

УДК 541.64+661.728.8+678.763

**СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ПОЛИХЛОРОПРЕНА ***

P. Г. Григорян, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин

Несмотря на большое число исследований по синтезу привитых сополимеров целлюлозы, до настоящего времени не получены привитые сополимеры целлюлозы с полидиенами. Этот тип привитых сополимеров целлюлозы может представить значительный теоретический и практический интерес.

При систематическом изучении условий синтеза и свойств привитых сополимеров целлюлозы с полидиенами мы остановились в первую очередь на исследовании возможности синтеза привитых сополимеров целлюлозы и полихлоропрена. Полученные результаты излагаются в данной статье.

В предварительных опытах для синтеза привитого сополимера целлюлозы с полихлоропреном использовали модифицированный метод Бриджейфорда, с успехом применяемый в нашей лаборатории для синтеза привитых сополимеров целлюлозы с винильными мономерами.

Принцип этого метода заключается в том, что целлюлозный материал, содержащий минимальное количество карбоксильных групп, обрабатывают разбавленными водными растворами соли Fe^{2+} . После отмыки избытка железа ткань или волокно погружают в водный раствор или эмульсию мономера, содержащую небольшое количество H_2O_2 , необходимое для образования окислительно-восстановительной системы [1].

Механизм синтеза привитых сополимеров целлюлозы с винильными мономерами по этому методу описан ранее [2, 3].

В качестве исходного целлюлозного материала применяли вискозную штапельную ткань и кордное волокно. Предварительные результаты показали, что осуществить привитую сополимеризацию целлюлозы с хлорпреном (ХП) по описанному выше методу в присутствии даже минимального количества H_2O_2 (0,01—0,001 %) без одновременного образования значительного количества гомополимера, как это имеет место при синтезе привитых сополимеров целлюлозы с винильными мономерами, не представляется возможным, несмотря на изменение в широких пределах условий синтеза (концентрация мономера, время, температура и т. д.). Конверсия мономера в большинстве проведенных опытов составляла 70—100 %, однако количество привитого полихлоропрена (ПХП) не превышало 5—10 % от общего количества заполимеризованного мономера. Следовательно, условия прививки ПХП к целлюлозе отличаются от условий прививки различных винильных мономеров по методу Бриджейфорда.

Это отличие заключается в том, что образование окислительно-восстановительной системы (целлюлоза — Fe^{2+} — O_2), позволяющей получить привитые сополимеры целлюлозы и ПХП без одновременного образования

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

гомополимера, может происходить в присутствии кислорода воздуха без добавления небольших количеств H_2O_2 .

Этот вывод подтверждается проведенными нами опытами по синтезу привитых сополимеров целлюлозы и ПХП в атмосфере инертного газа (аргон). Несмотря на изменение условий прививки в широких пределах, образование привитых сополимеров в отсутствие кислорода воздуха (без добавления небольших количеств H_2O_2) не имеет места.

При получении привитых сополимеров целлюлозы с ПХП возникают специфические затруднения в отношении определения состава получаемого сополимера. Известно, что при полимеризации ХП в определенных условиях образуется спиртый нерастворимый ПХП, который, естественно, не может быть отделен методом избирательного растворения. Если образование такого продукта имеет место и при синтезе привитого сополимера целлюлозы, то отделение привитого сополимера от нерастворимого гомополимера не представляется возможным. Для выяснения этого вопроса, имеющего принципиальное значение для определения состава получаемых привитых сополимеров, были проведены опыты по полимеризации ХП в условиях, в которых образование привитого сополимера не происходит, и исследована растворимость полученного гомополимера.

ХП полимеризовали в виде 5%-ной водной эмульсии ХП; реакцию проводили на воздухе (инициатор — кислород воздуха) при 57° в течение 1 часа в присутствии вискозной ткани, не обработанной предварительно солями Fe^{2+} . В этих условиях образование активного центра в молекуле целлюлозы, обеспечивающей начало роста цепи, не имело места и, следовательно, синтез привитого сополимера целлюлозы не происходил.

По окончании полимеризации полученный ХПХ удаляли последовательным экстрагированием метанолом и затем хлороформом. По окончании экстракции в целлюлозной ткани хлора не содержалось. Следовательно, в этих условиях происходит образование гомополимера, полностью растворимого в органических растворителях.

При осуществлении процесса прививки с использованием концентрированных водных эмульсий ХП образуются значительные количества гомополимера, который отлагается на поверхности ткани. При механическом его отделении от ткани и последующем растворении было установлено, что этот гомополимер почти полностью растворяется в бензole или хлороформе.

Приведенные данные дают возможность сделать вывод, что в принятых нами условиях осуществления реакции привитой сополимеризации образуется в основном растворимый в органических растворителях гомополимер, который может быть отделен от привитого сополимера (в тех случаях, когда образование гомополимера имеет место) методом избирательного растворения, так же как это имеет место при отделении гомополимера от привитого сополимера целлюлозы с винильными полимерами.

Основными параметрами, определяющими количество привитого ПХП, являются время и температура реакции, а также концентрация мономера в водной эмульсии. Существенное влияние имеет температура, при которой производится обработка целлюлозного материала солями Fe^{2+} . Как видно из данных, приведенных на рис. 1, при повышении температуры, при которой проводится обработка целлюлозы 0,25%-ным раствором соли Мора, за-

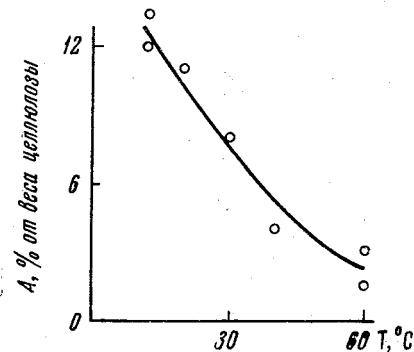


Рис. 1. Влияние температуры обработки штапельной ткани раствором двухвалентного железа на количество привитого ПХП (A). Продолжительность реакции 15 мин.

изомерно понижается количество прививаемого ПХП (при осуществлении прививки в одних и тех же условиях).

Этот факт, по-видимому, объясняется частичным окислением соли Fe^{2+} до соли Fe^{3+} ; скорость этого процесса увеличивается с повышением температуры. В результате этой реакции уменьшается концентрация одного

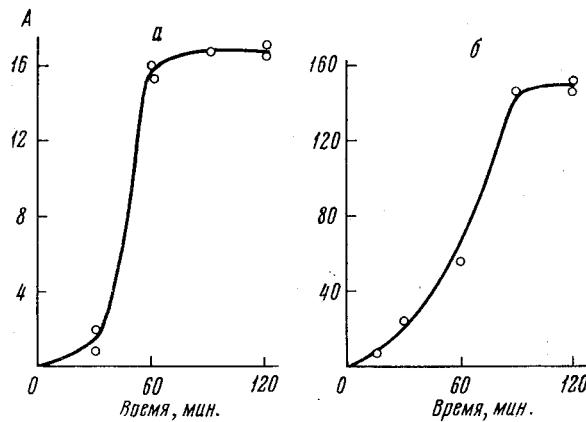


Рис. 2. Влияние продолжительности реакции на количество привитого полихлоропрена: *а* — при проведении реакции в эмульсии, *б* — при действии паров мономера
А — привес, % от веса целлюлозы

из компонентов окислительно-восстановительной системы, соответственно понижается количество активных центров в макромолекуле целлюлозы, а следовательно, и количество привитого ПХП.

Учитывая эти результаты, дальнейшие опыты по прививке ПХП проводили с применением предварительной обработки целлюлозного материала раствором соли Мора при 20° .

Процесс прививки мономера из водной эмульсии протекает достаточно быстро и при 57° заканчивается в течение 1 часа (рис. 2, *а*).

Существенное влияние на скорость процесса имеет температура реакции. Как видно из данных, приведенных на рис. 3, в принятых условиях проведения процесса при 40° количество привитого ПХП крайне незначительно и не превышает 1,5—2% от веса целлюлозы. При повышении температуры до 65 — 70° скорость прививки резко возрастает; это согласуется с известными закономерностями радикальной полимеризации.

Большое влияние на количество привитого полимера и особенно на соотношение привитого полимера и гомополимера имеет концентрация мономера в водной эмульсии. Как видно из данных, приведенных на рис. 4, при повышении концентрации мономера в эмульсии до 2,5% количество прививаемого полимера закономерно увеличивается, причем образование гомополимера в этих условиях не имеет места. Дальнейшее увеличение концентрации мономера в эмульсии приводит к образованию возрастающих количеств гомополимера, что объясняется, по-видимому, увеличением возможностей передачи цепи через мономер. Соответственно уменьшается количество мономера, вступающего в реакцию привитой сополимеризации.

Учитывая приведенные результаты, все дальнейшие опыты по получению привитого сополимера целлюлозы и ПХП в условиях, исключающих образование гомополимера, проводили с использованием 2,5%-ной водной эмульсии хлоропрена (эмульгатор — Na-соль нафталинсульфокислоты).

Полученные привитые сополимеры были охарактеризованы по содержанию хлора и двойных связей. Двойные связи определяли по количеству связанного брома в привитых сополимерах. Бромирование проводили по методу [4]. Полученные результаты приведены в таблице.

Количество ПХП, которое удалось присоединить к целлюлозной ткани при проведении прививки из водной эмульсии, не превышало 15—20% от веса целлюлозы. Значительного увеличения количества привитого полимера удалось достигнуть при проведении прививки из газовой фазы действием

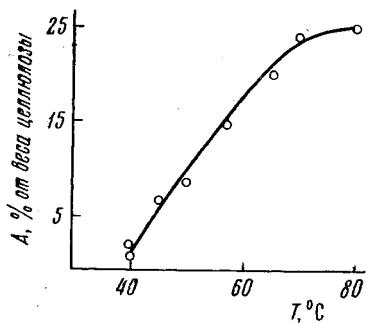


Рис. 3

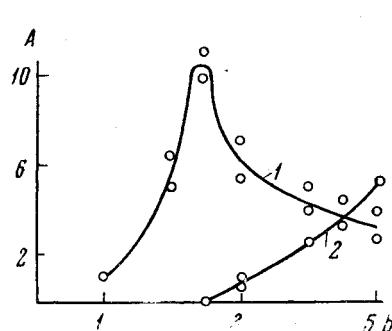


Рис. 4

Рис. 3. Влияние температуры на количество привитого ПХП (*A*) при проведении реакции в эмульсиях

Рис. 4. Влияние концентрации мономера в эмульсии на количество привитого ПХП и гомополимера:

A — привес, % от веса целлюлозы; *B* — концентрация мономера в эмульсии, %; 1 — количество привитого ПХП; 2 — количество гомополимера

паров мономера. При осуществлении этого варианта ткань обрабатывали 0,5%-ным раствором персульфата калия в течение 15 мин., а затем отжатую ткань помещали в верхнюю часть колбы, в которой ткань обрабатывали парами мономера. Полученные результаты приведены на рис. 2, б.

Как видно из этих данных, при осуществлении прививки в парах мономера, в результате увеличения продолжительности реакции можно значительно увеличить количество прививаемого ПХП (до 150% от веса целлю-

Состав привитых сополимеров

Количество привитого ПХП, % от веса целлюлозы	Содержание хлора в привитом сополимере, %		Содержание двойных связей по количеству связанного брома	
	определенено экспериментально	расчетано по привесу	определенено экспериментально	расчетано теоретически
13,1	5,1	5,25	22,5	23,38
6,3	2,6	2,52	12,0	11,24
8,0	3,5	3,2	13,4	14,28
7,6	2,88	3,04	14,2	13,56
3,4	1,26	1,36	5,5	6,03

лозы) по сравнению с прививкой из водной эмульсии. По-видимому, практическое осуществление этого варианта имеет ряд существенных преимуществ.

Исследование свойств полученного привитого сополимера целлюлозы продолжается.

Выводы

1. Исследовались условия получения привитых сополимеров целлюлозы и полихлоропрена с использованием соли Мора для предварительной обработки вискозной ткани. Впервые синтезирован привитый сополимер целлюлозы с полихлоропреном.

2. Установлены специфические особенности осуществления реакции прививки полихлоропрена к целлюлозным материалам.

3. Показано, что в определенных условиях проведения процесса прививки хлоропрена к целлюлозе можно получить привитый сополимер целлюлозы без одновременного образования гомополимера.

4. Проведены предварительные опыты прививки полихлоропрена в газовой фазе. Показано, что таким путем удается привить значительно большее количество полихлоропрена, чем при использовании водной эмульсии мономера.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
5 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Бриджейфорд, Химия и технол. полимеров, 1962, № 9, 61.
2. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1965, № 3, 29.
3. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1529. 1965.
4. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокополимерных соединений, Госхимиздат, 1959, стр. 72.

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF CELLULOSE AND POLYCHLOROPRENE

R. G. Grigoryan, G. A. Gabrielyan, Z. A. Rogovin

S u m m a r y

It have been studied the conditions of synthesis of graft copolymers of cellulose and polychloroprene. The reaction is carried out in aqueous emulsion and in chloroprene vapour. The prepared copolymers contain from 10 to 150% (on cellulose weight) of poly-chloroprene.