

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СОЛЕЙ Ce^{4+} С ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ
ПРИ ИНИЦИРОВАНИИ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ**

***В. И. Курлянкина, А. К. Хрипунов, В. А. Молотков,
О. П. Козьмина***

По предложению Мино и Кайзермана, инициирование солями четырехвалентного церия привитой сополимеризации гидроксилсодержащих полимеров с винильными мономерами осуществляется через промежуточный комплекс церия, который распадается с образованием свободных радикалов [1]. Существование комплекса целлюлозы — Ce^{4+} подтверждено спектроскопически по характерному максимуму поглощения при $\lambda = 320 \text{ мкм}$, совпадающему с максимумом поглощения комплексов церия с низкомолекулярными гидроксилсодержащими соединениями [2]. Для выяснения роли образующегося комплекса в инициировании привитой сополимеризации в настоящей работе исследованы его свойства, взаимодействие с винильными мономерами, а также продукты окисления целлюлозы солями церия.

Комплекс целлюлозы — Ce^{4+} получали действием азотокислого раствора $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ на хлопковый линтер, гидратцеллюлозную пленку и штапельное волокно при 0° , что позволяло свести до минимума окислительную деструкцию целлюлозы. Образование комплекса контролировали по оптической плотности (D) гидратцеллюлозной пленки при $\lambda = 460$ и 420 мкм , полярографически по количеству связанныго целлюлозой церия (Ce^{3+} в этих условиях не адсорбируется) и по уменьшению концентрации ионов Ce^{4+} в растворе. Коэффициент экстинкции комплекса рассчитывали на основании данных, полученных этими методами. Прививку метилакрилата (3 мл) на целлюлозу (0,5 г), содержащую комплекс, проводили в 0,15 н. растворе HNO_3 (70 мл) при 20° и интенсивном перемешивании в течение 20 мин. в атмосфере аргона. Сополимер экстрагировали ацетоном. Карбонильные группы в целлюлозе определяли боргидридным методом [3], карбоксильные — с метиленовым синим [4]. Коэффициент полимеризации целлюлозы рассчитывали по характеристической вязкости в «кадоцене» [5].

По изменению оптической плотности гидратцеллюлозной пленки при взаимодействии ее с разбавленными растворами соли церия установлено, что содержание комплекса в целлюлозе пропорционально концентрации ионов Ce^{4+} в растворе (рис. 1). Равновесие между образующимся комплексом и раствором соли Ce^{4+} устанавливается в течение 15—20 мин., после чего количество комплекса остается постоянным (рис. 1, а). Однако он легко диссоциирует и при последовательной обработке 0,15 н. HNO_3 связанный церий постепенно удаляется. Это согласуется с данными о диссоциации комплексов церия с низкомолекулярными спиртами [2]. Определение коэффициента экстинкции комплекса церия и целлюлозы, равного 203 и 555 $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{см}$ соответственно при $\lambda = 460$ и 420 мкм , позволило рассчитать его абсолютные количества (рис. 1, б). Концентрация комплекса в целлюлозе невелика, но она сохраняется постоянной при динамическом равновесии: образование комплекса — его разложение за счет окислительно-восстановительной реакции.

Скорость разложения комплекса за счет окисления целлюлозы с образованием Ce^{3+} зависит от среды. Так, в обезвоженной в вакууме при 0° целлюлозе содержание комплекса не изменяется при 20° в течение 2—3 суток. В тех же условиях в водной среде комплекс разлагается за несколько часов (рис. 2). Константы скорости распада комплекса в 0,15 н. HNO_3 (условия, применяемые при прививке) соответственно равны:

20°	25°	30°	35°	40°
$1,77 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$7,58 \cdot 10^{-2}$	$15,34 \cdot 10^{-2}$	$26,9 \cdot 10^{-2}$

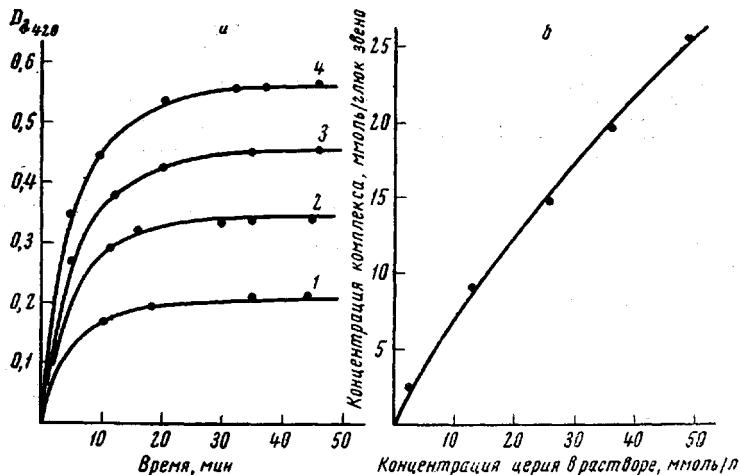


Рис. 1. Содержание комплекса в целлюлозе в зависимости от времени взаимодействия гидратцеллюлозной пленки с раствором Ce^{4+} в 0,15 н. HNO_3 (а) и от концентрации церия в исходном растворе (б)

Температура реакции -0° ; концентрация церия (ммоль/л): 1 — 2,52, 2 — 5,19; 3 — 7,77; 4 — 10,33

Энергия активации, вычисленная из полученных данных, составляет 11,5 ккал/моль.

Роль комплекса целлюлоза — Ce^{4+} в возникновении центров роста привитых цепей подтверждается взаимодействием его с мономером с образованием сополимера. Выход сополимера зависит от концентрации комплекса.

Количество сополимера не изменяется (рис. 3) при различных условиях обработки, не приводящих к разложению комплекса (хранение и высушивание при 0° , хранение сухого волокна при 20° и другие), но понижается по мере распада комплекса во влажном волокне при 20° . По мнению Фумио [6], при окислении целлюлозы церием могут накапливаться стабильные радикалы, инициирующие прививку. Нами ни в одной из серий опытов (непосредственно после получения комплекса или выдерживания его при 0 — 50° в атмосфере аргона или воздуха) сигналы ЭПР не зарегистрированы, хотя к образцам прививалось до 400—500% полиметилакрилата. Эти результаты показывают, что прививка связана с существованием комплекса целлюлоза — Ce^{4+} .

Рис. 2. Скорость разложения комплекса целлюлоза — Ce^{4+} за счет окислительно-восстановительной реакции в присутствии 0,15 н. HNO_3 .

Температура: 1 — 3, 2 — 20, 3 — 25, 4 — 30, 5 — 35, 6 — 40°

связана с существованием комплекса целлюлоза — Ce^{4+} .

При распаде комплексного соединения церия с гидроксилсодержащими соединениями предполагают [1, 7] возникновение альдегидных групп, например, (в схеме вместо Cl следует читать Ce)



Анализ образцов целлюлозы и диальдегидцеллюлозы, окисленных 0,005 н. раствором $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ в 0,15 н. HNO_3 при 20°

Исходный материал	Расход Ce^{4+} (моль/глюкозное звено)	[η]	\overline{F}	Функциональные группы (моль/глюкозное звено)		Низкомолекулярные продукты (моль/глюкозное звено)	
				-СНО	-СООН	НСООН	СО ₂
Хлопковый линтер	Исходный	6,65	2019	0,0103	0,00037	--	--
	0,045	2,52	720	0,00653	0,00055	0,0173	--
	0,110	2,15	609	0,0177	0,00054	0,0162	--
	0,201	1,19	257	0,0115	0,00056	0,0286	--
	0,431	0,78	212	0,0364	0,00108	0,0843	--
Штапельное волокно	Исходный	1,54	417	0,0165	0,00396	--	--
	0,050	1,23	330	0,0117	0,00246	0,0050	0,0071
	0,100	1,04	280	0,0198	0,00255	0,0069	0,0125
	0,150	0,910	245	0,0234	0,00308	0,0204	0,0168
	0,452	0,582	156	0,0308	0,00361	0,0616	0,0523
Диальдегидцеллюлоза *	Исходный	--	--	1,321	0,00256	--	--
	0,050	--	--	1,091**	0,00356**	0,0089	0,0031
	0,150	--	--	1,025**	0,00360**	0,0209	0,00621

* Диальдегидцеллюлозу получали окислением целлюлозы йодной кислотой [10].

** Функциональные группы в нерастворимой части образца.

С другой стороны известно, что карбонильные соединения легко окисляются церием [8]. Теразаки [9] относит это и к конечным полуацетальным группам целлюлозы. Для выяснения образования и превращений карбонильных групп при инициировании привитой сополимеризации исследовали окисление церием целлюлозы и диальдегидцеллюлозы и состав продуктов реакции (таблица). Найдено, что в процессе окисления целлюлозы даже при расходе моля церия на два глюкозных звена содержание карбонильных групп в макромолекуле увеличивается очень незначительно, а количество карбоксильных групп практически не изменяется. Основными продуктами распада являются НСООН и СО₂. Карбонильные соединения в водном растворе не найдены, а общее содержание остальных продуктов, определенное суммарно окислением Cr₂O₃, не превышает количества НСООН и СО₂.

Окисление диальдегидцеллюлозы, протекающее гораздо быстрее исходной целлюлозы, также не приводит к накоплению карбоксильных групп (таблица) и сопровождается отщеплением НСООН и СО₂ (образец при этом постепенно переходит в раствор).

Следовательно, при взаимодействии целлюлозы с Ce⁴⁺ карбонильные группы если и возникают, то легко окисляются с образованием низкомолекулярных соединений и глубоким распадом глюкозного звена. Поэтому в условиях прививки возможное разложение комплекса по приведенной схеме, так же как и прививка за счет окисления конечной полуацетальной группы, должны привести к образованию блок-сополимеров.

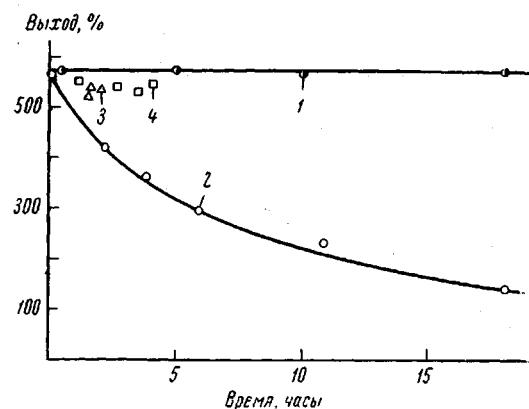


Рис. 3. Выход привитого сополимера при действии раствора метилакрилата на влажную целлюлозу, содержащую комплекс, в зависимости от времени ее выдерживания в атмосфере аргона при 0° (1) и 20° (2); кислорода при 0° (3) и времени хранения сухого волокна (4)

Выводы

1. Исследованы свойства комплекса целлюлоза — Ce^{4+} и его роль в возникновении центров роста привитых цепей.

2. Показано, что окисление целлюлозы с помощью Ce^{4+} протекает без накопления карбонильных и карбоксильных групп и приводит к глубокому распаду отдельных глюкозных звеньев.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Mino, S. Kaizerman, E. Rasmussen, J. Polymer Sci., 39, 523, 1959.
2. В. И. Курлянкина, О. П. Козьмина, А. К. Хрипунов, В. А. Молотков, Т. Д. Новоселова, Докл. АН СССР, 172, 437, 1967.
3. H. Ströllle, Makromolek. Chem., 20, 19, 1956.
4. O. H. Weber, Das Papier, 9, 16, 1955.
5. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, Высокомолек. соед., 6, 533, 1964.
6. I. Fumio, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 65, 82, 1962.
7. З. А. Роговин, Успехи химии, 34, 1100, 1965.
8. У. Уотерс, Механизм окисления органических соединений, изд-во «Мир», 1966.
9. I. Terasaki, M. Matsuki, J. Soc. Text. Cellulose Industr. Japan, 18, 147, 1962.
10. В. А. Деревицкая, Ю. Козлова, З. А. Роговин, Ж. общ. химии, 26, 1466, 1956.

УДК 66.095.26:678.742:678.01.54

ГИДРОПЕРЕКИСЬ ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА — НОВЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ ИНИЦИАТОР ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

A. Е. Чучин, Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер

Для синтеза привитых сополимеров в ряде случаев используют многофункциональные полимерные инициаторы, которые могут быть получены введением гидроперекисных групп в полимерную цепь. Такие полимерные гидроперекиси способны распадаться с образованием свободных радикалов, инициирующих полимеризацию; разложение таких гидроперекисей в присутствии мономеров может привести к образованию привитых сополимеров. При термическом разложении полимерных гидроперекисей в присутствии мономера может происходить и гомополимеризация мономера, инициируемая гидроксильными радикалами, образующимися при распаде гидроперекисных групп. Применение окислительно-восстановительных систем позволяет увеличить скорость распада и в значительной степени подавить гомополимеризацию, поскольку в этом случае распад гидроперекиси приводит в основном к образованию полимерных радикалов и анионов HO^- [1, 2].

Ранее окислением соответствующих полимеров были получены и использованы в качестве инициаторов привитой сополимеризации гидроперекиси: изопропилированного полистирола [2], сополимера стирола и 4-винилциклогексена-1 [3], полистирола и полипропилена [4].

Гидроперекись полифениленэтила (ГПФЭ) [5—8] может быть получена окислением полифениленэтила кислородом. Инициирующая активность ГПФЭ как инициатора радикальной полимеризации была изучена нами ранее [9].

В данной работе ГПФЭ была использована нами в роли полимерного инициатора привитой сополимеризации.