

УДК 661.727.8:678-13:678.754

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИНИЦИРОВАНИЯ НА КОЭФФИЦИЕНТ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИВИТОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА
И СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ СИНТЕЗЕ
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПАРОВ МОНОМЕРА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ***

Б. П. Морин, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин

Принципиальная возможность синтеза привитых сополимеров целлюлозы и поликарбонитрила путем обработки целлюлозного материала, содержащего персульфат аммония, парами акрилонитрила была показана Германском [1]. В проведенных нами ранее исследованиях были выяснены закономерности синтеза привитых сополимеров по этому способу [2].

Целью настоящей работы было выяснение механизма синтеза привитых сополимеров по рассматриваемому методу и исследование влияния условий иницирования на коэффициент полимеризации (КП) привитых цепей и степень превращения целлюлозы в привитый сополимер. Проведение таких работ представляет также и практический интерес, так как свойства привитых сополимеров определяются не только количеством и природой привитого полимера, но и КП привитых цепей, и особенно степенью превращения исходного полимера.

В качестве основного объекта исследований был выбран синтез привитого сополимера целлюлозы (вискозное штапельное волокно) и поликарбонитрила (ПАН).

Синтез привитых сополимеров осуществляли следующим образом. Исходный целлюлозный материал замачивали в растворе персульфата аммония при 20° и после отжима до определенной влажности помещали над кипящим акрилонитрилом (АН). Так как температура волокна была равна 20°, то сначала имела место конденсация мономера на волокне и затем протекала привитая сополимеризация в конденсированной фазе. Такая методика проведения привитой сополимеризации обеспечивает высокие скорости реакции, что создает принципиальную возможность оформления процесса по непрерывному способу.

Результаты и обсуждение

Во всех случаях, вне зависимости от условий проведения реакции наблюдалось образование экстрагируемого диметилформамидом (ДМФ) гомополимера АН, количество которого составляло 20—25% от прореагировавшего мономера. Исследование продуктов привитой сополимеризации проводили после предварительной экстракции гомополимера ДМФ (100°, 30 час., четырехкратная смена растворителя).

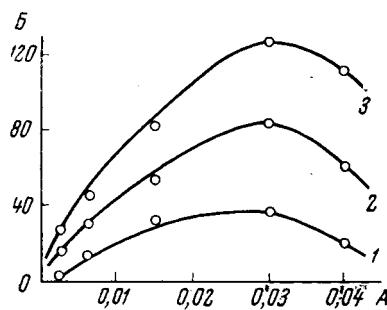
Для доказательства полноты удаления гомополимера в указанных условиях проводили полимеризацию АН внутри вискозного штапельного волокна при использовании в качестве инициатора динитрила азоизомасля-

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

ной кислоты (ДАК) в условиях, принятых в настоящей работе. Как было показано в проведенных ранее исследованиях [3], радикалы, образующиеся при разложении ДАК, не способны переносить цепь на целлюлозу. По окончании процесса полимеризации образующийся на волокне ПАН (до 80% от веса волокна) почти полностью удалялся в результате экстракции ДМФ (содержание азота в образце после экстракции не превышало 0,05%).

Количество целлюлозы, связанной с ПАН, определяли по результатам экстракции ацетоном продуктов привитой сополимеризации, подвергнутых полимераналогичной нитрации [4].

Привитый к целлюлозе ПАН выделяли путем ацетолиза целлюлозы, входящей в состав привитого сополимера, по методике [4]. Коэффициент полимеризации привитых цепей ПАН определяли вискозиметрически в ДМФ при 30° [5].



Влияние концентрации персульфата аммония на волокне на количество прививаемого ПАН

Условия реакции: продолжительность обработки волокна при 20° в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — 15 мин., содержание воды на волокне — 130% от веса волокна. Продолжительность прививки (мин.): 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15. А — концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на волокне в г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на 1 г целлюлозы; В — привес ПАН, в % от веса целлюлозы

степень превращения целлюлозы. Количество привитого полимера, вне зависимости от продолжительности реакции, сначала возрастает с повышением концентрации персульфата аммония, а затем, достигая максимума, начинает уменьшаться (см. рисунок). Этот факт, отмечавшийся и ранее [4] при синтезе привитых сополимеров целлюлозы с использованием системы $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$, объясняется тем, что радикалы, образующиеся при разложении инициатора, участвуют в реакции обрыва цепи. Протекание обрыва цепи путем взаимодействия растущих цепей с радикалом инициатора подтверждается уменьшением КП привитых цепей с повышением концентрации инициатора (см. табл. 1).

Количество привитого ПАН возрастает с увеличением продолжительности реакции за счет увеличения общего количества привитых цепей и некоторого возрастания их КП; последнее является результатом уменьшения скорости обрыва цепи вследствие понижения концентрации инициатора на волокне. Количество привитых цепей, приходящихся на одну макромолекулу целлюлозы в свободном от обоих гомополимеров привитом сополимере, уменьшается во времени и при достаточно большой продолжительности реакции (и низкой исходной концентрации инициатора) становится меньше 1. Уменьшение количества привитых цепей на одну макромолекулу целлюлозы во времени и особенно получение привитых сополимеров, содержащих менее одной цепи ПАН, обусловлено тем, что наряду с обрывом цепи путем взаимодействия растущих макрорадикалов с радикалом инициатора имеет место и рекомбинация макрорадикалов, как это наблюдалось при синтезе привитых сополимеров целлюлозы с использо-

ванию условий инициирования на количество прививаемого ПАН, его коэффициент полимеризации и степень превращения целлюлозы. При синтезе привитых сополимеров по рассматриваемому методу основными факторами, определяющими состав привитых сополимеров, КП привитых цепей и степень превращения целлюлозы, являются: продолжительность реакции, структура целлюлозного материала, концентрация инициатора и количество воды, удерживаемое волокном.

На рисунке и в табл. 1 приведены данные о влиянии продолжительности реакции и концентрации инициатора на волокне на количество прививаемого ПАН, его КП, число привитых цепей и

Из приведенных данных видно, что количество привитого полимера, вне зависимости от продолжительности реакции, сначала возрастает с повышением концентрации персульфата аммония, а затем, достигая максимума, начинает уменьшаться (см. рисунок). Этот факт, отмечавшийся и ранее [4] при синтезе привитых сополимеров целлюлозы с использованием системы $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$, объясняется тем, что радикалы, образующиеся при разложении инициатора, участвуют в реакции обрыва цепи. Протекание обрыва цепи путем взаимодействия растущих цепей с радикалом инициатора подтверждается уменьшением КП привитых цепей с повышением концентрации инициатора (см. табл. 1).

Количество привитого ПАН возрастает с увеличением продолжительности реакции за счет увеличения общего количества привитых цепей и некоторого возрастания их КП; последнее является результатом уменьшения скорости обрыва цепи вследствие понижения концентрации инициатора на волокне. Количество привитых цепей, приходящихся на одну макромолекулу целлюлозы в свободном от обоих гомополимеров привитом сополимере, уменьшается во времени и при достаточно большой продолжительности реакции (и низкой исходной концентрации инициатора) становится меньше 1. Уменьшение количества привитых цепей на одну макромолекулу целлюлозы во времени и особенно получение привитых сополимеров, содержащих менее одной цепи ПАН, обусловлено тем, что наряду с обрывом цепи путем взаимодействия растущих макрорадикалов с радикалом инициатора имеет место и рекомбинация макрорадикалов, как это наблюдалось при синтезе привитых сополимеров целлюлозы с использо-

Таблица 1

Влияние концентрации персульфата аммония на количество прививаемого ПАН, КП привитой цепи и степень превращения целлюлозы

| Продолжительность прививки, мин. | Количество привитого ПАН, % от веса целлюлозы | КП привитого ПАН | Количество образованного гомополимера ПАН, % от веса целлюлозы | КП гомополимера ПАН | Степень превращения целлюлозы, % | КП целлюлозы * | Количество элементарных звеньев целлюлозы на 1 привитую цепь ПАН | Количество привитых цепей на 1 макромолекулу целлюлозы | Количество привитых цепей на 1000 элементарных звеньев целлюлозы | Количество прореагированшего $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на 1000 элементарных звеньев целлюлозы, моли * | Эффективность иницирования гомополимеризации, % | Состав привитого сополимера, % *** | |
|---|---|------------------|--|---------------------|----------------------------------|----------------|--|--|--|---|---|------------------------------------|-----------|
| | | | | | | | | | | | | ПАН | целлюлоза |
| 0,0023 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /г целлюлозы | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 10 | 2200 | — | — | 4 460 | 385 | 1,2 | 0,14 | — | — | — | 71,5 | 28,5 |
| 15 | 20 | 3020 | — | — | 13 400 | 532 | 0,75 | 0,20 | — | — | — | 60,7 | 39,7 |
| 30 | 38 | 4050 | — | — | 16 390 | 552 | 0,70 | 0,29 | — | — | — | 70,4 | 29,6 |
| 50 | 43 | 4110 | — | — | 18 370 | 610 | 0,61 | 0,32 | — | — | — | 70,5 | 2,95 |
| 0,0068 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /г целлюлозы | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 30 | 2080 | 12,5 | 1300 | 10 420 | 308 | 1,36 | 0,45 | 2,75 | 16,5 | 10,5 | 75,1 | 24,9 |
| 15 | 42 | 2300 | 16,0 | 1600 | 17 381 | 284 | 1,34 | 0,55 | 3,16 | 18,0 | 9,8 | 71,2 | 28,8 |
| 30 | 81 | 3205 | 26,4 | 2100 | 23 360 | 300 | 1,20 | 0,77 | 3,9 | 20,0 | 10 | 77,9 | 22,1 |
| 50 | 106 | 3810 | 31,0 | 2400 | 25 320 | 291 | 1,10 | 0,85 | 4,4 | 19,6 | 12,4 | 81,0 | 19,0 |
| 0,0295 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /г целлюлозы | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 83 | 2000 | — | — | 30 392 | 234 | 1,67 | 1,3 | — | — | — | 73,4 | 26,6 |
| 15 | 125 | 2210 | — | — | 38 365 | 219 | 1,65 | 1,7 | — | — | — | 78,6 | 23,2 |
| 30 | 154 | 2800 | — | — | 54 354 | 321 | 1,13 | 1,7 | — | — | — | 74,1 | 25,9 |
| 50 | 206 | 2930 | — | — | 62 300 | 285 | 1,05 | 2,16 | — | — | — | 76,9 | 23,1 |

Условия реакции: продолжительность обработки волокна при 20° в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — 15 мин., содержание воды в водоне — 130% от веса целлюлозы.

* За КП основной цепи принимали КП не вошедшей в реакцию целлюлозы.

** Концентрацию $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ определяли иодометрически.

*** Привитый сополимер, свободный от ПАН и целлюлозы.

ванием системы Fe^{2+} — H_2O_2 [4]. Вероятность обрыва цепи путем рекомбинации макрорадикалов увеличивается при уменьшении содержания инициатора на волокне. Эффективность инициирования привитой сополимеризации (отношение количества привитых цепей к количеству молей про-реагированшего инициатора) не превышает 20% *.

На инициирование гомополимеризации АН расходуется примерно 10% персульфата аммония. Таким образом, исходя из этих данных можно сделать вывод, что примерно 70% инициатора затрачивается на окисление целлюлозы по свободнорадикальному механизму, т. е. часть образующихся на первой стадии окисления целлюлозы радикалов не инициирует привитой сополимеризации, а окисляется дальше с образованием стабильных продуктов.

Результаты исследования влияния содержания воды в исходном целлюлозном материале приведены в табл. 2. Увеличение содержания воды в исходном полимере приводит к увеличению количества привитого полимера в результате увеличения скорости диффузии мономера в целлюлозный материал. В рассматриваемом случае, наряду с увеличением числа привитых цепей, происходит увеличение их КП.

В табл. 3 приведены данные о влиянии природы исходного целлюлозного материала. Использование в качестве исходного целлюлозного материала хлопкового волокна приводит к резкому уменьшению скорости реакции привитой сополимеризации, что можно объяснить уменьшением

* При расчете принимали, что обрыв цепи происходит при взаимодействии разлучшего макрорадикала с радикалом инициатора.

Таблица 2

Влияние содержания воды (% от веса целлюлозы) на волокна на количество прививаемого ПАН, КП привитой цепи и степень превращения целлюлозы

| Продолжительность прививки, мин. | Количество привитого ПАН, % от веса целлюлозы | КП привитого ПАН | Степень превращения целлюлозы | КП целлюлозы | Количество элементарных звеньев целлюлозы на 1 привитую цепь ПАН | Количество привитых цепей ПАН | | Состав привитого сополимера, % * | |
|----------------------------------|---|------------------|-------------------------------|--------------|--|-------------------------------|--|----------------------------------|-----------|
| | | | | | | на 1 макромолекулу целлюлозы | на 1000 элементарных звеньев целлюлозы | ПАН | целлюлоза |
| 75 % воды | | | | | | | | | |
| 10 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 15 | 6 | 2120 | 3 | 407 | 343 | 1,18 | 0,08 | 66,7 | 33,3 |
| 30 | 55 | 2710 | 23 | 385 | 407 | 0,8 | 0,62 | 70,5 | 29,5 |
| 50 | 70 | 3035 | 30 | 350 | 413 | 0,83 | 0,96 | 70,3 | 29,7 |
| 130 % воды | | | | | | | | | |
| 10 | 30 | 2080 | 10 | 420 | 308 | 1,36 | 0,45 | 75,1 | 24,9 |
| 15 | 32 | 2300 | 17 | 381 | 284 | 1,34 | 0,55 | 71,2 | 28,8 |
| 30 | 81 | 3205 | 23 | 360 | 300 | 1,20 | 0,77 | 77,9 | 22,1 |
| 50 | 106 | 3810 | 25 | 320 | 291 | 1,10 | 0,85 | 81,0 | 19,0 |
| 200 % воды | | | | | | | | | |
| 10 | 42 | 2150 | 12 | 420 | 180 | 2,3 | 0,60 | 77,8 | 22,2 |
| 15 | 60 | 2700 | 15 | 380 | 221 | 1,72 | 0,68 | 80,1 | 19,9 |
| 30 | 108 | 4150 | 30 | 360 | 378 | 0,95 | 0,80 | 78,3 | 21,7 |
| 50 | 175 | 4700 | 45 | 320 | 396 | 0,81 | 1,15 | 79,6 | 20,4 |

Условия реакции: Продолжительность обработки волокна при 20° в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — 15 мин., концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в растворе на волокне 0,5%.

* Привитый сополимер, свободный от ПАН и целлюлозы.

Таблица 3

Влияние природы исходного целлюлозного материала (вискозное штапельное волокно и хлопок) на количество прививаемого ПАН, КП привитой цепи и степень превращения целлюлозы

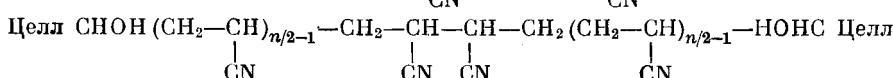
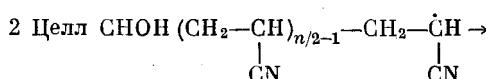
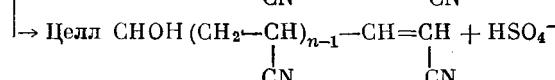
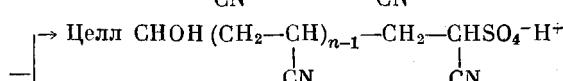
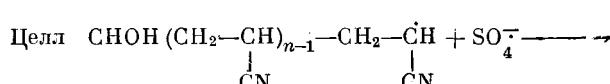
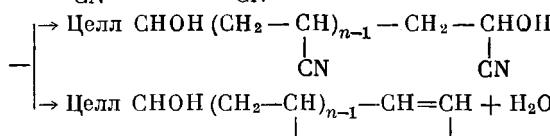
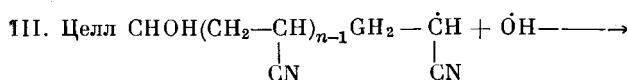
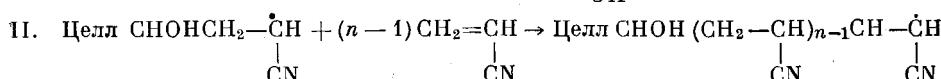
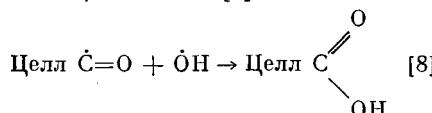
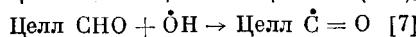
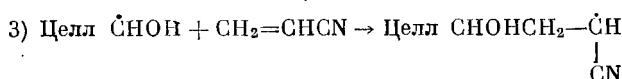
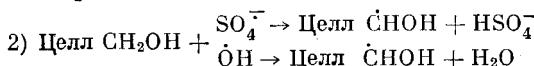
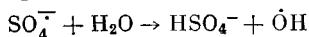
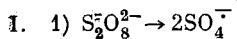
| Продолжительность прививки, мин. | Количество привитого ПАН, % от веса целлюлозы | КП привитого ПАН | Степень превращения целлюлозы, % | КП целлюлозы | Количество элементарных звеньев целлюлозы на 1 привитую цепь ПАН | Количество привитых цепей ПАН | | Состав привитого сополимера, % * | |
|----------------------------------|---|------------------|----------------------------------|--------------|--|-------------------------------|--|----------------------------------|-----------|
| | | | | | | на 1 макромолекулу целлюлозы | на 1000 элементарных звеньев целлюлозы | ПАН | целлюлоза |
| Вискозное штапельное волокно | | | | | | | | | |
| 10 | 30 | 2080 | 10 | 420 | 308 | 1,36 | 0,45 | 75,1 | 24,9 |
| 15 | 42 | 2300 | 17 | 381 | 234 | 1,34 | 0,55 | 71,2 | 28,8 |
| 30 | 81 | 3205 | 23 | 360 | 360 | 1,20 | 0,77 | 77,9 | 22,1 |
| 50 | 106 | 3810 | 25 | 320 | 291 | 1,10 | 0,85 | 81,0 | 19,0 |
| Хлопок | | | | | | | | | |
| 10 | 7 | 2000 | 3 | 1100 | 280 | 3,9 | 0,11 | 70 | 30 |
| 15 | 28 | 2090 | 15 | 1000 | 370 | 2,7 | 0,41 | 65 | 35 |
| 30 | 44 | 2600 | 25 | 700 | 480 | 1,45 | 0,52 | 68 | 32 |
| 50 | 63 | 3010 | 32 | 600 | 480 | 1,25 | 0,64 | 67 | 33 |

Условия реакции: Продолжительность обработки волокна при 20° в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ — 15 мин., концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на волокне 0,0068 г/г целлюлозы, содержание воды на волокне — 130% от веса целлюлозы.

* Привитый сополимер, свободный от ПАН и целлюлозы.

скорости диффузии АН в имеющее более плотную структуру хлопковое волокно. Уменьшение скорости диффузии АН обусловливает более низкие значения КП привитых к хлопку цепей ПАН. Увеличение степени превращения целлюлозы, а так же возрастание числа привитых цепей ПАН, приходящихся на одну макромолекулу целлюлозы при использовании в качестве исходного целлюлозного материала не вискозного, а хлопкового волокна, объясняется большим молекулярным весом целлюлозы хлопка.

Проведенные исследования позволяют предположить следующий механизм синтеза привитых сополимеров по рассматриваемому методу:



Протекание реакции (1) подтверждено рядом исследований [6]. Образование макрорадикала целлюлозы следует считать доказанным самим фактом синтеза привитых сополимеров. На обрыв цепи путем соединения макрорадикалов указывает тот факт, что количество элементарных звеньев целлюлозы, связанных с одной цепью ПАН, превышает КП целлюлозы. Участие радикалов инициатора в обрыве цепи подтверждается уменьшением КП привитого полимера при увеличении концентрации персульфата на волокне.

Выходы

1. Исследовано влияние различных факторов на коэффициент полимеризации полиакрилонитрила, привитого к целлюлозе, и степень превращения целлюлозы при проведении реакции привитой сополимеризации с использованием паров мономера и применении в качестве инициатора персульфата аммония.

2. Показано, что коэффициент полимеризации привитого в этих условиях к целлюлозе полиакрилонитрила изменяется в зависимости от условий прививки в пределах 2000—4100. Степень превращения целлюлозы достигает 62%.

3. Предложен механизм синтеза привитых сополимеров по рассматриваемому методу. Определена эффективность инициирования прививки.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
17 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Hermans, Pure and Appl. Chem., 5, 147, 1962.
2. Б. П. Морин, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1966, № 6, 39.
3. Б. П. Морин, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1967, № 2, 33.
4. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1529, 1965.
5. S. Kimura, M. Imoto, Makromolek. Chem., 42, 140, 1960.
6. Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе, Изд. иностр. лит., 1960, стр. 402.
7. J. H. Merz, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1949, 15.
8. К. Д. Неницеску, Органическая химия, т. 1, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 665.

THE EFFECT OF INITIATION CONDITIONS ON POLYMERIZATION DEGREE OF GRAFTED POLYACRYLONITRILE AND CONVERSION DEGREE OF CELLULOSE OF SYNTHESIS OF CELLULOSE GRAFT COPOLYMERS AT USING VAPOROUS MONOMER IN PRESENCE OF AMMONIUM PERSULPHATE

B. P. Morin, R. M. Livshits, Z. A. Rogovin

Summary

The effect of different factors on polymerization degree of polyacrylonitrile grafted to cellulose and on conversion degree of cellulose when using vaporous monomer and ammonium persulphate as initiator. The polymerization degree is varied from 2000 to 4100. The cellulose conversion degree approaches 62%. The mechanism of graft-copolymer formation for this method is proposed.