

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1965

Том VII

№ 1

УДК 661.728

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СО СТИРОЛОМ

*У. Азизов, Х. У. Усманов, М. У. Садыков*

Методы модификации свойств целлюлозы очень разнообразны. Одним из них является метод получения привитых сополимеров, который стал развиваться сравнительно недавно. В настоящее время реакция привитой сополимеризации различных мономеров к целлюлозе осуществляется как химическими [1—3], так и физическими [4—6] методами инициирования. Среди физических методов инициирования за последнее время довольно широкое применение находит активация макромолекул целлюлозы действием ионизирующих излучений. Преимущество радиационного метода получения привитых сополимеров заключается в том, что этот метод не требует предварительной активации макромолекул целлюлозы, которая является довольно трудным процессом. Однако этот метод, так же как и большинство других методов получения привитых сополимеров целлюлозы, имеет недостаток, заключающийся в образовании одновременно с привитым сополимером некоторого количества гомополимера прививаемого мономера.

В данной работе излагаются результаты исследования прививки стирола к хлопковой целлюлозе радиационным методом, кинетика привитой сополимеризации стирола к целлюлозе и некоторые свойства полученных привитых сополимеров.

В наших опытах прививку стирола к целлюлозе осуществляли облучением  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  смеси целлюлозы с раствором стирола в различных жидкостях в концентрациях 5, 10 и 20% при дозах облучения от  $1 \cdot 10^6$  до  $5 \cdot 10^6$  рентген и при мощности облучения 70—72 рентген/сек. В ряде опытов было взято по 4,5 г целлюлозы и 30 мл раствора мономера; в других случаях такое соотношение целлюлозы к раствору мономера несколько менялось.

В качестве объекта для прививки были выбраны хлопковая целлюлоза, полученная кипячением хлопкового волокна сорта 108-Ф с 2%-ным раствором едкого натра в течение 6 час. при периодической замене раствора. Щелочь отмывали дистиллированной водой, а затем для нейтрализации оставшейся щелочи волокна оставляли на ночь в 1%-ном растворе уксусной кислоты. Уксусную кислоту тщательно отмывали дистиллированной водой. Вторым компонентом прививки служил стирол, очищенный от ингибитора перегонкой в вакууме.

Образцы воздушно-сухой целлюлозы помещали в стеклянные ампулы и заливали раствором стирола в различных растворителях (метанол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, толуол, бензол); ампулы запаивали и образцы подвергали облучению. После облучения ампулы разбивали под тягой и образцы оставляли на ночь для удаления непрореагированного стирола, сушили при  $50^\circ$  и взвешивали. Все образцы после облучения содержали некоторое количество гомополимера стирола.

Очистку привитых сополимеров целлюлозы от несвязанного с целлюлозой полистирола осуществляли экстракцией полистирола бензолом в аппарате Сокслета до постоянного веса.

Следует отметить, что одновременно со смесью целлюлозы со стиролом были облучены растворы стирола в метаноле без целлюлозы. Полученный таким образом чистый полистирол хорошо растворялся в бензоле. Механическая смесь целлюлозы с полистиролом или полиакрилонитрилом хорошо разделяется при обработке растворителями, растворяющими гомополимер.

Необходимо отметить, что образование несвязанного с целлюлозой полистирола зависит от концентрации стирола в исходном растворе и от дозы облучения, причем с увеличением концентрации стирола и дозы облучения увеличивается и образование свободного полистирола.

Механические свойства полученных сополимеров изучали на динамометре ДШ-ЗМ при относительной влажности воздуха 65 %. Интегральную теплоту смачивания сополимеров водой определяли на микрокалориметре Шотки, а сорбцию паров воды сополимером изучали на сорбционной установке Мак-Бена в высоком вакууме при 25°. Полученные данные приведены в табл. 1—3 и на рис. 1 и 2.

Таблица 1

**Влияние дозы облучения и концентрации мономера на образование привитых сополимеров целлюлозы со стиролом**

Доза облучения, рентгены	Растворитель стирола	Соотношение целлюлозы к стиролу, г	Привес после отмычки гомополимера, % от веса целлюлозы	Образование гомополимера, % от исходного количества стирола
1·10 <sup>6</sup>	Метанол	3 : 1	12,1	Образуется мало
1·10 <sup>6</sup>	То же	3 : 2	25,0	
1·10 <sup>6</sup>	»	3 : 4	47,0	
1·10 <sup>6</sup>	Неполярные жидкости	3 : 1	0,0	
1·10 <sup>6</sup>	То же	3 : 2	0,0	
1·10 <sup>6</sup>	»	3 : 4	0,0	
3·10 <sup>6</sup>	Метанол	3 : 1	17,0	
3·10 <sup>6</sup>	То же	3 : 2	26,0	
3·10 <sup>6</sup>	»	3 : 4	49,6	
5·10 <sup>6</sup>	»	3 : 1	22,3	
5·10 <sup>6</sup>	»	3 : 2	26,9	15,0
5·10 <sup>6</sup>	»	3 : 4	54,3	48,8
				55,6

Таблица 2

**Некоторые свойства привитых сополимеров целлюлозы со стиролом (Доза облучения 1·10<sup>6</sup> рентген)**

Образцы	Теплота смачивания водой, кал/г	Прочность одиночных волокон, г	Метрический номер
Контрольный	8,25	4,14	5120
Привитый сополимер, привес 12,1%	6,53	4,10	4920
То же, привес 25,0%	5,15	3,96	4700
То же, привес 47,0%	3,47	3,94	4020

Исследование влияния природы растворителя мономера на образование привитого сополимера целлюлозы показало, что прививка стирола к целлюлозе наблюдается в случае облучения целлюлозы, находящейся в растворе стирола в метаноле (в полярных жидкостях). Если в качестве растворителя стирола применить неполярные жидкости (бензол, толуол,

дихлорэтан, четыреххлористый углерод), то привитые сополимеры не образуются и наблюдается образование небольшого количества гомополистирола. Такое явление наблюдалось нами и в случае прививки акрилонитрила к целлюлозе [4]. Это объясняется тем, что неполярные жидкости, плохо

Таблица 3  
Элементарный состав остатка после гидролиза  
привитого сополимера целлюлозы со стиролом

Образцы	Элементарный состав, %		
	C	H	O
Полистирол	92,30*	7,70*	—
Привитый сополимер, привес 12,1%	80,23	7,72	12,05
То же, привес 25%	76,13	7,72	16,15
То же, привес 47,0%	73,70	8,05	18,25

\* Вычисленное содержание.

смачивая целлюлозу, вызывают незначительное набухание последней, что, по-видимому, не способствует проникновению мономера в межмолекулярное пространство целлюлозы. В метаноле и в других полярных жидкостях целлюлоза хорошо набухает, что способствует проникновению мономера

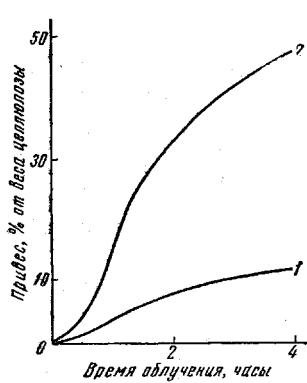


Рис. 1. Кинетика привитой сополимеризации стирола к целлюлозе.  
Весовое соотношение целлюлоза : стирол: 1 — 3 : 1; 2 — 3 : 4

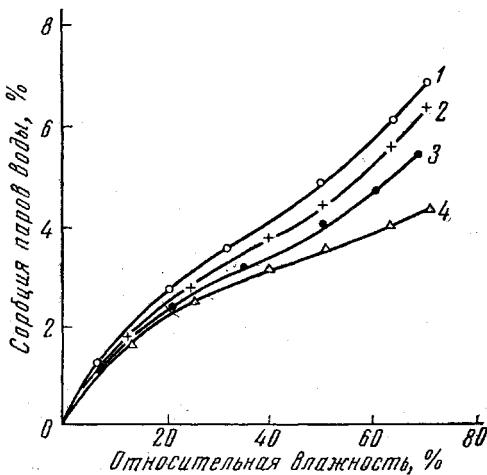


Рис. 2. Сорбция паров воды привитым сополимером целлюлозы и полистирола (доза облучения  $1 \cdot 10^6$  рентген)  
1 — контрольный образец; 2 — привитый сополимер целлюлозы со стиролом, привес 12,1%;  
3 — то же, привес 25,0%; 4 — то же, привес 47,0%

в межмолекулярное пространство целлюлозы. Это в свою очередь, по-видимому, увеличивает возможность соприкосновения и взаимодействия мономера с макрорадикалами целлюлозы, образующимися под действием  $\gamma$ -лучей. Такое истолкование полученных результатов согласуется с литературными данными [6].

Данные, приведенные на рис. 1 и в табл. 1, показывают, что в зависимости от продолжительности облучения и концентрации стирола в исходном растворе изменение привеса при одинаковой мощности различно. Увеличение дозы облучения вначале вызывает довольно быстрое возрастание привеса, которое затем с увеличением дозы облучения замедляется.

Например, при увеличении дозы облучения от  $2,5 \cdot 10^4$  до  $1 \cdot 10^6$  рентген привес возрастает с 16 до 47 %, увеличение же дозы облучения от  $1 \cdot 10^6$  до  $5 \cdot 10^6$  рентген приводит к незначительному изменению привеса от 47 до 54 % при исходном соотношении целлюлозы к стиролу 3 : 4. С увеличением дозы облучения усиливается образование как привитого сополимера, так и гомополимера стирола, что приводит к уменьшению концентрации раствора, а скорость привитой сополимеризации стирола к целлюлозе становится зависимой от скорости диффузии стирола в полимер. Кроме того, условия проведения привитой сополимеризации стирола (гетерогенность среды, наличие растворителя), очевидно, способствуют обрыву роста боковых цепей, вследствие чего с увеличением дозы облучения привес изменяется незначительно.

Из данных табл. 1 следует, что образование привитого сополимера целлюлозы зависит от концентрации стирола в исходном растворе, причем с повышением концентрации мономера в исходном растворе увеличивается образование привитого сополимера. Следует отметить, что повышение концентрации мономера в исходном растворе вначале вызывает быстрое увеличение привеса. Начиная с определенной концентрации мономера (20 %), как было показано нами ранее [5], увеличение привеса с повышением концентрации мономера незначительно. Однако образование гомополимера прививаемого мономера всегда увеличивается с повышением концентрации мономера в исходном растворе, что часто приводит к затруднению разделения привитого сополимера от гомополимера.

Были изучены некоторые свойства полученных привитых сополимеров.

Из табл. 2 следует, что прививка стирола к целлюлозным волокнам не вызывает заметного изменения разрывной прочности одиночных волокон, но метрический номер волокна при этом уменьшается. Уменьшение метрического номера волокна вызвано увеличением веса волокна в результате прививки полистирола к целлюлозе.

Исследование термодинамических свойств полученных привитых сополимеров показало, что прививка полистирола к хлопковой целлюлозе уменьшает как сорбцию паров воды (рис. 2) привитым сополимером, так и теплоту смачивания сополимера водой. С увеличением содержания полистирола в сополимере сорбция паров воды привитым сополимером и теплота смачивания сополимера водой уменьшается. При увеличении содержания полистирола в сополимере с 12,1 до 47,0 % (от веса целлюлозы) величина сорбции паров воды сополимером соответственно изменяется от 4,3 до 3,5 % при относительной влажности 50 %, а теплота смачивания сополимера водой изменяется от 6,53 до 3,47 кал/г. Такое уменьшение теплоты смачивания сополимера водой и сорбции паров воды привитым сополимером связано с наличием цепочек полистирола в привитых сополимерах, являющихся менее гидрофильными, чем чистая целлюлоза. Кроме того, прививка цепочек полистирола, по-видимому, происходит в первую очередь в менее плотноупакованных участках целлюлозы, что, вероятно, препятствует проникновению молекул воды в поры целлюлозы.

С целью изучения действия минеральных кислот на привитый сополимер целлюлозы и полистирола мы обрабатывали полученный сополимер раствором серной кислоты в условиях, вызывающих полный гидролиз хлопковой целлюлозы. Для этого 1 г мелко изрезанного волокна привитого сополимера заливали 50 мл 72 %-ного раствора серной кислоты при охлаждении ( $0^\circ$ ); при этом исходная целлюлоза быстро растворяется. Затем для полного гидролиза основной целлюлозной цепи раствор разбавляли 6—7 раз водой и нагревали в течение часа при  $100^\circ$ . Предварительное исследование показало, что при этом целлюлоза гидролизуется до глюкозы.

Наше исследование показало, что привитые сополимеры целлюлозы и полистирола очень плохо гидролизуются в указанных выше условиях. Во всех случаях не наблюдается полного растворения привитого сополимера в 72 %-ном растворе серной кислоты. В зависимости от содержания поли-

стирола в сополимере остатки привитого сополимера целлюлозы и полистирола после гидролиза составляют 12—54% от взятой навески. При 47%-ном содержании (от веса исходной целлюлозы) полистирола в сополимере остаток после гидролиза последнего составляет 54% от взятой навески. Из данных анализа остатков гидролиза привитого сополимера целлюлозы и полистирола следует, что остаток сополимера содержит от 12,05 до 18,45% кислорода в зависимости от содержания полистирола в исходном сополимере (табл. 3).

Следовательно, привитые сополимеры целлюлозы и полистирола, полученные радиационным методом, являются устойчивыми к действию растворов серной кислоты в условиях, вызывающих полный гидролиз целлюлозы.

Следует отметить, что нам удалось выделить незначительное количество привитых цепочек полистирола, растворимого в бензole, из продуктов гидролиза. Но вязкость раствора полистирола, выделенного гидролизом, не подчиняется закону разбавления. По-видимому, этот полистирол имеет низкий молекулярный вес и, вероятно, содержит остатки целлюлозной группы.

В работе Каргина и др. [1] показано, что при гидролизе целлюлозной цепи привитого сополимера целлюлозы и полистирола, полученного химическим методом, выделяются привитые боковые цепочки полистирола, растворимые в бензole. Авторы определением вязкости раствора выделенного полистирола показали, что коэффициент полимеризации составляет 50—70.

Вероятно, привитые сополимеры целлюлозы и полистирола, полученные различными методами, обладают различной степенью устойчивости к действиям минеральных кислот.

## Выводы

1. Получены привитые сополимеры целлюлозы и полистирола под действием  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$  и изучена кинетика привитой сополимеризации стирола к целлюлозе.

2. Показано, что прививка стирола к целлюлозе хлопкового волокна не вызывает заметного изменения разрывной прочности и придает целлюлозным волокнам устойчивость к действиям минеральных кислот.

3. Термодинамические свойства привитого сополимера целлюлозы и полистирола отличаются от свойств исходной целлюлозы, причем с увеличением содержания полистирола в сополимере значения теплоты смачивания сополимера водой и сорбции паров воды привитым сополимером уменьшаются.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологии хлопковой  
целлюлозы

Поступила в редакцию  
6 II 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомолек. соед., 1, 149, 1959.
2. Сунь Тун, З. А. Роговина, Высокомолек. соед. 4, 714, 1962.
3. Р. М. Лившиц, Д. А. Предводитель, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 60.
4. Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, У. Азизов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 344.
5. У. Азизов, Х. У. Усманов, Физика и химия природных и синтетических полимеров, вып. 1, Ташкент, 1962, стр. 18, 24.
6. А. Шапиро, Химия и технол. полимеров, 1959, № 1, 27.

## CELLULOSE — STYRENE GRAFT COPOLYMERS

*U. Azizov, Kh. U. Usmanov, M. U. Sadykov*

### Summary

The  $\gamma$ -ray induced grafting of styrene onto cellulose and some properties of the resultant graft copolymers have been investigated. Grafting of styrene onto cellulose occurs in solutions of polar solvents (methanol), but not in non-polar solvents (benzene, toluene, dichloroethane, carbon tetrachloride). A small amount of styrene homopolymer has been observed to form. It has been shown that grafting of styrene onto cotton fiber cellulose does not cause any noticeable change in tensile strength but lends the cellulose fibers resistance to mineral acids. The thermodynamic properties of cellulose — styrene graft copolymers differ from those of the initial cellulose. With increase in polystyrene content of the copolymer, its heats of wetting by water and the sorption of water vapors are reduced.