

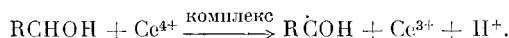
УДК 541.64+661.728

**О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИРОВАНИЯ СОЛЯМИ
ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ ***

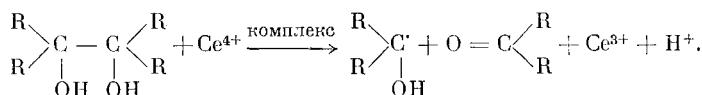
***P. M. Лившиц, B. P. Алачев, M. B. Прокофьева,
З. А. Роговин***

В последнее время интерес исследователей привлекают методы синтеза привитых сополимеров на окислительно-восстановительных системах, в которых полимер играет роль восстановителя [1—4]. Наиболее изученным является предложенный Мино метод синтеза привитых сополимеров с использованием солей четырехвалентного церия [1]. Несмотря на то, что по этому методу уже осуществлен синтез привитых сополимеров целлюлозы с различными винильными мономерами [5—9], вопрос о механизме реакции иницирования еще не выяснен.

Синтез привитых сополимеров по этому методу основан на том, что окисление соединений, содержащих группы, обладающие восстановительными свойствами, солями Ce^{4+} протекает через стадию образования свободных макрорадикалов, способных инициировать привитую сополимеризацию винильных мономеров. Предполагается, что окисление спиртов солями Ce^{4+} протекает по схеме [10]:



При окислении соединений, содержащих гликолевую группу, имеет место разрыв связи между углеродными атомами, связанными с гидроксильными группами [11]:



Работ по исследованию механизма окисления соединений, содержащих одновременно гликолевые и первичные гидроксильные группы, как это имеет место в целлюлозе, не опубликовано.

Выяснение механизма реакции иницирования привитой сополимеризации целлюлозы по этому методу, т. е. вопроса о том, происходит ли образование макрорадикала целлюлозы в результате окисления первичной гидроксильной группы или имеет место окисление гликолевой группы, представляет большой интерес. Поэтому мы считали целесообразным провести исследование в этом направлении. Полученные результаты приведены в данном сообщении.

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

Результаты и их обсуждение

Для выяснения механизма инициирования солями Ce^{4+} привитой сополимеризации целлюлозы необходимо исследовать возможность синтеза привитых сополимеров эфиров целлюлозы, не содержащих первичных гидроксильных или гликоловых групп. Известно, что простые эфиры целлюлозы при достаточно высокой степени замещения не содержат свободных гликоловых групп [12]. Из простых эфиров целлюлозы более целесообразно использовать метиловые эфиры, так как эти производные целлюлозы обладают высокой гидрофильностью, обеспечивающей значительную доступность гидроксильных групп. Характеристика использованных метиловых эфиров целлюлозы приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика метиловых эфиров целлюлозы

Образец, №	Содержание OCH_3 -групп, %	Степень замещения, γ	Количество гликоловых групп на 100 элементарных звеньев	Растворимость в воде
1	11,94	66	19,05	Значительно набухает, частично растворяется Полностью растворяется
2	15,41	88	15,85	
3	18,25	105	13,75	
4	30,9	187	0,00	

Известно, что в присутствии солей четырехвалентного церия может происходить не только образование макрорадикала целлюлозы, инициирующего привитую сополимеризацию, но и низкомолекулярных радикалов, инициирующих гомополимеризацию. Однако гомополимеризация мономера начинается после определенного индукционного периода. Поэтому привитую сополимеризацию проводили в течение времени, значительно меньшего величины индукционного периода. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние времени на количество прививаемого поликарилонитрила *

($[\text{Ce}^{4+}] = 2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [акрилонитрил] = 0,906 моль/л; $[\text{HNO}_3] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 5°; концентрация метилцеллюлозы 2 г/100 мл раствора)

Время, мин.	Содержание азота в образцах привитых сополимеров, %			
	1	2	3	4
5	7,6	6,8	6,5	—
10	12,9	11,2	10,8	—
15	15,1	12,9	12,2	—
30	16,2	15,7	14,8	—
120	16,3	16,1	15,8	0,0

* Характеристику образцов см. табл. 1.
Примечание. Индукционный период до начала гомополимеризации акрилонитрила 180 мин.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, при использовании метиловых эфиров целлюлозы, не содержащих гликоловых групп, синтезировать привитые сополимеры не удается, в то время как при применении метилцеллюлоз, содержащих свободные гликоловые группы, привитая сополимеризация протекает с высокой скоростью. Одновременно следует подчеркнуть, что окисление солями Ce^{4+} метиловых эфиров целлюлозы, не содержащих свободных гликоловых групп (образец 4), не имеет места,

тогда как при наличии небольшого количества гликоловых групп в метилцеллюлозе в тех же условиях происходит постепенное понижение концентрации Ce^{4+} в растворе. Соответствующие данные приведены ниже

Время, мин.	0	15	30	60	120
Концентрация Ce^{4+} , моль/л $\cdot 10^{-3}$					
Образец 3 *	6,85	6,5	6,36	6,10	5,77
Образец 4 *	6,85	6,85	6,72	6,78	6,77

На основании приведенных данных следует принять, что иницирование привитой сополимеризации целлюлозы солями четырехвалентного церия протекает по схеме **:



Однако в литературе имеется указание, что при синтезе привитых сополимеров целлюлозы имеет место окисление концевых альдегидных групп и, следовательно, возможно образование блок-сополимеров целлюлозы [7]. Это предположение как будто подтверждается большей скоростью окисления и привитой сополимеризации в начальный момент [5, 7]. Однако большая скорость окисления в начальный момент может быть обусловлена, как предполагалось одними из нас ранее [5], окислением гидроксильных групп, находящихся в менее упорядоченных аморфных участках целлюлозного волокна. Для выяснения этого вопроса исследовали окисление двух образцов хлопкового пуха, один из которых содержал концевые альдегидные группы (йодное число 0,26), а в другом альдегидные группы были окислены йодом до карбоксильных. Результаты исследования окисления приведены на рисунке.

Из приведенных на рисунке данных видно, что характер кривой концентрация Ce^{4+} — время в обоих случаях одинаков; это указывает на то, что большая скорость окисления в начальный момент не связана с наличием концевых альдегидных групп в макромолекуле целлюлозы.

Экспериментальная часть

Определение содержания гликоловых групп в метиловых эфирах целлюлозы проводили периодатным окислением по методике, описанной Козловой [12].

Синтез привитых сополимеров. В водный раствор акрилонитрила помещали павеску метилцеллюлозы и после термостатирования при 5° заливали необходимое количество $\sim 0,05 M$ раствора церийаммонийпирата в 1 н. азотной кислоте. Реакцию прекращали введением гидрохинона. Содержимое сосуда выливали

* Характеристику образцов см. табл. 1.

** Образование комплекса Ce^{4+} с целлюлозой показано Тэрасаки Ивао [7].

в 20-кратный избыток ацетона. Привитый сополимер отделяли центрифугированием и после тщательной промывки ацетоном сушили при 50°. О составе привитых сополимеров судили по содержанию азота, определявшемуся по методу Кельдаля.

Окисление препаратов целлюлозы и метилцеллюлозы. 0,5 г образца заливали водой и после термостатирования при 5° приливали необходимое количество раствора 0,1 M церийаммонийпирата в 1 н. HNO₃. Спустя необходимое время окисление прекращали добавлением избытка ~0,04 н. раствора сульфата двухвалентного железа. После подкисления 5 мл 50%-ной H₂SO₄ определяли содержание в растворе Fe²⁺ титрованием 0,015 н. раствором HVO₃ (индикатор — фенилантраниловая кислота). По данным титрования рассчитывали концентрацию Ce⁴⁺ в растворе. Предварительно было показано, что в условиях опыта окисление целлюлозы и метилцеллюлозы HVO₃ не имеет места.

Выводы

1. Исследовался механизм инициирования солями четырехвалентного церия привитой сополимеризации целлюлозы с винильными мономерами.
2. Показано, что привитая сополимеризация инициируется макрорадикалами целлюлозы, образовавшимися при окислении гликоловых групп.

Московский текстильный институт
Научно-исследовательский институт
синтетических смол.

Поступила в редакцию
22 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Mino, S. Kaizerman, J. Polymer Sci., **31**, 242, 1958.
2. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **4**, 784, 1962.
3. T. Toga, J. Polymer Sci., **58**, 414, 1962.
4. Миноура Юдзи, Мори Сороку, Маэда Хигэти, Ураяма Сигэси, Химия и технология полимеров, 1963, № 1, 26.
5. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Сб. целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 12.
6. А. А. Мовсум-Заде, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, А. А. Конкин, Там же, стр. 186.
7. Тэрасаки Ивао, Мацуки Мацуо, J. Soc. Text. and Cellulose Inds., Japan, **18**, 147, 1962.
8. Ида Фумио, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **65**, 88, 1962; РЖХим, 23Р68, 1962.
9. S. Kaizerman, G. Mino, L. F. Meinholt, Text. Res. J., **32**, 136, 1962.
10. M. Ardon, J. Chem. Soc., 1957, 1811.
11. G. Mino, S. Kaiserman, E. Rasmussen, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1494, 1959.
12. Ю. С. Козлова, Диссертация, М., 1954.

MECHANISM OF THE INITIATION OF THE GRAFT COPOLYMERIZATION OF CELLULOSE WITH VINYL MONOMERS IN THE PRESENCE OF TETRAVALENT CERIUM SALTS

*R. M. Livshits, V. P. Alachev, M. V. Prokofeva,
Z. A. Rogovin*

Summary

The mechanism of initiation of the graft copolymerization of cellulose with vinyl monomers by tetravalent cerium salts has been investigated. It has been shown that the initiation takes place as the result of formation of cellulose macroradicals due to oxidation of the glycollic group.