

661.728.89

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ
ПОЛИСАХАРИДОВ

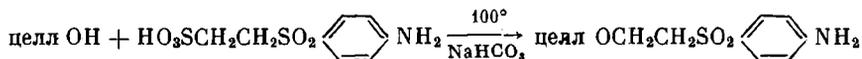
XXVII. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ЭФИРАМИ
ВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ *

У Мэй-янь, З. А. Роговин

Среди различных типов привитых сополимеров целлюлозы с различными винильными соединениями существенный интерес представляют сополимеры целлюлозы с винилфосфиновыми кислотами или их эфирами. Введение путем прививки в макромолекулу целлюлозы сравнительно небольших количеств остатков фосфиновых кислот, содержащих связи С — Р, обеспечивает высокую огнестойкость этих модифицированных производных целлюлозы [1]. Последующим омылением эфиров фосфиновых кислот можно получить на основе целлюлозных материалов сильные катиониты. Получение привитых сополимеров эфиров винилфосфиновых кислот представляет также и теоретический интерес, так как известно, что полимеризация винилфосфиновых кислот по радикальному механизму протекает с большим трудом с образованием низкомолекулярных продуктов полимеризации — в основном димеров, тримеров и других низкомолекулярных соединений [2].

Исходя из указанных соображений, мы считали целесообразным изучить возможность синтеза этого нового класса привитых сополимеров целлюлозы и исследовать свойства полученных материалов. В качестве исходных продуктов для проведения сополимеризации нами были использованы ди-β,β'-хлорэтиловый эфир винилфосфиновой кислоты и диэтиловый эфир винилфосфиновой кислоты.

Прививка эфиров винилфосфиновой кислоты к целлюлозе осуществлялась по разработанному в нашей лаборатории методу [3]. Принцип метода заключается в введении в макромолекулу целлюлозы небольшого количества ароматических аминогрупп. После диазотирования этих групп в мягких условиях в присутствии восстановителя (ионы Fe⁺²) и отщепления азота образуются макрорадикалы, инициирующие рост макромолекул прививаемого полимера к целлюлозе. В качестве производного целлюлозы, содержащего ароматическую аминогруппу, нами был использован эфир целлюлозы с сернокислым эфиром 4-(β-оксиэтилсульфонил)анилина следующего состава:

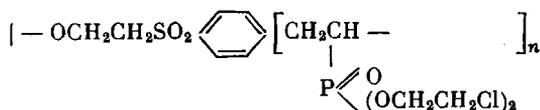


В зависимости от условий проведения процесса получают эфиры целлюлозы различной степени замещения, содержащие различное число активных центров, определяющих число цепей прививаемого сополимера на

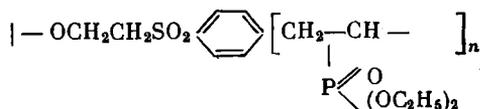
* 117-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

одну макромолекулу целлюлозы. При использовании этого метода прививки при синтезе привитых сополимеров эфиров винилфосфиновой кислоты с целлюлозой, так же как и при синтезе привитых сополимеров целлюлозы с другими винильными мономерами, образование гомополимера не имело места, что значительно упрощало проведение процесса прививки и возможность практической реализации этого метода.

Полученные привитые сополимеры целлюлозы с эфирами винилфосфиновой кислоты имели следующий состав:



или



Определение огнестойкости синтезированных привитых сополимеров целлюлозы проводили по методу, разработанному американскими исследователями; условия проведения этого испытания описаны нами ранее [1]. Мономеры, применяемые для прививки, использовали в виде водной эмульсии (при применении ди-β,β'-хлорэтилового эфира винилфосфиновой кислоты, нерастворимого в воде) или в виде водных растворов (при применении диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты). Концентрация мономера в водном растворе или в эмульсии составляла 13%.

Таблица 1

Состав и огнестойкость привитых сополимеров целлюлозы с эфирами винилфосфиновой кислоты

| Эфир винилфосфиновой кислоты | Условия проведения процесса | | | Содержание в полученном сополимере, % | | Огнестойкость, градусы |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------|---------------------------------------|------|------------------------|
| | время, часы | температура, °C | среда при полимеризации | P | Cl | |
| Ди-β,β'-хлорэтиловый | 33 | 65 | Водная эмульсия, аргон | 4,33 | 8,24 | 160 |
| То же | 2 | 65 | То же | 2,7 | 5,1 | 150 |
| Диэтиловый | 33 | 65 | Водный раствор, аргон | 2,8 | — | 90 |

Примечание. В качестве исходного продукта для прививки применяли эфир целлюлозы с 4-(β-оксиэтилсульфонил)анилином с γ=30 (содержание азота 2%).

В табл. 1 приведены данные о составе полученных нами привитых сополимеров целлюлозы и эфиров винилфосфиновой кислоты.

Максимальная огнестойкость целлюлозного материала, определяемого по использованному нами методу, составляет 180°, средняя огнестойкость 90°, слабая огнестойкость — 0°.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что путем использования разработанного в нашей лаборатории метода прививки различных непредельных соединений к целлюлозному материалу можно получить привитые сополимеры целлюлозы с эфирами винилфосфиновой кислоты.

При одинаковом содержании фосфора в полученных привитых сополимерах целлюлозы с указанными эфирами винилфосфиновой кислоты, привитые сополимеры целлюлозы с ди-β,β'-хлорэтиловым эфиром винилфос-

финовой кислоты (I) обладают значительно более высокой огнестойкостью, чем привитый сополимер целлюлозы с диэтиловым эфиром винилфосфиновой кислоты (II). Это объясняется, по-видимому, наличием в молекуле привитого сополимера I не только фосфора, но и сравнительно значительного количества хлора, обладающего также антипиренными свойствами. Учитывая это обстоятельство, а также большую доступность ди-β,β'-хлорэтилового эфира винилфосфиновой кислоты, для дальнейших исследований по синтезу привитых сополимеров целлюлозы с эфирами винилфосфиновых кислот мы использовали только этот мономер.

Интересно отметить, что количество эфира винилфосфиновой кислоты, привитого к целлюлозе в одних и тех же условиях проведения процесса прививки, в значительной степени зависит от характера среды при проведении этого процесса.

Как видно из данных, приведенных ниже, при осуществлении процесса прививки на воздухе количество прививаемого сополимера значительно ниже, чем при проведении того же процесса в аргоне.

Полученные данные о влиянии среды при проведении процесса прививки на количество прививаемого эфира винилфосфиновой кислоты таковы:

| Среда | Аргон | Воздух |
|---|-------|--------|
| Условия прививки: | | |
| время, часы | 3 | 3 |
| температура, °С | 100 | 100 |
| Содержание фосфора в прививаемом сополимере | 2,78 | 0,45 |
| Огнестойкость, градусы | 90 | 0 |

Примечание. Исходный материал для прививки — эфир целлюлозы с 4-(β-оксипропилсульфонил)анилином с: γ=13,8 (содержание N 1,01%).

Существенное влияние на огнестойкость полученных привитых сополимеров целлюлозы имеет длина цепи (величина молекул) прививаемого фосфорсодержащего сополимера. В зависимости от числа активных групп (в частности, ароматических аминогрупп) в молекуле эфира целлюлозы можно получить препараты целлюлозы, используемые для прививки, содержащие различное число макрорадикалов в макромолекуле целлюлозы, что приводит при одинаковом содержании фосфора в привитом сополимере к синтезу привитых сополимеров, содержащих различное число боковых цепей и соответственно молекул полимера эфира винилфосфиновой кислоты различной степени полимеризации. Следовательно, изменяя степень этерификации исходного эфира целлюлозы и содержание в нем ароматических аминогрупп, можно изменять число боковых цепей прививаемого

Таблица 2

Влияние длины боковой цепи в привитом сополимере целлюлозы с ди-β, β'-хлорэтиловым эфиром винилфосфиновой кислоты на его огнестойкость

| Состав эфира целлюлозы | | Условия проведения процесса прививки | | Содержание фосфора в привитом сополимере, % | Огнестойкость, градусы |
|------------------------|------------|--------------------------------------|-----------------|---|------------------------|
| N, % | значение γ | время, часы | температура, °С | | |
| 1,01 | 13,8 | 1 | 65 | 2,33 | 90 |
| 1,01 | 13,8 | 2 | 65 | 3,32 | 90 |
| 1,01 | 13,8 | 6 | 65 | 3,05 | 90 |
| 2,0 | 31,2 | 1 | 65 | 2,32 | 110 |
| 2,0 | 31,2 | 2 | 65 | 2,93 | 150 |

Примечание. Реакцию прививки проводили в аргоне.

сополимера. Данные, иллюстрирующие влияние длины цепи полимера эфира винилфосфиновой кислоты в привитом сополимере целлюлозы, приведены в табл. 2.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, при одинаковом содержании фосфора в полученных препаратах привитых сополимеров с увеличением числа боковых цепей и при соответствующем уменьшении длины цепи огнестойкость целлюлозного материала увеличивается. Влияние этого фактора необходимо учитывать при выборе условий синтеза привитых сополимеров целлюлозы.

Таблица 3

Влияние условий проведения процесса прививки на состав получаемого привитого сополимера

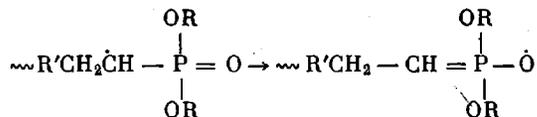
| Состав эфира целлюлозы | | Условия проведения прививки | | | Содержание Р в привитом сополимере, % | Огнестойкость, градусы |
|------------------------|------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| №, % | значение γ | время, часы | температура, °С | концентрация мономера в эмульсии, % | | |
| 2,0 | 31,2 | 5 | 65 | 26 | 3,65 | 160 |
| 2,0 | 31,2 | 5 | 65 | 13 | 3,28 | 150 |
| 2,0 | 31,2 | 1 | 65 | 13 | 2,33 | 110 |
| 2,0 | 31,2 | 33 | 65 | 13 | 4,08 | 160 |
| 1,01 | 13,8 | 2 | 40 | 13 | 1,4 | 90 |
| 1,01 | 13,8 | 2 | 65 | 13 | 3,32 | 90 |
| 1,01 | 13,8 | 2 | 110 | 13 | 3,34 | 90 |

В табл. 3 приведены некоторые данные о влиянии условий проведения процесса прививки на состав получаемых привитых сополимеров целлюлозы и их огнестойкость.

Как видно из этих данных, полимеризация ди-β,β'-хлорэтилового эфира винилфосфиновой кислоты протекает очень медленно. Скорость этого процесса значительно ниже, чем скорость процесса полимеризации и соответственно прививки других винильных мономеров. Для повышения скорости этой реакции надо повысить температуру или увеличить концентрацию мономера в эмульсии.

Необходимо отметить, что при проведении процесса прививки в различных условиях, нам не удалось повысить содержание фосфора в прививаемом сополимере выше 4,0—4,2%.

Трудность получения сополимеров с более высоким содержанием фосфора, т. е. с большей длиной молекулы полимера эфира винилфосфиновой кислоты в боковой цепи, объясняется, по-видимому, возможностью образования, в результате внутримолекулярной перегруппировки, стабильного радикала на концах растущей цепи по схеме [4]



Образование такого радикала приводит к быстрому обрыву растущей цепи.

Кроме синтеза привитых сополимеров целлюлозы с ди-β,β'-хлорэтиловым эфиром винилфосфиновой кислоты, нами были получены привитые сополимеры целлюлозы с двумя мономерами — эфиром винилфосфиновой кислоты и одним из следующих мономеров: акрилонитрилом, акриловой кислотой или винилиденхлоридом. Синтез привитых сополимеров смешан-

ного состава был осуществлен нами для выяснения относительной активности этих мономеров в реакции сополимеризации и возможности повышения огнестойкости привитых сополимеров целлюлозы при прививке других полимеров, в частности поливинилиденхлорида. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Состав привитых сополимеров целлюлозы, полученных при применении для сополимеризации смеси ди-β,β'-хлорэтилового эфира винилфосфиновой кислоты с другими мономерами

| Сономер | Молярное соотношение в смеси эфир:сомономер | Состав привитого сополимера | | | Огнестойкость, градусы |
|-------------------|---|-----------------------------|--------|---|------------------------|
| | | содержание, % | | молярное соотношение мономеров в боковой цепи | |
| | | P | N | | |
| Акрилонитрил | 1 : 1,64 | 3,37 | 7,2 | 1 : 4,7 | 90 |
| То же | 2,2 : 1,0 | 3,52 | 0,91 | 1,7 : 1 | 90 |
| Акриловая кислота | 1 : 1,2 | 3,34 | 15,6* | 1 : 3,2 | 160 |
| Винилиденхлорид | 1 : 1,12 | 1,69 | 16,6** | 1 : 7,6 | 180 |

* Содержание COOH, %. ** Содержание Cl, %
Примечание. Исходный эфир целлюлозы содержит 1% азота ($\gamma=13$).

На данном этапе исследования не представляется возможным определить, образуются ли при прививке к целлюлозе смеси мономеров боковые цепи сополимеров указанных мономеров или каждая боковая цепь содержит только один тип мономеров. Для выяснения этого интересного вопроса требуется проведение большой дополнительной работы, однако на основании полученных результатов можно путем определения соотношения компонентов в исходной смеси и получаемом сополимере сделать вывод, что и в реакции сополимеризации активность ди-β,β'-хлорэтилового эфира винилфосфиновой кислоты значительно меньше, чем других исследованных нами мономеров.

Интересно отметить, что введение в состав привитого сополимера целлюлозы с эфиром винилфосфиновой кислоты сравнительно небольших количеств COOH-групп (акриловая кислота) значительно повышает огнестойкость этих модифицированных целлюлозных материалов. Этот факт, по-видимому, объясняется выделением при горении этих эфиров целлюлозы углекислоты (в результате декарбоксилирования звеньев акриловой кислоты), которая действует как антипирен.

Полностью негорючие целлюлозные материалы получают при синтезе смешанного привитого сополимера целлюлозы с эфиром винилфосфиновой кислоты и винилиденхлоридом*. В проведенном ранее в нашей лаборатории исследовании [5] было показано, что полностью негорючую целлюлозную ткань можно получить и путем синтеза привитых сополимеров целлюлозы с поливинилиденхлоридом, однако для этого необходимо ввести в молекулу привитого сополимера 30—32% хлора.

При получении смешанного привитого сополимера целлюлозы, содержащего 1,7% фосфора, количество хлора, которое необходимо ввести в молекулу целлюлозы для получения полностью негорючего материала, снижается почти в 2 раза.

* Опыты по синтезу этого типа привитого сополимера целлюлозы проводились совместно с Л. С. Слеткиной

Выводы

1. Впервые синтезированы привитые сополимеры целлюлозы с ди- β , β' -хлорэтиловым и диэтиловым эфирами винилфосфиновой кислоты. Исследованы условия получения и огнестойкость этих производных целлюлозы. Показано, что при одинаковом содержании фосфора в привитом сополимере целлюлозы огнестойкость материала тем выше, чем больше число привитых боковых цепей.

2. Впервые синтезированы смешанные привитые сополимеры целлюлозы с ди- β , β' -хлорэтиловым эфиром винилфосфиновой кислоты и другими винильными мономерами (акрилонитрил, акриловая кислота и винилиденхлорид).

Исследовано влияние состава этих производных целлюлозы на огнестойкость модифицированных целлюлозных материалов.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
24 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, У Мэй-янь, М. А. Тюганова, Т. А. Жарова, Л. Е. Гефтер, Высокомолек. соед., 5, 506, 1963.
2. Т. Камай, В. А. Кухтин, Докл. АН СССР, 89, 309, 1953.
3. З. А. Роговин, Сунь Тун, А. Д. Вирник, Н. М. Хвостенко, Высокомолек. соед., 4, 571, 1962.
4. C. A. G. S. R. Matthews, J. Chem. Soc., 1956, 4607; Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Л. А. Гаврикова, Высокомолек. соед., 2, 1432, 1960.
5. А. Г. Исправникова, Л. С. Слеткина, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 4, 1700, 1962.

SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES XXVII. SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF CELLULOSE AND VINYLPHOSPHINIC ACID ESTERS

U Mat-yan, Z. A. Rogovin

S u m m a r y

A study was made of the possibility of synthesizing cellulose-vinylphosphinic acid graft copolymers. These as well as mixed copolymers of cellulose with vinylphosphinic acid, acrylic acid and vinylidene chloride could be obtained by radical copolymerization. The flame resistance of the resultant copolymers containing various amounts of phosphorus was investigated.