

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 10

УДК 541.64 : 547.458.81

НОВЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ В СИНТЕЗЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Б. П. Морин, З. А. Роговин

Обзор

Рассмотрены новые методы синтеза привитых сополимеров целлюлозы с использованием окислительно-восстановительных систем, в которых восстановителем являются препараты целлюлозы, содержащие тиокарбоновые группы, а окислителем — ионы металлов переменной валентности (V^{5+} , Fe^{3+} , Cr^{6+}). Дан анализ особенностей привитой сополимеризации, осуществляющейся в гетерогенной среде, с использованием метода передачи цепи от радикалов, образующихся при катализитическом разложении перекиси водорода ионами Fe^{2+} , связанными с целлюлозой. Рассмотрена проблема повышения конверсии мономера при осуществлении гетерогенной прививки методом передачи цепи от радикалов инициатора. Предложен и проиллюстрирован примером новый метод синтеза, позволяющий в ряде случаев проводить прививку с конверсией мономера, близкой к 100%.

В опубликованных ранее работах, в том числе обзорного характера [1–4], по проблеме синтеза привитых сополимеров целлюлозы многими авторами были рассмотрены все известные методы синтеза этих производных целлюлозы и дан критический анализ возможности их практического использования. В настоящее время полимерные материалы на основе привитых сополимеров целлюлозы производятся в промышленном или опытно-промышленном масштабе [5]. В связи с ростом потребности народного хозяйства в этих материалах возникает необходимость резкой интенсификации их производства, создания непрерывных или полуавтоматических производственных процессов. Такое изменение технологии может быть достигнуто путем разработки принципиально новых и совершенствования существующих методов синтеза привитых сополимеров целлюлозы. В последние годы в нашей лаборатории в этом направлении проведен ряд исследований, результаты которых вкратце излагаются в данной статье.

Использование для синтеза привитых сополимеров целлюлозы окислительно-восстановительных систем, в которых полимер играет роль восстановителя

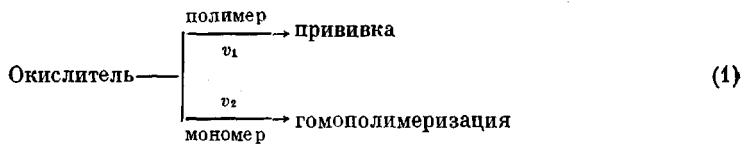
Привитая сополимеризация на окислительно-восстановительных системах является частным случаем использования окислительно-восстановительных систем, когда инициирование полимеризации осуществляется свободным радикалом, локализованным в полимерной цепи. Поэтому при разработке эффективных методов прививки, основанных на этом принципе, необходимо учитывать основные закономерности, хорошо изученные для окислительно-восстановительного инициирования полимеризации.

Применяя классификацию, предложенную Долгоплоском и Тиняко-

вой [6], использованные различными исследователями окислительно-восстановительные системы, в которых целлюлоза и ее производные играют роль восстановителя, могут быть отнесены к системам двух различных типов.

Так, например, системы ксантогенат целлюлозы — H_2O_2 [7], щелочная целлюлоза — O_2 [8] и, по-видимому, системы целлюлоза — NaClO_2 или NaIO_4 [9–13] представляют пример систем второго типа, характеризующихся тем, что бимолекулярная реакция между окислителем и восстановителем сопровождается образованием двух радикалов, один из которых является макрорадикалом целлюлозы (инициирует прививку), а другой — низкомолекулярным радикалом (инициирует гомополимеризацию).

Системы целлюлоза (или ее производные) — металлы переменной валентности M^{n+1} ($\text{Ce}, \text{Co}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Ag}$) — могут быть отнесены к системам типа I, в которых окислительно-восстановительный акт не сопровождается образованием низкомолекулярного радикала. Сопоставление этих двух систем позволяет сделать вывод о том, что более перспективными для практического использования являются системы типа I. Однако при применении систем типа I в большинстве случаев после определенного индукционного периода наблюдается образование гомополимера [14–18]. Этот факт объясняется тем, что в процессе привитой сополимеризации наряду с окислением высокомолекулярного соединения происходит окисление по свободно-радикальному механизму мономера, приводящее к образованию гомополимера. Эффективность прививки зависит от соотношения скоростей взаимодействия окислителя с полимером и мономером



Как видно из схемы, увеличение эффективности прививки в этом случае может быть достигнуто уменьшением нормального потенциала окислителя и соответствующего повышения восстановительной способности полимера. Поэтому большой интерес представляет использование для синтеза привитых сополимеров целлюлозы окислительно-восстановительных систем, в которых в качестве окислителя используются ионы металлов переменной валентности с относительно невысоким окислительным потенциалом, а восстановителя — препараты целлюлозы, содержащие группы с высокой восстановительной способностью.

К наиболее доступным производным целлюлозы, содержащим такие группы, относится ксантогенат целлюлозы, являющийся полупродуктом при производстве вискозных волокон. Это обстоятельство определило интерес к разработке на основе ксантогената целлюлозы высокоэффективных методов синтеза привитых сополимеров целлюлозы. Применение ксантогената целлюлозы в качестве компонента окислительно-восстановительных систем для синтеза привитых сополимеров создает необходимые предпосылки для осуществления процесса модификации гидратцеллюлозных волокон при их получении, что является существенным преимуществом такого способа инициирования.

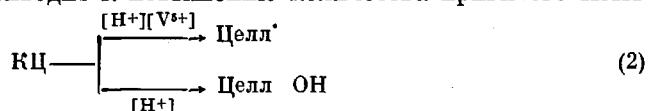
Синтез привитых сополимеров на окислительно-восстановительной системе ксантогенат целлюлозы — V^{5+} . Опубликованы данные о применении соединений V^{5+} в качестве окислителей в окислительно-восстановительных системах для инициирования полимеризации акрилонитрила (AN), метилметакрилата и других мономеров [19]. Лившиц и Роговин [20–21] применили соединения V^{5+} для синтеза привитых сополимеров модифицированных препаратов целлюлозы, содержащих альдегидные или ароматические NH_2 -группы. С помощью соединений V^{5+} осуществлен синтез привитых сополимеров

кератина шерсти [22]. Проведенные нами исследования показали, что соединения V^{5+} образуют с ксантогенатом целлюлозы (КЦ) эффективную окислительно-восстановительную систему, пригодную для синтеза привитых сополимеров. В найденных условиях реакции [23] эффективность прививки составляла 96–98 %. Такая высокая эффективность прививки объясняется тем, что скорость окисления КЦ ионами V^{5+} значительно выше скорости их взаимодействия с мономером. Величина индукционного периода гомополимеризации составляет в зависимости от условий реакции 2,5–96 час., увеличивается с понижением концентрации окислителя и водородных ионов и уменьшается с повышением температуры и концентрации мономера. В отдельных случаях (20° ; $[AH]=0,565$, $[V^{5+}]=-0,001$, $[H_2SO_4]=1$ моль/л) образование гомополимера не наблюдается в течение 6 суток. Привитая сополимеризация на свежесформованное волокно со степенью замещения (С.З.) по CS_2 -группам 0,1–0,15 протекает с высокой скоростью, и количество привитого сополимера из 7 %-ного водного раствора АН через 15 сек. составляет 50–60 % от веса целлюлозы [23]. Эффективная энергия активации привитой сополимеризации составляет 1,37 ккал/моль, что дает возможность осуществлять процесс прививки с относительно высокой скоростью при нормальной температуре [23].

Известно [20], что скорость привитой сополимеризации при использовании окислительно-восстановительной системы полимер – восстановитель – ионы V^{5+} при прочих равных условиях в значительной степени определяется концентрацией водородных ионов в растворе. Повышение концентрации H^+ -ионов в растворе приводит к возрастанию окислительно-восстановительного потенциала пары V^{5+}/V^{4+} [24] и, следовательно, к увеличению скорости окисления полимера.

Характерной особенностью рассматриваемой системы является то, что окислению тиокарбоновых групп КЦ всегда сопутствует реакция кислотного омыления КЦ, приводящая к уменьшению количества тиокарбоновых групп, участвующих в инициировании привитой сополимеризации.

Из приведенной схемы (2) видно, что повышение концентрации H^+ вызывает одновременное возрастание скоростей обеих реакций. Поэтому выяснение влияния концентрации H_2SO_4 в растворе на соотношение скоростей этих реакций представляло существенный интерес. Результаты этих исследований показали [23], что увеличение содержания H_2SO_4 в растворе до 3 моль/л приводит к повышению количества привитого ПАН



Этот факт дает возможность сделать вывод о том, что в указанных пределах концентраций H^+ решающее значение имеет повышение окислительного потенциала соединения V^{5+} .

Результаты исследования влияния концентрации HVO_3 на количество привитого ПАН приведены в табл. 1, из которой видно, что количество привитого полимера сначала увеличивается с повышением концентрации окислителя до 0,005 моль/л и практически не меняется при дальнейшем увеличении концентрации HVO_3 до 0,05 моль/л. Такой характер зависимости количества привитого ПАН от концентрации окислителя, по-видимому, объясняется тем, что увеличение концентрации HVO_3 от 0,001 до 0,005 моль/л повышает скорость инициирования прививки. Отсутствие зависимости количества привитого ПАН от концентрации HVO_3 в интервале 0,005–0,05 моль/л, так же как это наблюдается при использовании окислительно-восстановительных систем Целл – Ce^{4+} , Целл – Mn^{3+} , Целл – $\text{---} - H_2N - V^{5+}$ [3], объясняется участием катионов окислителя в обрыве цепи.

При значительном повышении концентрации HVO_3 (от 0,05 до 0,1 моль/л) количество привитого полимера уменьшается, что, как показали проведенные исследования, связано с уменьшением эффективности инициирования [23].

Для проверки предположения об участии катионов окислителя в обрыве цепи исследовалась зависимость молекулярной массы привитых цепей от концентрации окислителя. Выделение привитого ПАН проводили по методике [25] в условиях, исключающих изменение молекулярной массы и состава привитой цепи.

Полученные результаты (табл. 1) подтверждают сделанное предположение: молекулярная масса ПАН уменьшается с увеличением концентрации HVO_3 в растворе. Увеличение продолжительности реакции приводит

Таблица 1

Влияние концентрации HVO_3 и продолжительности реакции на количество привитого ПАН и его КП
([АН] = 1,2, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ = 3 моль/л; С. З. КЦ = 0,20; модуль 100, температура 40°)

Продолжительность реакции, сек.	[HVO_3], моль/л								
	0,01			0,05			0,1		
	привес ПАН *	КП привитых цепей ПАН	n **	привес ПАН	КП привитых цепей ПАН	n	привес ПАН	КП привитых цепей ПАН	n
15	36,0	872	1,2	35,0	480	2,2	23,0	202	3,5
30	57,5	923	1,9	56,5	597	2,8	29,5	236	4,0
60	69,5	1024	2,1	67,4	685	3,0	33,0	248	4,1
120	84,0	1162	2,2	84,5	804	3,5	38,7	276	4,3

* Привес ПАН, % от веса целлюлозы.

** n — число привитых цепей ПАН на 1000 элементарных звеньев целлюлозы.

к повышению коэффициента полимеризации (КП) привитого ПАН вследствие уменьшения концентрации окислителя [23] и, следовательно, снижения скорости реакции обрыва цепи.

Исходя из предположения об участии катионов окислителя в инициировании и обрыве растущей привитой цепи, была определена эффективность инициирования привитой сополимеризации, как отношение числа цепей привитого полимера к половине количества израсходованного окислителя. Поскольку наряду с окислением тиокарбоновых групп КЦ протекает омыление КЦ в кислой среде, представляло интерес раздельно определить количество ксантогенатных групп, участвующих в реакциях окисления g_o и инициирования привитой сополимеризации g_a . g_o определяли как отношение числа окисленных групп к общему количеству прореагировавших ксантогенатных групп; g_a рассчитывали как отношение числа привитых цепей ПАН к общему количеству прореагировавших ксантогенатных групп. С целью определения эффективности инициирования f , а также величин g_o и g_a в одинаковых условиях реакции было определено количество привитых цепей, расход HVO_3 на окисление КЦ и изменение С. З. КЦ в процессе прививки методом Бернгардта [26].

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что скорость омыления КЦ в принятых условиях примерно в 7 раз выше скорости окисления ксантогенатных групп HVO_3 ; величина f не превышает 10%. Следовательно, основное количество образующихся на первой стадии окисления КЦ макрорадикалов не инициирует привитой сополимеризации, а окисляется ионами V^{5+} с образованием стабильных продуктов. Величина g_a в принятых условиях не превышает 1–1,2% от общего количества прореагиро-

вавших ксантогенатных групп, что объясняется большой скоростью параллельно протекающего омыления КЦ. Деструкция целлюлозного препарата в условиях привитой сополимеризации протекает в незначительной степени, максимальное снижение КП, не вошедшей в реакцию прививки целлюлозы, составляет 6%.

Для выяснения механизма инициирования привитой сополимеризации изучали состав и строение концевых групп макромолекул ПАН, полученного при полимеризации АН на модельных окислительно-восстановительных системах этилксантогенат (изопропилксантогенат) — V^{5+} , а также тип химической связи между целлюлозой и привитым сополимером [23]. Результаты этих исследований показали, что весь привитой ПАН соединен с макромолекулами целлюлозы углерод-углеродной связью, а в

Таблица 2

Влияние продолжительности реакции на соотношение числа ксантогенатных групп, участвующих в реакциях омыления, окисления, инициирования и на эффективность инициирования
([HVO_3]=0,01, [АН]=1,18; [H_2SO_4]=3 моль/л; С. З. КЦ=0,203; температура 40°)

Продолжительность реакции, сек.	A^* , %	Количество омыленных CS_2 -групп	g_0	g_{II}	f , %
			% от общего		
15	86	77,5	7,89	0,61	7,7
30	92	81,2	9,86	0,94	9,5
60	94	83,2	9,77	1,03	10,5
120	95	84,0	10,0	1,1	11,0

* A — общее количество прореагировавших CS_2 -групп.

ИК-спектрах образцов ПАН, полученных на модельных системах, появляется полоса поглощения С—ОН-групп (1045 cm^{-1}) при отсутствии полос, характерных для С—О—С-связей. Эти данные приводят к выводу о том, что инициирование привитой (КЦ— V^{5+}) и гомополимеризации (этилксантогенат — V^{5+}) осуществляется радикалами с неспаренным электроном на атоме углерода. Эти радикалы образуются в результате окисления ксантогенатных групп ионами V^{5+} , которое сопровождается отщеплением CS_2 и изомеризацией радикала с неспаренным электроном на атоме кислорода в радикал $\overset{\cdot}{C}O$.

Таким образом, проведенные исследования показали, что инициирование привитой сополимеризации на системе КЦ — V^{5+} осуществляется макрорадикалами с неспаренным электроном на атоме углерода, которые образуются в результате окисления тиокарбоновых групп КЦ ионами V^{5+} . Обрыв растущей привитой цепи происходит путем взаимодействия с катионом окислителя.

Синтез привитых сополимеров с использованием в качестве окислителя КЦ солей Fe^{3+} . Известно [27, 28], что соли Fe^{3+} , являясь одним из наиболее доступных и дешевых окислителей, способны окислять лишь небольшое число органических соединений (тиомочевина, тиолы) по свободно-радикальному механизму, образуя при этом окислительно-восстановительные системы, инициирующие полимеризацию винильных мономеров. В литературе нет данных об использовании солей Fe^{3+} в качестве окислителя для синтеза привитых сополимеров на окислительно-восстановительных системах, в которых полимер играет роль восстановителя. Указанные факты объясняются тем, что сравнительно

невысокий (0,76 в) окислительный потенциал солей Fe^{3+} [29] требует применения в качестве восстановителя соединений, содержащих группы, обладающие высокой восстановительной способностью.

Проведенные исследования показали, что соли Fe^{3+} образуют с КЦ, содержащим тиокарбоновые группы, эффективную окислительно-восстановительную систему, способную инициировать со сравнительно большой скоростью привитую сополимеризацию винильных мономеров. Эффективность прививки при использовании водных растворов исследованных мономеров (АН, акриловая и метакриловая кислоты, 2-метил-5-винилпириддин) составляет 98–99 %. Невысокий окислительный потенциал ионов

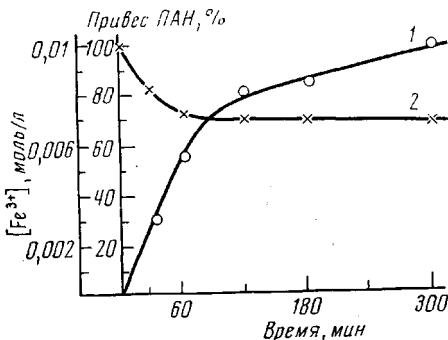


Рис. 1

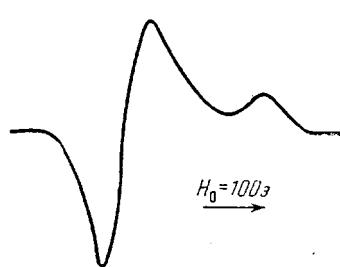


Рис. 2

Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на количество привитого ПАН (1) и изменение концентрации Fe^{3+} в растворе (2); $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01$; $[\text{АН}] = 1,4$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ моль/л}$; С.З. КЦ = 0,21; модуль 100, температура 50°

Рис. 2. Спектр ЭПР-радикала, возникающего при окислении КЦ ионами Fe^{3+}

Fe^{3+} обеспечивает возможность синтеза привитых сополимеров без образования гомополимера в растворе практически при сколь угодно длительном контакте окислителя с мономером.

Из рис. 1 видно, что привитая сополимеризация в принятых условиях реакции протекает с сравнительно высокой скоростью (кривая 1). Однако скорость расхода окислителя и, следовательно, инициирования привитой сополимеризации заметно ниже, чем аналогичные показатели для системы КЦ – V^{5+} [23], что обусловлено более низким окислительным потенциалом Fe^{3+} (0,76 в) по сравнению с потенциалом для ионов V^{5+} (1,01 в).

Аналогично тому, как это наблюдается при использовании для синтеза привитых сополимеров системы КЦ – V^{5+} , выход привитого полимера и скорость реакции при применении системы КЦ – Fe^{3+} увеличиваются с повышением С. З. КЦ и концентрации мономера. Однако повышение концентрации водородных ионов в растворе в рассматриваемом случае (табл. 3), в противоположность системе КЦ – V^{5+} , вызывает уменьшение скорости реакции и выхода привитого полимера. Это указывает на решающее влияние скорости омыления КЦ при повышении концентрации H^+ -ионов в растворе по сравнению с возрастанием окислительно-восстановительного потенциала $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [29].

Более низкий окислительный потенциал Fe^{3+} по сравнению с V^{5+} обуславливает большее влияние температуры (табл. 4) на выход привитого полимера и скорость реакции.

Эффективная энергия активации привитой сополимеризации значительно выше (10,7 ккал/моль), чем для системы КЦ – V^{5+} .

Для выяснения механизма обрыва растущей привитой цепи исследовали влияние концентрации Fe^{3+} в растворе на количество привитого

ПАН и его молекулярную массу. Из данных табл. 5 видно, что увеличение концентрации окислителя в исследованных пределах (0,0025—0,01 моль/л) практически не изменяет выхода привитого ПАН, но приводит к снижению его КП и соответственно к возрастанию числа привитых

Таблица 3

Влияние концентрации H_2SO_4 на количество привитого ПАН

($[Fe^{3+}] = 5 \cdot 10^{-3}$, $[AH] = 1,4$ моль/л, С. З. КЦ = 0,20; модуль — 98; температура 40°)

Продолжительность реакции, сек.	$[H_2SO_4]$, моль/л			
	0,05	0,2	1,0	3,0
количество привитого ПАН, % от веса целлюлозы				
30	24,0	22,0	13,0	8,0
60	48,5	42,5	25,0	16,0
120	70,5	64,0	40,5	25,0
180	74,0	67,5	45,0	28,5
300	81,0	74,0	53,5	34,5

Таблица 4

Влияние температуры реакции на количество привитого ПАН

($[AH] = 1,4$, $[Fe^{3+}] = 0,005$, $[H_2SO_4] = 0,05$ моль/л; С. З. КЦ = 0,09; модуль 85)

Продолжительность реакции, сек.	Temperatura, $^\circ$ C			
	20	30	40	50
количество привитого ПАН, % от веса целлюлозы				
30	1,5	2,5	5,0	19,0
60	2,0	4,5	9,5	38,5
120	2,7	9,0	19,0	45,5
180	3,5	12,0	23,0	49,5
3000	5,0	16,0	31,5	56,0

Таблица 5

Влияние концентрации ионов Fe^{3+} и продолжительности реакции на количество привитого ПАН и его КП

($[AH] = 1,4$, $[H_2SO_4] = 0,05$ моль/л; С. З. КЦ = 0,20; модуль 110; температура 50°)

Продолжительность реакции, сек.	Концентрация Fe^{3+} , моль/л											
	0,0025			0,005			0,0075			0,01		
	привес ПАН	КП привитых цепей ПАН	n	привес ПАН	КП привитых цепей ПАН	n	привес ПАН	КП привитых цепей ПАН	n	привес ПАН	КП привитых цепей ПАН	n
30	12,0	800	0,15	11,0	530	0,65	11,7	400	0,9	11,0	310	1,1
60	22,0	930	0,7	22,6	725	0,95	22,0	487	1,3	20,6	420	1,5
120	52,0	1480	1,1	46,7	1090	1,3	45,0	710	1,9	42,5	540	2,4
300	76,0	1670	1,4	75,5	1350	1,7	72,0	895	2,5	73,0	650	3,5

цепей. Повышение КП привитого ПАН с увеличением продолжительности реакции обусловлено снижением концентрации окислителя и, следовательно, уменьшением скорости обрыва цепи. В отличие от синтеза привитых сополимеров на системе КЦ — V^{5+} , по рассматриваемому методу удается получить привитые сополимеры с сравнительно небольшой дли-

ной привитых цепей. Так, при одинаковых концентрациях окислителей ($0,01$ моль/л) за 120 сек. КП привитых цепей ПАН при использовании ионов V^{5+} и Fe^{3+} составляет 1162 и 540 соответственно. Однако среднее число привитых цепей, приходящихся на макромолекулу целлюлозы в случае применения Fe^{3+} , меньше (3,5), чем при использовании V^{5+} (4,5), что, как будет показано ниже, обусловлено низкой эффективностью инициирования.

Из табл. 6 видно, что большая часть ксантогенатных групп при действии H_2SO_4 не принимает участия в реакции окисления. Однако количество окисленных ксантогенатных групп при использовании в качестве

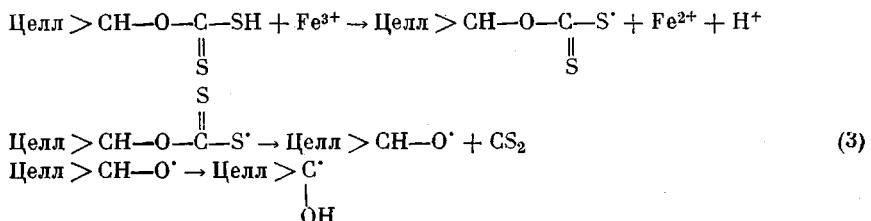
Таблица 6

Влияние продолжительности реакции на распределение ксантогенатных групп в реакциях омыления, окисления, инициирования и эффективность инициирования
 $([Fe^{3+}] = 0,05, [AH] = 1,4, [H_2SO_4] = 0,05$ моль/л; температура 50° ;
 модуль 100; С. З. КЦ = 0,2)

Продолжительность реакции, сек.	A	Количество омыленных CS_2 -групп	σ_O	σ_{II}	$f, \%$
			% от общего		
30	79,8	62	17,8	0,28	1,6
60	85,2	63	22,2	0,46	2,1
120	89,6	64	25,6	0,64	2,5
300	93,5	65	28,5	0,82	2,9

окислителя Fe^{3+} значительно выше, чем для окислительно-восстановительной системы КЦ — V^{5+} . Этот факт объясняется проведением прививки в более кислой среде по сравнению с системой КЦ — Fe^{3+} , что обуславливает увеличение скорости омыления КЦ. Эффективность инициирования привитой сополимеризации по рассматриваемому методу в 3–4 раза ниже по сравнению с прививкой на системе КЦ — V^{5+} и не превышает 3%. Этот факт, по-видимому, объясняется более высокой активностью ионов Fe^{3+} в реакциях обрыва цепи [30].

Инициирование привитой сополимеризации с использованием ионов Fe^{3+} , так же как и в системе КЦ — V^{5+} , принципиально может осуществляться тремя типами макрорадикалов целлюлозы, образование которых возможно в результате окисления тиокарбоновых групп КЦ ионами Fe^{3+} и последующих превращений по схеме



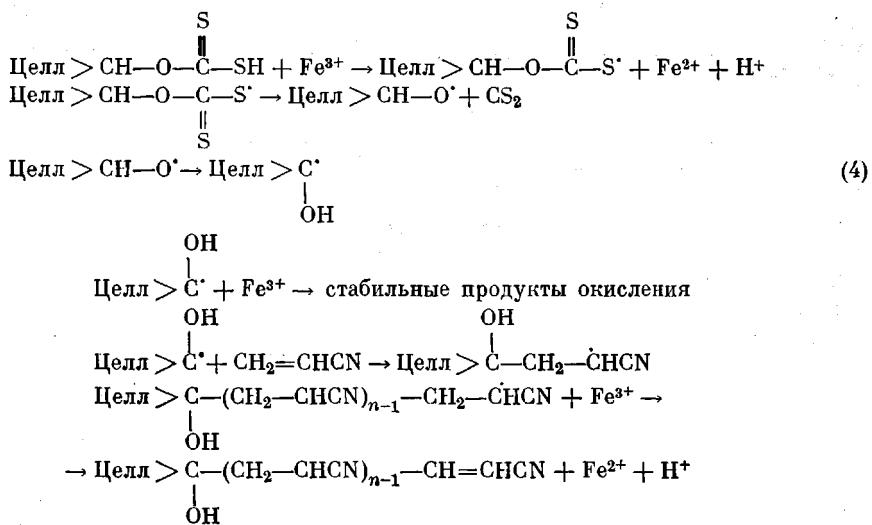
Для выяснения механизма инициирования определяли тип химической связи привитой цепи с макромолекулой целлюлозы по методике [23] и исследовали спектры ЭПР макрорадикалов целлюлозы, возникающих при окислении КЦ ионами Fe^{3+} .

Как видно из рис. 2, спектр макрорадикала целлюлозы является сравнительно симметричным. Следовательно, этот спектр принадлежит не радикалам, содержащим неспаренный электрон на атоме серы, имеющим,

* Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХФ АН СССР А. Л. Бучаченко и А. Л. Коварскому за снятие спектров ЭПР и обсуждение результатов.

как известно [31], ярко выраженный асимметричный характер спектров. Характер спектров, а также величина *g*-фактора сигнала, равная 2,005, позволяет отнести полученный спектр к радикалам типа R—C[·], содержащим неспаренный электрон на атоме углерода. Эти данные подтверждают результатами определения типа химической связи привитой цепи с макромолекулой целлюлозы, которые показали, что весь привитой полимер связан с целлюлозой C—C-связью.

На основании проведенных исследований механизм синтеза привитых сополимеров с использованием окислительно-восстановительной системы КЦ — Fe³⁺ может быть представлен схемой



Представляло интерес исследовать возможность создания окислительно-восстановительной системы на основе КЦ, обеспечивающей осуществление привитой сополимеризации при пониженной температуре. Эти требования могут быть выполнены при использовании в качестве окислителя КЦ соединений с относительно высоким потенциалом, но не способных окислять мономер по свободно-радикальному механизму.

Синтез привитых сополимеров с использованием в качестве окислителя КЦ соединений Cr⁶⁺. Одним из наиболее доступных и сравнительно дешевых окислителей, имеющих относительно высокий потенциал (1,3 в), являются соединения Cr⁶⁺. Эти соли, как известно [32, 33], использовались в ряде случаев для окисления органических соединений. Окисление соединениями Cr⁶⁺ в большинстве случаев протекает с переносом двух электронов, минуя стадии образования свободных радикалов. Такой механизм окисления, по-видимому, объясняет отрицательные результаты при попытке использования Cr⁶⁺ в качестве окислителя для синтеза привитых сополимеров целлюлозы [34]. Однако в некоторых случаях окисление органических соединений Cr⁶⁺ сопровождается образованием промежуточных продуктов, обладающих свойствами свободных радикалов. Этот вывод подтверждается данными о возможности использования солей Cr⁶⁺ в реакциях окислительно-восстановительной полимеризации [35, 36].

Проведенные нами исследования показали, что соединения Cr⁶⁺ образуют с КЦ окислительно-восстановительную систему, способную в определенных условиях инициировать прививку винильных мономеров с одновременным образованием значительных количеств гомополимера, прочно фиксированного в структуре целлюлозного препарата, при полном отсутствии гомополимера в растворе [37]. Эффективность прививки в принятых условиях реакции не превышала 30–35 %. Невысокое значение эффектив-

ности прививки при отсутствии одновременного образования гомополимера в растворе позволяет предположить, что инициирование гомополимеризации в волокне осуществляется не действием ионов Cr^{6+} , а ионов промежуточного валентного состояния окислителя, т. е. Cr^{5+} и Cr^{4+} . Образование Cr^{5+} и Cr^{4+} происходит только в целлюлозном материале в результате окисления тиокарбоновых групп КЦ ионами Cr^{6+} . Поскольку оценка соотношения активностей Cr^{5+} и Cr^{4+} в инициировании привитой и гомополимеризации не представляется возможной, была определена общая эффективность инициирования привитой сополимеризации. Эта величина составляла ~2 %. Следовательно, основное количество активных центров не инициирует привитой сополимеризации, а инактивируется ионами хрома с образованием стабильных продуктов. Обрыв растущих привитых цепей осуществляется, по-видимому, путем взаимодействия с ионами Cr^{6+} , Cr^{5+} , Cr^{4+} .

Преимуществом рассматриваемого метода является низкая энергия активации процесса привитой сополимеризации [37]. Скорость прививки и выход сополимера при использовании этой системы мало зависят от температуры. Так, через 30 сек. реакции суммарное количество привитого и гомополимера при 0° составило 21 %, при 50° – 29 %. При увеличении продолжительности реакции до 120 сек. различия в выходе увеличиваются вследствие уменьшения скорости диффузии мономера в привитое волокно при пониженных температурах.

На основании исследования кинетики привитой и гомополимеризации, изучения состава привитого сополимера и типа связи привитой цепи с макромолекулами целлюлозы предложен механизм синтеза привитых сополимеров по этому способу [37].

Сопоставление основных закономерностей привитой сополимеризации при использовании рассмотренных методов позволяет сделать следующие выводы о возможности их практического применения.

1. Окислительно-восстановительные системы на основе КЦ позволяют осуществить привитую сополимеризацию с высокой скоростью, соизмеримой со скоростью формования вискозных волокон. Поэтому эти методы могут быть использованы для модификации свойств вискозных волокон по непрерывной схеме в процессе их получения.

2. Наиболее дешевым и доступным окислителем являются соли Fe^{3+} .

3. Максимальная скорость прививки обеспечивается при применении соединений V^{5+} .

4. Минимальная температура прививки имеет место при использовании соединений Cr^{6+} .

Принимая во внимание тот факт, что эффективность привитой сополимеризации по всем рассмотренным методам недостаточно велика, можно предположить, что скорость прививки лимитируется в основном скоростью диффузии мономера в волокно. Поэтому дополнительным повышением концентрации мономера можно увеличить скорость прививки как за счет возрастания числа привитых цепей, так и их длины.

При выборе типа окислителя необходимо учитывать конкретные условия получения гидратцеллюлозного волокна, аппаратурное оформление технологического процесса и специфику прививаемого мономера.

Синтез привитых сополимеров целлюлозы методом передачи цепи от радикалов инициатора

Этот метод основан на отрыве от макромолекулы целлюлозы активным радикалом подвижного атома водорода, в результате чего образуется макрорадикал, способный инициировать привитую полимеризацию. Для повышения эффективности реакции передачи цепи в макромолекулу целлюлозы вводят группы, содержащие лабильные атомы [38–44], или создают условия, в которых генерирование активных свободных радикалов

осуществляется в целлюлозном материале, и диффузия их в фазу мономера затруднена [38, 45–47].

Наиболее хорошо изученным и эффективным из всех описанных методов является способ, основанный на использовании для инициирования окислительно-восстановительной системы $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ [49]. Этот метод синтеза привитых сополимеров в настоящее время является единственным методом, получившим промышленное применение при получении волокна мтилон-В [5].

Исследование основных закономерностей процесса привитой сополимеризации по этому способу было проведено Лившицем и Роговиным [49]. Полученные данные явились основой для создания технологического процесса получения волокна мтилон-В, представляющего собой привитой сополимер целлюлозы и ПАН. В последнее время авторами настоящей статьи

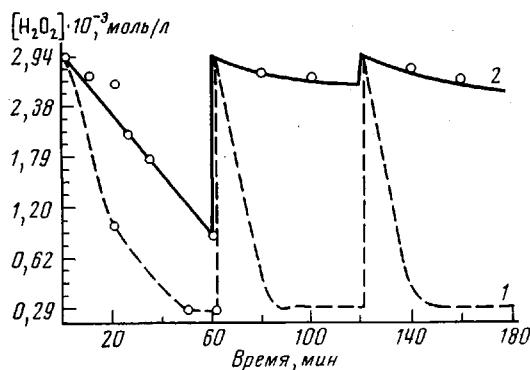


Рис. 3. Кинетические кривые разложения перекиси водорода в условиях привитой сополимеризации в присутствии (имеет место прививка) (1) и в отсутствие мономера (2); $[\text{H}_2\text{O}_2]=2,94 \cdot 10^{-3}$, $[\text{AH}]=1,4$ моль/л; модуль 20, температура 70°

проводены исследования макрокинетики процесса прививки как с использованием обычных методов, так и с применением методов математического планирования эксперимента и моделирования процесса. Результаты этих работ позволили значительно повысить конверсию прививаемого мономера и сократить продолжительность процесса прививки.

Было установлено, что вследствие гетерогенного характера реакции привитой сополимеризации максимальное количество цепей прививается на первых стадиях реакции, когда диффузия H_2O_2 к ионам Fe^{2+} , сорбиованным целлюлозой, и мономера к активным центрам еще не затруднена привитым ПАН. Увеличение продолжительности реакции приводит к резкому снижению скорости генерирования OH-радикалов вследствие уменьшения концентрации H_2O_2 в растворе и затруднением ее диффузии в волокно, вызванным образованием слоя привитого полимера, не набухающего в реакционной среде (рис. 3).

В этих условиях вероятность обрыва цепи взаимодействием с радикалом инициатора уменьшается, а время «жизни» макрорадикалов, «замороженных» в жесткой структуре привитого волокна, возрастает. Поэтому дальнейшее повышение количества привитого полимера происходит за счет увеличения молекулярной массы привитых цепей. Привитая сополимеризация за счет сравнительно долгоживущих радикалов протекает с заметной скоростью после полного израсходования H_2O_2 . Количество привитого в этих условиях полимера достигает в некоторых случаях 30% от общего количества прореагировавшего мономера. На основании этих данных был сделан вывод о том, что для повышения конверсии прививаемого мономера необходимо в начальный период реакции прививать возможно большее число цепей. Это требование может быть реализовано

путем уменьшения соотношения массы раствора к массе целлюлозного материала при сохранении (и даже уменьшении) абсолютного количества мономера, вводимого в реакцию, а также дробным дозированием H_2O_2 в раствор на ранней стадии реакции. Введение дополнительного количества H_2O_2 в раствор после прививки 30–35% ПАН становится неэффективным вследствие экранирования ионов Fe^{2+} привитым ПАН. Методом математического планирования эксперимента было найдено оптимальное время дозировки и количество дополнительного вводимой в раствор H_2O_2 . Результаты этих исследований позволили повысить конверсию прививаемого мономера в промышленных условиях с 30 до 70%. Эффективность инициирования привитой сополимеризации в этих условиях сравнительно высока и составляет 25–40%. Большое влияние на величину этого параметра оказывает, как показали проведенные нами исследования, природа прививаемого мономера и наличие в целлюлозном материале сорбированных ионов Fe^{3+} .

Таблица 7

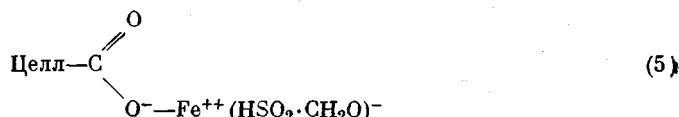
Влияние природы прививаемого мономера на эффективность инициирования и другие показатели привитой сополимеризации, инициируемой системой $H_2O_2-Fe^{2+}$

Прививаемый мономер	Средняя скорость прививки, %/мин	Максимальная величина пост-эффекта, %	КП привитых цепей	f, %	Порядок реакции по мономеру
АН	1,6	30	1500–6000	36,0	1,4
Стирол	0,6	40	144 000–170 000	0,4	1,0–2,0
2-Метил-5-винилпиридин	1,3	25	540–1200	60,0	0,7

Из табл. 7 видно, что эффективность инициирования при прививке стирола почти на порядок ниже, чем при прививке АН и 2-метил-5-винилпиридина, что обусловлено очень низкой скоростью диффузии этого неполярного мономера в набухший в воде целлюлозный материал. Увеличение количества привитого ПС после прививки 10–15% полимера происходит только за счет роста привитых цепей. Необычно высокий порядок реакции по мономеру обусловлен возрастанием числа мицелл в эмульсии, диффундирующих к активным центрам в целлюлозном материале.

Большое влияние на эффективность инициирования привитой сополимеризации оказывает содержание в целлюлозном материале ионов Fe^{3+} , которые могут быть введены в процессе переработки целлюлозы в волокно или путем частичного окисления ионов Fe^{2+} кислородом воздуха. Так, например, увеличение мольного соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} с 0,1/4 до 1/4 снижает эффективность инициирования с 30 до 16%. При этом длина цепи привитого полимера практически не изменяется. Следовательно, можно предположить, что ионы Fe^{3+} взаимодействуют с макрорадикалами целлюлозы, что приводит к уменьшению числа активных центров роста привитых цепей.

Можно было ожидать, что использование обратимых окислительно-восстановительных систем, в которых для восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} используют соединения восстановительного характера [50], даст возможность уменьшить отрицательное влияние ионов Fe^{3+} на эффективность инициирования. Действительно, при введении в целлюлозный материал сульфоксилата Fe^{2+} [51] скорость прививки, выход привитого полимера, а также конверсия мономера повышаются



Использование такой редоксисистемы при производстве волокна мтилон-В [52] дает возможность повысить конверсию мономера до 80 % за счет прививки в начальный период реакции большего числа цепей ПАН. Этот метод был успешно использован при синтезе привитых сополимеров целлюлозы с ПС [53] и кератина шерсти с различными винильными мономерами [54].

Проблема повышения конверсии мономера особенно остро стоит при прививке таких высококипящих и малорастворимых в воде мономеров, как стирол и 2-метил-5-винилпиридин, бутилакрилат, метилметакрилат, и других ненасыщенных соединений, которые вызывают значительное набухание привитого полимера. В этом случае не вошедший в реакцию мономер сорбируется привитым полимером и удаление его с целлюлозного материала в производственных условиях представляет сложную задачу. Дробная дозировка инициатора в этих условиях не дает заметного эффекта вследствие образования на поверхности целлюлозного материала слоя привитого полимера, не набухающего в воде и препятствующего диффузии перекиси водорода. Эта задача успешно решается при введении в реакционную среду после прививки 15—20% полимера органической гидроперекиси, растворенной в небольшом количестве органической жидкости, вызывающей набухание привитого полимера [55]. Так, например, при синтезе привитого сополимера целлюлозы и ПС с использованием для инициирования системы $H_2O_2-Fe^{2+}$ реакция полностью прекращается после прививки 20—30% ПС при конверсии мономера 40—50%, а не вошедший в реакцию стирол полностью сорбируется привитым полимером. После введения в реакционную среду 0,5% (от непрореагировавшего стирола) гидроперекиси изопропилбензола, растворенной в CCl_4 , и циркуляции раствора при 70° в течение 40—60 мин. конверсия мономера составляет 99—100% [53]. Эффективность прививки после введения органической гидроперекиси несколько ниже, чем при применении H_2O_2 , и составляет 70—75%, что обусловлено меньшей активностью алcoxисирадикалов в передаче цепи на целлюлозу [56].

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
5 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 158.
2. Z. A. Rogowin, J. Polymer Sci., C37, 221, 1972.
3. H. Krässig, Svensk Papperstidn., 15, 417, 1971.
4. R. Teichman, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 67, 1975.
5. В. Н. Черепанов, Н. В. Бершова, Г. И. Станченко, Б. П. Морин, З. А. Роговин, В. П. Семенов, Н. Н. Лобанова, Химич. волокна, 1973, № 5, 65.
6. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Химическая наука и пром-сть, 1957, № 3, 280.
7. K. Dimov, P. Pavlov, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2775, 1969.
8. J. Schurz, Papier, 18, 437, 1964.
9. J. Schurz, M. Rebek, Papier, 20, 664, 1966.
10. M. Rebek, J. Schurz, W. Stoger, W. Poop, Monats. Chem., 100, 532, 1969.
11. Патент ФРГ 1132724, 1963.
12. Takaо Toda, J. Polymer Sci., 58, 411, 1962.
13. Японск. пат. 8733, 1962.
14. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 12.
15. М. Юдзи, М. Сороку, М. Хидэти, У. Сигэси, Химия и технол. полимеров, 1963, № 1, 26.
16. В. И. Куприянкина, В. А. Молотков, О. П. Козьмина, Высокомолек. соед., B11, 117, 1969.
17. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1963, № 6, 24.
18. J. Schurz, M. Rebek, Monats. Chem., 97, 1142, 1966.
19. J. S. Little, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1959, 1299.
20. Р. М. Лившиц, Д. А. Предводителев, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 60.
21. Р. М. Лившиц, М. А. Левитес, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 1624, 1964.
22. С. Ф. Садова, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., B10, 542, 1968.

23. V. J. Samojlov, B. P. Morin, Z. A. Rogovin, Faserforsch. und Textiltechn., 22, 297, 1971.
24. B. C. Сырокомский, Ю. В. Клименко, Ванадометрия, Металлургиздат, 1960, стр. 6.
25. M. P. Beresa, B. P. Morin, Z. A. Rogovin, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 564, 1975.
26. R. Bernhardt, Kunstseide, 1926, N 7, 327.
27. A. M. Bismas, A. R. Mukherjee, S. R. Palit, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 215, 47, 1967.
28. B. M. Mandel, U. S. Nandi, S. R. Palit, J. Polymer Sci., B5, 677, 1967.
29. И. М. Кольтгофф, Объемный анализ, Госхимиздат, 1970.
30. У. Прайер, Свободные радикалы, Атомиздат, 1970, стр. 303.
31. И. Б. Клименко, Л. В. Смирнов, Высокомолек. соед., 5, 1520, 1963.
32. F. H. Westheimer, Chem. Revs, 45, 419, 1949.
33. R. Slack, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1666, 1948.
34. Р. М. Лившиц, Диссертация, 1969.
35. A. William, G. L. Driscoll, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4189, 1968.
36. J. M. Kolthoff, E. J. Mochan, J. Polymer Sci., 9, 327, 1952.
37. B. P. Morin, G. I. Stančenko, W. J. Samojlov, Z. A. Rogovin, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 361, 1975.
38. D. K. Ray Chaundhuri, G. G. Hermans, J. Polymer Sci., 49, 159, 1961.
39. D. K. Ray Chaundhuri, G. G. Hermans, J. Polymer Sci., 51, 373, 1961.
40. G. N. Richards, J. Appl. Polymer Sci., 5, 539, 1961.
41. M. S. Gluckmann, M. J. Kampf, J. L. O'Brien, T. G. Fox, R. X. Graham, J. Polymer Sci., C37, 411, 1969.
42. T. G. Fox, M. S. Gluckmann, F. Gornick, R. K. Graham, S. Gratch, J. Polymer Sci., 37, 397, 1959.
43. E. Schofeld, I. Waltcher, J. Polymer Sci., 35, 536, 1959.
44. G. Smets, J. Shemets, Bull. Soc. chim. Belg., 62, 358, 1953.
45. G. Landells, C. S. Whenell, J. Soc. Dyers and Colorists, 71, 171, 1955.
46. B. K. Gohani, L. Valentine, C. S. Whewell, J. Text. Inst., 49, 265, 1958.
47. N. K. Soardmann, M. Lipson, J. Soc. Dyers and Colorists, 69, 335, 1953.
48. D. J. Bridgeford, Industr. and Engng Chem. Produkt Res. and Development, 1, 45, 1962.
49. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1129, 1965.
50. Е. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», 1972.
51. Б. П. Морин, И. П. Бреусова, Г. И. Станченко, М. П. Береза, Т. Н. Коптевникова, З. А. Роговин, Авт. свид. 401675, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 41.
52. Н. В. Бершова, Б. П. Морин, Г. И. Станченко, Т. А. Ровенькова, Л. С. Киселева, Л. И. Макеева, Реферативная информация «Промышленность химических волокон», 1975, № 2, 7.
53. М. П. Береза, Диссертация, 1974.
54. I. P. Breusova, B. P. Morin, Z. A. Rogovin, Faserforsch. und Textiltechn., 27, 320, 1976.
55. М. П. Береза, Б. П. Морин, И. П. Бреусова, Г. И. Станченко, М. О. Лишевская, З. А. Роговин, Авт. свид. 444773, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 36.
56. Б. П. Морин, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1967, № 2, 38.