

УДК 678.01:54

**НОВЫЙ МЕТОД ВВЕДЕНИЯ В МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПОЛИМЕРОВ
ПЕРЕКИСНЫХ ГРУПП, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ СИНТЕЗА
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ***

Б. П. Морин, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин

Одним из основных методов модификации полимерных материалов является синтез привитых сополимеров на их основе. В последнее время в ряде работ для инициирования привитой сополимеризации используют окислительно-восстановительные системы [1, 2].

При проведении исследований по разработке методов синтеза привитых сополимеров мы нашли, что полимеры, предварительно обработанные

Таблица 1

Условия синтеза некоторых типов привитых сополимеров

Полимер	Условия обработки первым компонентом				Условия обработки вторым компонентом (H_2O_2); время обработки 30 мин.		Условия привитой сополимеризации (температура 20°, время 60 мин.) *		Содержание привитого полимера в продукте реакции, %
	характер первого компонента	концентрация, %	температура, °C	время обработки, мин.	концентрация, %	температура, °C	мономер	концентрация мономера, %	
Целлюлоза	FeSO ₄	5	20	10	5	20	АН	7	47
То же	То же	5	20	10	5	20	МАК	30	29
» »	»	5	20	10	5	20	МВП	10	27
» »	FeCl ₃	5	20	10	5	20	АН	7	46
» »	То же	5	20	10	5	20	МВП	10	27
» »	K ₂ Cr ₂ O ₇	5	20	10	5	20	АН	7	37
» »	NaClO	3	20	10	10	20	АН	7	23
» »	HJO ₄	1	20	10	10	20	АН	7	25
ПВС	FeSO ₄	5	20	10	5	20	АН	7	72
ПКА	FeCl ₃	5**	60	20	5	30	АН	7	55
То же	То же	5	60	20	5	30	АК	10	29

* В случае ПКА температура прививки постепенно повышалась в течение 1-го часа от 20 до 60°. ** 5%-ный раствор FeCl₃, содержащий 3% HCl.

окислительно-восстановительными системами, одним из компонентов которых является перекись водорода, способны инициировать при последующем взаимодействии с мономером реакцию привитой сополимеризации.

Обработку исходного полимера осуществляли в две стадии: 1) набухание полимера в растворе одного из компонентов окислительно-восстановительной системы и 2) обработка полимера, содержащего окислитель или

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

восстановитель, растворами второго компонента. Исходный полимер обрабатывали растворами, в которых перекись водорода играет роль окислителя ($H_2O_2 - Fe^{2+}$), или растворами, в которых перекись водорода является восстановителем, например: $H_2O_2 - K_2Cr_2O_7$; $H_2O_2 - NaClO$; $H_2O_2 - HJO_4$.

Описанным способом был осуществлен синтез привитых сополимеров на основе ряда полимеров (целлюозы, поливинилового спирта (ПВС), ацетилцеллюзы, поликапроамида (ПКА) с различными винильными мономерами (акрилонитрилом (АН) метакриловой (МАК) и акриловой (АК) кислотами, 2-метил-5-винилциридином (МВП)).

В табл. 1 приведены некоторые результаты, полученные при синтезе привитых сополимеров по описанной методике.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, характер применяемой окислительно-восстановительной системы, исходного полимера и прививаемого мономера влияет на выход привитого полимера. Наибольшая эффективность прививки имела место при использовании в качестве компонентов окислительно-восстановительной системы солей железа ($FeSO_4$, $FeCl_3$).

Привитая сополимеризация в описанных выше условиях может быть обусловлена: 1) реакцией переноса цепи от радикала инициатора (при разложении сорбированной полимером перекиси водорода) и 2) образованием макрорадикалов при распаде предварительно введенных в макромолекулу полимера перекисных групп при воздействии окислительно-восстановительной системы. Для выяснения механизма синтеза привитых сополимеров по рассматриваемому методу необходимо было

Влияние продолжительности промывки на содержание перекисных групп в образце гидратцеллюзы, окисленной в системе $H_2O_2 + Fe^{2+}$ и в H_2O_2 .

Условия реакции: 1 — обработка в 5%-ном растворе H_2O_2 при 20° в течение 30 мин. Промывка водой с температурой 10° . 2 — пропитка в 5%-ном растворе $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ при 20° в течение 10 мин. Обработка в 5%-ном растворе H_2O_2 при 20° в течение 30 мин.

выяснить, имеет ли место введение в макромолекулу полимеров перекисных групп при действии окислительно-восстановительных систем типа H_2O_2 — восстановитель, H_2O_2 — окислитель.

Количественное удаление сорбированной полимером перекиси водорода может быть легко осуществлено при использовании растворимого в воде полимера. Поэтому для исследования этого вопроса в качестве исходного полимера применяли метиловые эфиры целлюозы высокой степени замещения.

Метилцеллюзую, обработанную в растворе перекиси водорода, содержащем ион Fe^{2+} , шестикратно переосаждали из воды в ацетон (при температуре не выше 2°) и после переосаждения анализировали на содержание активного кислорода, которое составило 0,20 %.

В предварительных опытах было показано, что перекись водорода, введенная в раствор метилцеллюззы, не содержащий ионов Fe^{2+} , полностью удалялась после трехкратного переосаждения.

Следовательно, при действии на полимеры окислительно-восстановительной системы типа $H_2O_2 - Fe^{2+}$ имеет место введение в макромолекулу полимера перекисных групп.

Однако эти результаты не могли однозначно подтвердить предположение о том, что только перекисные группы, введенные в макромолекулу полимера в условиях, указанных в табл. 1, определяют инициирование реакции привитой сополимеризации.

Для выяснения этого вопроса были проведены опыты, в которых целлюлозу обрабатывали параллельно в одинаковых условиях перекисью водорода или раствором, содержащим H_2O_2 и соли Fe^{2+} . Полученные результаты приведены на рисунке.

Как видно из приведенных данных, содержание активного кислорода в образце, обработанном H_2O_2 (кривая 1), после 5 мин. промывки было равно нулю, в то время как в образце, обработанном в окислительно-восстановительной системе (кривая 2), оно составляло 0,07%.

После удаления сорбированной H_2O_2 образец (кривая 2) сохранял способность инициировать привитую сополимеризацию, в то время как при

Таблица 2

Влияние времени окисления целлюлозы в окислительно-восстановительной системе $H_2O_2 - Fe^{2+}$ на содержание альдегидных, перекисных и карбоксильных групп *

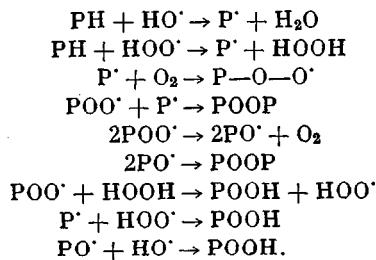
Продолжительность окисления, мин.	Содержание альдегидных групп, %	Значение γ (СНО-групп)	Содержание активного кислорода, %	Значение γ (OOH-групп)	Содержание карбоксильных групп, %	Значение γ (COOH-групп)
0	0,18	1,01	0	0	0,23	0,83
2	0,20	1,12	0,062	1,25	0,39	1,4
5	0,25	1,4	0,081	1,64	0,50	1,8
10	0,23	1,45	0,093	1,88	-	
20	0,27	1,51	0,103	2,04	0,56	2,52
30	0,26	1,45	0,111	2,22	0,60	2,16
40	0,26	1,45	0,114	2,3	0,71	2,55
60	0,27	1,51	0,116	2,32	0,78	2,80

* Пропитка ткани из вискозного штапельного волокна в 5%-ном растворе $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — 10 мин. при 20°; обработка в 5%-ном растворе H_2O_2 — при 20°.

использовании образца, обработанного в растворе H_2O_2 (кривая 1), привитая сополимеризация не имела места. Аналогичные результаты были получены при применении в качестве исходных материалов других полимеров. Полученные данные позволяют сделать вывод, что в принятых условиях синтеза привитых сополимеров сорбированная перекись водорода полностью удаляется или, во всяком случае, ее остаточное количество недостаточно для инициирования реакции привитой сополимеризации.

Следовательно, привитая сополимеризация по рассмотренному методу инициируется макрорадикалами, образующимися при разложении предварительно введенных в макромолекулу полимера перекисных групп.

Образование в макромолекуле исходного полимера (РН) перекисных (точнее, перекисных и гидроперекисных) групп может происходить, например, по следующей схеме (в присутствии кислорода):

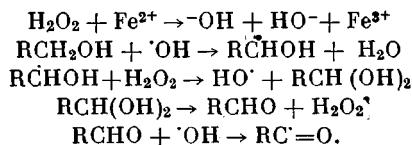


Использование описанного метода синтеза привитых сополимеров имеет существенное значение для синтеза привитых сополимеров целлюлозы. Поэтому представляло интерес выяснить механизм введения перекисных групп в макромолекулу целлюлозы. С этой целью исследовали влияние продолжительности обработки гидратцеллюлозы окислительно-восстановительной системой $H_2O_2 + Fe^{2+}$ на содержание альдегидных, перекисных и

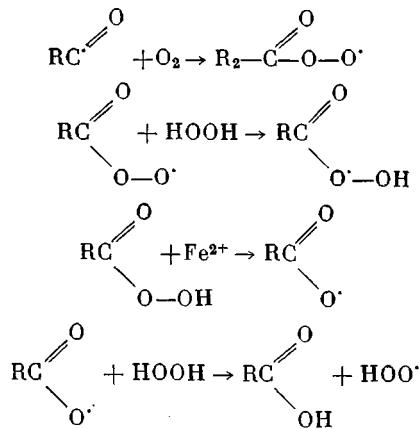
карбоксильных групп в продуктах реакции. Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, содержание альдегидных групп незначительно возрастает в первые 20 мин. окисления, достигая значения 0,27 %, и в дальнейшем остается постоянным. Содержание активного кислорода достигает в первые 30 мин. значения 0,111%; дальнейшее окисление не приводит к существенному изменению содержания активного кислорода. Содержание COOH-групп непрерывно возрастает. Следовательно, при окислении целлюлозы в окислительно-восстановительной системе $H_2O_2 - Fe^{2+}$ содержание альдегидных групп достигает некоторого предельного значения, которое, по-видимому, определяется соотношением скоростей их образования и окисления. В качестве промежуточных продуктов окисления альдегидных групп образуются перекисные группы (возможно надкислоты). Содержание перекисных групп также достигает предельного значения в процессе окисления полимера и определяется соотношением скоростей их образования и распада. Карбоксильные группы являются конечными устойчивыми продуктами окисления альдегидных групп, поэтому их содержание непрерывно увеличивается. Низкая устойчивость перекисных групп, введенных в макромолекулу исходного полимера, по-видимому, объясняется присутствием в полимерах некоторого количества сорбированных ионов переменной валентности, содержащихся в окислительно-восстановительной системе и катализически ускоряющих распад перекисей.

Механизм введения в макромолекулу целлюлозы перекисных групп может быть описан следующей схемой [3]:



Окисление альдегидных групп до карбоксильных с промежуточными образованиями надкислот может происходить по предложенной Бехштером схеме [4]:



Методическая часть

Привитый сополимер целлюлозы и полиакрилонитрила. Образец ткани из вискозного штапельного волокна весом 5 г пропитывали в 5%-ном растворе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (модуль ванны 20) при 20° в течение 10 мин., отжимали до привеса 300% и обрабатывали в 5%-ном водном растворе H_2O_2 при 20° в течение 30 мин. (модуль ванны 20). Образец тщательно промывали проточной водой при температуре не выше 3° в течение 3 мин., промытый образец помещали в водный рас-

твр., содержащий 7% акрилонитрила и 0,2% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и выдерживали в нем в течение 1 часа. Полученный привитый сополимер содержал 47% полиакрилонитрила (ПАН).

Привитый сополимер поливинилового спирта ПВС и ПАН. Образец волокна из ПВС, обработанный в описанных выше условиях, содержал 71,5% ПАН.

Привитый сополимер поликарбамида и ПАН. Образец ткани из поликарбамида весом 3 г обрабатывали в 5%-ном растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии 3% HCl при 60°, в течение 20 мин. отжимали и помещали в 5%-ный водный раствор H_2O_2 при 30°. После 30-минутной обработки образец отмывали от сорбированной H_2O_2 . Прививку проводили в растворе, содержащем 7% акрилонитрила и 0,2% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_2$, постепенно повышая температуру от 20 до 60° в течение 1 часа. Содержание ПАН в привитом сополимере составило 55 вес.%.

Выводы

1. Разработан новый метод введения в макромолекулу полимера перекисных групп, основанный на реакциях окисления различных типов полимеров в присутствии окислительно-восстановительных систем, генерирующих свободные радикалы, типа H_2O_2 — окислитель, H_2O_2 — восстановитель.

2. Введенные в полимер по указанному способу перекисные группы использовали для синтеза различных привитых сополимеров целлюлозы, поливинилового спирта, поликарбамида.

3. Показано, что привитая сополимеризация инициируется перекисными группами, образующимися в полимере при обработке его в окислительно-восстановительной системе типа H_2O_2 — окислитель, H_2O_2 — восстановитель.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
9 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Bridgeford, Industr. and Engng Chem., Prod. Res. Develop., 1, 45, 1962; З. А. Роговин, Сунь Тун, А. Д. Вирник, Н. М. Хвостенко, Высоко-молек. соед., 4, 571, 1962; А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Хим. волокна, 1965, № 3, 29.
2. G. N. Richards, J. Polymer Sci., 5, 539, 1961; цит. по Н. Н. Семенову, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН ССР, 1958, стр. 269.
3. J. H. Mergz, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1949, 15.
4. К. Д. Неницеску, Органическая химия, т. 1, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 665.

NEW METHOD OF INCORPORATING INTO POLYMER MACROMOLECULES PEROXIDE GROUPS UTILIZED FOR THE SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS

B. P. Morin, Yu. G. Kryazhev, Z. A. Rogovin

Summary

A new method has been developed for incorporating peroxide groups into a polymer macromolecule, based on the oxidation of various types of polymers in the presence of oxidation-reduction systems generating free radicals of the type H_2O_2 — oxidizing agent, H_2O_2 — reducing agent. The incorporation of peroxide groups into the polymer according to the above method has been used in the synthesis of various graft copolymers of cellulose, polyvinylalcohol, polycapramide. It has been shown that graft copolymerization is initiated by peroxide groups formed in the polymer during treatment in an oxidoreduction system of the type (H_2O_2 — oxidizing agent, H_2O_2 — reducing agent).