

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПУТЕМ
ОЗОНИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев

За последнее время все большее внимание среди привитых сополимеров привлекают комбинации макромолекул природного и синтетического происхождения, так как они, как правило, сочетают в себе свойства обоих отдельных компонентов [1].

Представляло значительный интерес получить возможно более простым путем привитые сополимеры на основе такого широко применяемого природного полимера, как целлюлоза. До настоящего времени в литературе работы, посвященные этому важному вопросу, встречаются очень редко.

В качестве объекта для исследования нами было выбрано очищенное хлопковое волокно, содержащее 98,8% α -целлюлозы и 0,04% золы, а также вискозный корд. В качестве мономеров были взяты акрилонитрил и стирол.

Из литературных данных известно, что образование привитых сополимеров может происходить в тех случаях, когда в цепи макромолекул имеются реакционноспособные группы, которые могут взаимодействовать с другим мономером. Такие активные группы в цепи макромолекул можно получить путем введения различных реакционноспособных группировок (атомов брома, гидроксильных групп, соединений, в цепи которых имеются двойные связи, перекисных групп и др.) в цепи полимерных молекул [2—5].

Нами был использован метод, основанный на получении перекисных групп на отдельных участках цепи целлюлозных молекул. Образование перекисных групп осуществлялось окислением хлопкового волокна и вискозного корда при воздействии озона [1].

Процесс озонирования осуществлялся пропусканием смеси кислорода и озона при температуре 20° через образцы целлюлозы, находящиеся в стеклянных трубках. Концентрация озона в смеси кислород — озон составляла 6,0%.

Хлопковое волокно, а также вискозный корд озонировали при таких условиях в течение 6 час.

Образцы после озонирования выдерживали в токе очищенного сухого азота в течение 3 час. Контрольные опыты показали, что при такой обработке образец практически полностью освобождается от несвязанных кислорода и озона. Имея в виду, что при образовании привитых сополимеров главную роль играют перекисные группы, мы считали необходимым определить количество последних в цепи макромолекул. Определение количества перекисных групп, проведенное йодометрическим титрованием, показало, что на каждые 20 глюкозных остатков приходится одна активная перекисная группа.

Далее мы определили условия, при которых происходит распад перекисных групп. Было замечено, что распад последних при 20° практически не происходит даже при хранении в течение 3 месяцев.

Затем было исследовано влияние прогрева при различных температурах на распад перекисных групп. С этой целью образцы озонированного и

продутого азотом хлопкового волокна прогревали при различных температурах в течение 120 мин. Оказалось, что заметный распад перекисных групп происходит только при температурах 75—80°, а полный их распад наблюдается после прогрева при 100°.

Далее нами были проведены опыты, позволяющие получить привитые сополимеры хлопкового волокна с акрилонитрилом и вискозного корда со стиролом.

Опыты проводились следующим образом. Ампулы, содержащие образцы волокна или корда и соответственно акрилонитрила и стирола, откачивали до высокого вакуума (10^{-6} мм рт. ст.). Путем многократного замораживания и размораживания ампул с последующей откачкой до высокого вакуума проводили обезгаживание мономера.

После полной откачки до высокого вакуума ампулы отпавали от установки и мономер переконденсировали в другую ампулу, где находилось волокно или корд, и эту ампулу затем отпавали. Полимеризацию акрилонитрила с хлопковым волокном и стирола с вискозным кордом проводили при нагревании на кипящей водяной бане в течение 120 мин. Затем ампулу вскрывали, образец продували током азота для удаления непрореагированного мономера и содержимое ампулы взвешивали.

Так как при этом могло происходить образование гомополимера (полиакрилонитрила и полистирола), то необходимо было провести разделение привитого полимера от гомополимера. Для этой цели акрилонитрил, полимеризованный на хлопковом волокне, экстрагировали диметилформамидом, а стирол, полимеризованный на вискозном корде, экстрагировали бензолом в течение 120 мин. Образцы отфильтровывали, отмывали соответственно диметилформамидом и бензолом, высушивали и снова взвешивали. Далее мы изучали ряд свойств очищенного таким образом модифицированного хлопкового волокна. Следует отметить, что очищенные образцы модифицированной целлюлозы не растворялись в медноаммиачном растворе.

Для того чтобы выяснить количество прореагированного с хлопковым волокном акрилонитрила, нами было определено количество связанного азота по методу Кельдаля. Некоторые из данных приведены ниже в таблице.

Образование привитых сополимеров целлюлозы с акрилонитрилом и стиролом

Образец целлюлозы и его характеристика	Вес образца целлюлозы, г	Мономер и его кол-во, г	Привес до отмыки		Привес после отмыки		Количество присоединенного азота, %	Прочность пеленки реагене СКБ-30, %
			г	%	г	%		
Неозонированное хлопковое волокно	2,1080	3,2050	0,2570	11,0	0,0060	0,27	0,06	—
Озонированное хлопковое волокно	2,0070	3,0130	0,6850	25,4	0,565	21,0	4,9	—
Неозонированный вискозный корд	50,100	50	4,6	9,2	0,6	1,2	—	100
Озонированный вискозный корд	53,690	52	10,4	19,3	3,6	6,6	—	132

Содержание азота в модифицированной акрилонитрилом целлюлозе равно приблизительно 5%. На основании этой величины можно рассчитать, какую среднюю длину имеют полиакрилонитрильные ответвления, привитые к цепи целлюлозы. При 5% азота на каждые 20 глюкозных остатков целлюлозы приходится приблизительно 15 молекул акрилонитрила.

Как указывалось выше, при обработке целлюлозы озоном образуется одна активная группа (перекисная или гидроперекисная) R — O — O — X на каждые 20 звеньев — остатков глюкозы. Если учитывать также, что ввиду возможности разрушения отдельных перекисных групп в процессе реакции модификации целлюлозы вероятность реагирования всех групп, очевидно, меньше единицы [1], то можно допустить, что длина ответвлений полиакрилонитрила в привитом сополимере намного больше, чем длина 15 звеньев, и составляет уже полимерную величину.

Как видно из данных таблицы, прочность адгезии вискозного корда, модифицированного стиролом с резиной, увеличивается по сравнению с чистой целлюлозой, что также указывает на факт образования привитых сополимеров и имеет существенный интерес.

Изложенное доказывает образование в этих условиях синтеза привитых сополимеров, а не просто производных целлюлозы, где акрилонитрильные группы распределены почти равномерно по всем звеньям целлюлозы по одной группе. Это подтверждается тем, что необработанная озоном целлюлоза не реагирует с акрилонитрилом и стиролом.

Следует отметить, что возможность проведения инициирования и модификации целлюлозы в газовой фазе мономера имеет не малый практический интерес, в частности, потому, что делает излишним такой энергоемкий процесс, как сушка.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие целлюлозы с озоном и последующая полимеризация с акрилонитрилом и стиролом.

2. Показано, что при полимеризации акрилонитрила на озонированном хлопковом волокне образуется привитый сополимер целлюлозы и акрилонитрила, не растворимый в медноаммиачном растворе и в диметилформамиде.

3. Показано, что при полимеризации стирола на вискозном корде образуется привитый полимер, обладающий повышенной адгезионной способностью к резине.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Институт химии растительных веществ
АН УзССР

Поступила в редакцию
27 XII 1958

ЛИТЕРАТУРА.

1. В. А. К аргин, П. В. Ко злов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., 1, 114, 1959.
2. D. J Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 16, 345, 1955.
3. I. Walter, J. Polymer Sci., 14, 411, 1954.
4. W. Hahn and A. Fisher, Makromol. Chem., 16, 36, 1955.
5. H. Mark, Text. Res. J., 23, 294, 1953.

FORMATION OF GRAFT POLYMERS BY THE OZONATION OF CELLULOSE

V. A. Kargin, Kh. U. Usmanov, B. I. Aikhodzhaev

Summary

In the report a method is described for the production of cellulose graft polymers by means of polyperoxide compounds of cellulose.

The authors have found the conditions for the formation of active polyradicals from cellulose peroxides and have obtained graft copolymers of the latter with styrene (6.6% polystyrene by weight) and acrylonitrile (21% polyacrylonitrile by weight). The grafting of styrene to viscose cord increases its adhesion to rubber.