbt. Die entstandene Farbe erwies sich als bedeutend fester im Vergleich zu derjenigen, die beim Färben der Faser mittels gewöhnlicher Adsorptionsmethoden erzielt wurde.

Zur Erhöhung der Thermostabilität der Faser bildete man zwischen den Molekülen des Copolymers chemische oder koordinative Bindungen mit Hexamethyldiamin, mit Metallsalzen (Fe) und — im vorangehend mit Hydroxylamin behandeltem Copolymer — mit Metallsalzen (Ni). Die Wärmefestigkeit der chemische Bindungen enthaltenden Faser ist bedeutend höher als die der Original- oder Polyacrylnitrilfaser.

Bei der Reaktion des Polymers mit Proteinen (Gelatine) oder Polyvinylalkohol entstehen sogenannte Sandwichpolymere.

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 6. Mai 1964