

При соотношении $\text{KOH} : \text{Cu}(\text{HCOO})_2 = 1 : 1$ титруемая смесь, содержащая мономер, имеет значения E , близкие к его значениям в конце индукционного периода.

Цвет раствора, не содержащего фенол, при титровании изменяется от темно-синего в отсутствие щелочи до темно-зеленого при соотношении $\text{KOH} : \text{Cu}(\text{HCOO})_2 = 1 : 1$. При дальнейшем добавлении щелочи в осадке появляется голубой гель гидроокиси меди. Цвет раствора, содержащего фенол, изменяется от табачного в отсутствие щелочи до коричневого при равномольном соотношении KOH и $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$. При дальнейшем добавлении щелочи в осадке появляется темно-коричневый гель.

В процессе окислительной поликонденсации 2,6-диметилфенола цвет реакционной смеси изменяется от табачного в начале реакции до коричневого в конце индукционного периода. По мере превращения 2,6-диметилфенола в полимер, реакционная смесь приобретает темно-зеленый цвет.

Полученные данные дают основание полагать, что в процессе реакции средние соли меди превращаются в основные соли, которые и являются истинными катализаторами окислительной поликонденсации, а индукционный период связан с накоплением основных солей в начале реакции.

Новосибирский филиал Охтинского научно-производственного объединения
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
23 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. H. L. Finkbeiner, A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, J. Organ. Chem., 31, 549, 1966.
2. Новые поликонденсационные полимеры, под ред. З. А. Роговина, П. М. Валецкого, «Мир», 1969, стр. 130.
3. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 1170, 1968.
4. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 2479, 1968.
5. T. Eishun, K. Masao, N. Hiroyuki, Makromolek. Chem., 151, 235, 1972.
6. Б. И. Юдкин, Б. М. Хлебников, К. Н. Олейникова, И. С. Филатов, Н. П. Солдатова, В. Н. Грицев, О. П. Кукин, Пласт. массы, 1973, № 2, 41.

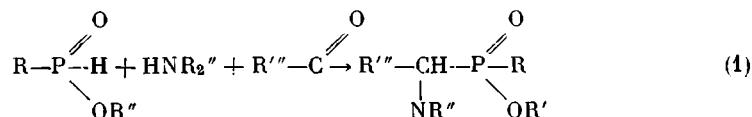
УДК 541.64:547.458.81:546.33

СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИМЕРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО РЕАКЦИИ ДВУХСТАДИЙНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА ОСНОВЕ ГИПОФОСФИТА НАТРИЯ

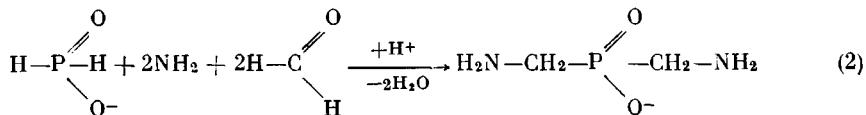
Б. В. Заметта, Л. В. Маханова, А. Г. Сухомудренко

Известно, что синтез привитых сополимеров целлюлозы может быть осуществлен по реакции поликонденсации соответствующих мономеров в присутствии целлюлозы, содержащей определенные функциональные группы [1].

В данной работе описан синтез фосфорсодержащего сополимера целлюлозы двухстадийной поликонденсацией. Для получения исходных мономеров в присутствии целлюлозы была использована реакция, близкая к реакции получения α -аминофосфинатов



В случае использования гипофосфита натрия, формальдегида и амиака могут образоваться мономеры типа



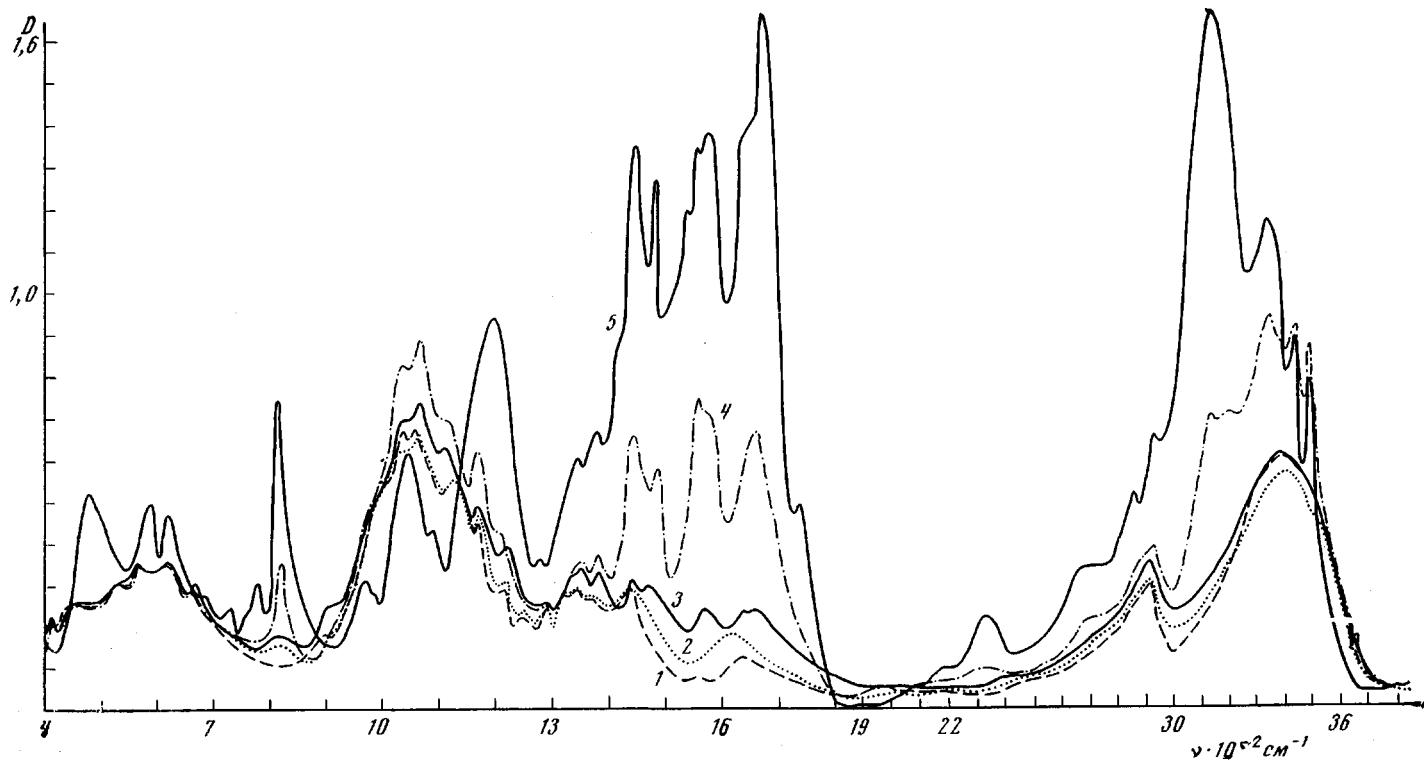
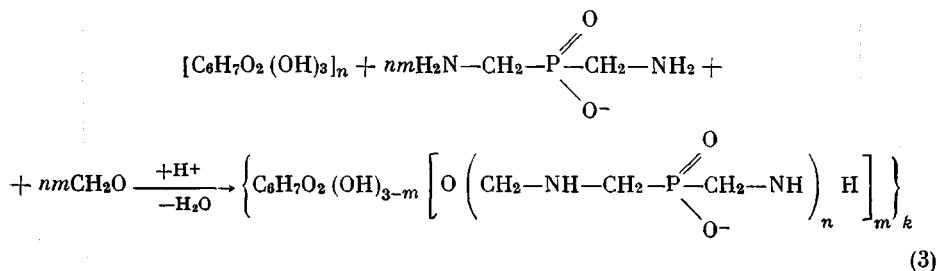


Рис. 1. ИК-спектры исходной хлопковой целлюлозы (1), модифицированной целлюлозы с $P=1,58$ (2); $2,37$ (3); гомополимера (5) и механической смеси гомополимера с целлюлозой в соотношении 3:10 (4)

Предполагалось, что образование активных функциональных групп в целлюлозе путем ее метилолирования [2], а также последующая поликонденсация, получаемых, согласно реакции (1), мономеров, возможны за счет имеющегося в системе в избытке формальдегида. Это позволяет провести синтез по схеме



Для прививки была использована хлопковая целлюлоза в виде нетканого материала. В 100 мл раствора, содержащего 2,5 г гипофосфита натрия гидрата, 1,25 г уротропина, 0,5 г меламина или 1,0 г мочевины и 1,0 г хлористого аммония (все реагенты классификации ч.д.а.), помещали при комнатной температуре ~2 г цел-

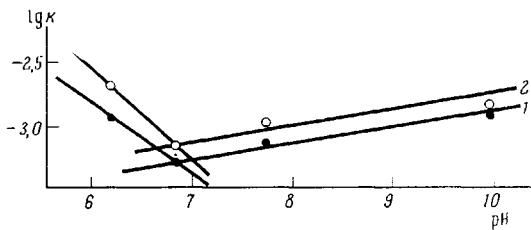


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости гидролиза привитого полимера $\lg k$ от pH при 40° (1) и 80° (2)

люзного материала. Материал затем отжимали до регулируемого в нужных пределах привеса, определяемого величиной отношения веса раствора, поглощенного целлюлозным материалом, к весу материала (отношение фаз), сушили в течение 20 мин. при 95° и подвергали нагреванию при повышенной температуре. Температурный режим варьировали в пределах $153-187^\circ$, а время обработки от 4 до 14 мин.

Для нахождения оптимальных условий прививки использовали математические методы планирования эксперимента, в частности, центральное композиционное ротатабельное планирование второго порядка при $k=3$ по методу Бокса-Уильсона [3].

В качестве факторов варьирования при планировании эксперимента были выбраны температура термообработки, продолжительность термообработки и привес (отношение фаз), а в качестве критерия оптимизации – количество привитого полимера.

Гомополимер удаляли промывкой кипящей дистиллированной водой в течение 1 часа, затем промывкой холодной дистиллированной водой до нейтральной реакции по методу [4]. Количество привитого полимера, полученного при проведении процесса на разных уровнях варьирования факторов эксперимента, определяли весовым методом.

Был проведен элементный анализ полученных продуктов на содержание фосфора и азота и выполнено количественное определение формальдегида; общую обменную емкость модифицированной целлюлозы определяли методом потенциометрического титрования; проводили гидролиз образцов в различных средах при различной температуре; регистрировали ИК-спектры.

Определение катионообменной емкости производили обратным потенциометрическим титрованием навесок модифицированной целлюлозы гидроокисью тетрабутиламмония в среде метилэтилкетона при 50° при интенсивном перемешивании пробы * [5]. Анионообменную емкость определяли потенциометрическим титрованием навесок 0,1 н. HCl по методу [6].

Препараты для спектральных исследований готовили методом прессования анализируемых продуктов с KBr [7].

* Выражаем признательность М. М. Фиалко и А. И. Балашовой за предоставление аппаратуры и методическую помощь при проведении экспериментов.

Характеристика полученных продуктов

Модифицированная целлюлоза						Привитой полимер				
найдено, %					общая обмен- ная емкость, мг-экв/г	найдено/вычислено, % **				
P	N	CH ₂ O	NH ₂	OH *	анион- ная	ка- тион- ная	P	N	C	H
2,54	2,15	6,65	0,345	0,739	0,216	0,434	24,78 22,77	21,18 20,59	25,98 26,49	4,70 6,61
2,47	2,35	7,14	0,356	0,539	0,222	0,308	20,94 22,77	19,90 20,59	24,12 26,49	4,34 6,61
2,50	2,38	6,93	0,354	0,630	0,220	0,366	21,38 22,77	20,32 20,59	23,60 26,49	4,26 6,61
2,53	2,21	6,37	0,305	0,610	0,190	0,359	22,39 22,77	21,70 20,59	25,14 26,49	4,56 6,61

* Содержание кислых OH-групп привитого полимера.

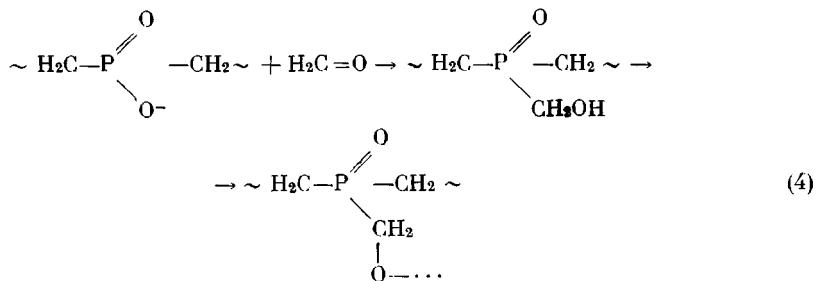
** В числителе — найдено по содержанию в модифицированной пеллюзое, в знаменателе — вычислено согласно предполагаемому строению элементарного звена.

Данные элементного анализа и количественных определений функциональных групп и формальдегида в модифицированной целлюлозе, а также элементный состав привитого полимера приведены в таблице.

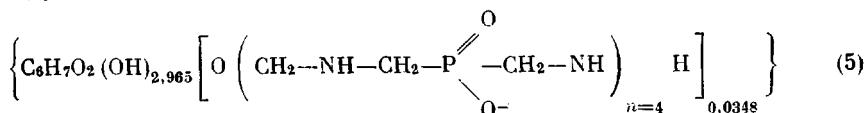
Результаты определений количества кислых гидроксильных групп привитого полимера, а следовательно, и количества водорода, связанного в форме гидроксильных групп, оказались заниженными по сравнению с предполагаемым их содержанием в элементарном звене привитого полимера (вместо 12,46 % от теоретического, найдено 7,23 %).

По-видимому, это расхождение можно объяснить частичным спиванием некоторых участков привитых полимерных цепей и образованием сетчатой структуры [8], так как получаемый сополимер нерастворим в известных растворителях.

Процесс сшивания может происходить по следующей схеме реакции [9]:



По величине отношения содержания в анализируемом сополимере общего и активного азота, т. е. азота, связанного в форме концевых аминогрупп, можно предположить, что средняя степень полимеризации боковой цепи сополимера невелика и $n \approx 4$, а вычисленная степень замещения по гидроксильным группам целлюлозы (при $n=4$) $\gamma = 3,48$, т. е. сополимер имеет следующий состав:

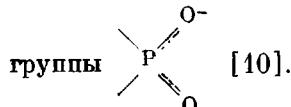


Дополнительные данные о строении полученного сополимера получены при анализе ИК-спектров сополимера с различным содержанием фосфора, гомополимера, а также механической смеси гомополимера и целлюлозы, снятых в области $400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

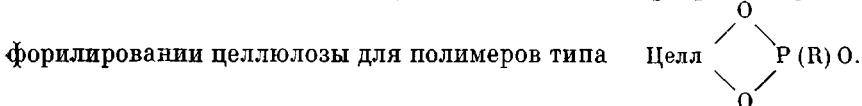
Сопоставление полученных спектров указывает на то, что в составе препаратов модифицированной целлюлозы и гомополимера имеются подобные структурные элементы.

Общность характера спектров указанных препаратов можно увидеть при анализе полос поглощения $\sim 830, 1200, 1210, 1220, 1450, 1480, 1670\text{ см}^{-1}$.

В спектре гомополимера полосы поглощения при 1200 и 1080 см^{-1} можно отнести к асимметричным и симметричным валентным колебаниям



В спектре модифицированной целлюлозы полоса асимметричного колебания сдвигается на 20 см^{-1} в область более высоких волновых чисел. В виде плеча она проявляется при 1210 см^{-1} в спектре механической смеси. Увеличение частоты асимметричного колебания свидетельствует в пользу возникновения водородной связи между одним из атомов кислорода группы PO_2 . Аналогичный эффект наблюдали авторы работы [11] при фос-



Увеличение содержания связанного фосфора в препаратах модифицированной целлюлозы вызывает увеличение интенсивности полосы поглощения $\sim 1220\text{ см}^{-1}$.

Поглощение ~ 1450 и 1480 см^{-1} обусловлено деформационными колебаниями группы CH_2 .

Расщепление наблюдается, по-видимому, из-за наличия ориентации групп CH_2 по отношению друг к другу. Подобное наблюдение сделано Новаком [12], который показал, что при плавлении углеводородов с длинной цепью в этой области появляется только одна полоса вместо двух.

В спектральный диапазон $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ попадают валентные колебания групп $\text{C}=\text{O}$ и деформационные колебания NH (при 1670 см^{-1}). Валентные колебания NH дают полосу поглощения с максимумом $\sim 3180\text{ см}^{-1}$.

Валентные колебания CH в группах CH , CH_2 и CH_3 проявляют себя в области 2870 и 2940 см^{-1} .

В спектре целлюлозы валентное колебание OH -групп дает широкую полосу поглощения с максимумом при 3400 см^{-1} , в спектре гомополимера эта полоса сдвигается, по-видимому, к 3440 см^{-1} и является довольно узкой. Сужение полосы может быть обусловлено наличием кислородного мостика в полимерной цепи.

Аналитический интерес представляет полоса с максимумом 820 см^{-1} в спектре гомополимера. Мы склонны отнести ее к колебаниям типа $\text{P}-\text{C}$ или $\text{C}-\text{P}-\text{C}$, поскольку она появляется во многих соединениях, куда входит указанная последовательность.

Данные по кинетике гидролиза фосфорсодержащих производных целлюлозы дают определенную информацию о химическом строении полученных производных, в частности о состоянии окисления фосфора в исследуемом соединении [13]. Кроме того, большой интерес представляет сопоставление гидролитической стабильности полученного фосфорсодержащего сополимера с известными гипофосфитами целлюлозы [14]. Соответствующие кинетические данные, характеризующие зависимость величин констант скорости гидролиза от pH и температуры, представлены на рис. 2.

Сопоставление вычисленных величин констант скорости гидролиза в

зависимости от температуры и рН среды позволяет сделать вывод, что наибольшую гидролитическую устойчивость полученные продукты имеют в нейтральной среде

$$k_{40^\circ}=0,606 \cdot 10^{-3} \text{ и } k_{80^\circ}=0,743 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1},$$

а наименьшую в кислой среде

$$k_{40^\circ}=1,208 \cdot 10^{-1} \text{ и } k_{80^\circ}=2,119 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$$

Этот результат находится в хорошем согласии с ожидаемым характером разрыва химических связей в цепи привитого полимера.

Содержание фосфора в полученном фосфорсодержащем сополимере после обработки в течение 1 часа кипящей дистиллированной водой понижается от 2,63 до 1,96 %, в то время как в тех же условиях содержание фосфора в гипофосфите целлюлозы снижается от 4,6 до 0,51 % [14].

При обработке полученного сополимера 1 н. HCl в течение 3 час. содержание фосфора уменьшается от 2,63 до 2,23 %, в то время как в гипофосфите содержание фосфора уменьшается от 4,6 до 1,3 % [14].

Максимальное количество привитого полимера, равное ~11 вес. %, получено при проведении реакции в течение 9 мин. при 170° и величине отношения фаз 1,26 и при проведении реакции в течение 14 мин. при той же температуре и величине отношения фаз 1,21.

Исследование модифицированной целлюлозы по методу [15] показало, что она является негорючим материалом.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт нетканых текстильных материалов
Институт биофизики МЗ СССР

Поступила в редакцию
24 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Химические превращения и модификация целлюлозы, «Химия», 1967, стр. 44.
2. Химические реакции полимеров, т. 1, «Мир», 1967, стр. 309.
3. В. Б. Тихомиров, Математические методы планирования эксперимента при изучении нетканых материалов, «Легкая индустрия», 1968, стр. 119.
4. Г. А. Киселев, Диссертация, 1966.
5. М. М. Фиалко, А. И. Балашева, Ж. аналит. химии, 25, 1648, 1970.
6. С. Фишер, Р. Кунин, Аналитическая химия полимеров, «Химия», 1963, стр. 483.
7. Р. Г. Жбанков, Заводск. лаб., 29, 2457, 1963.
8. Т. В. Владимирова, Л. С. Гальбрайх, М. М. Донская, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 114.
9. Л. М. Колесова, Э. Е. Нифантьев, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., A14, 304, 1972.
10. T. Shimanouchi, M. Tsuboi, Y. Kyogoku, Advances Protein Chem., 7, 435, 1965.
11. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, «Наука и техника», 1964, стр. 140.
12. А. Г. Новак, Изв. АН СССР, серия физич., 22, 1114, 1958.
13. Д. А. Предводителев, М. А. Тюганова, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Ж. прикл. химии, 40, 171, 1967.
14. Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1005, 1965.
15. W. Delgman, Spinner-Weber Textilveredlung, 1, 22, 1971.