

УДК 541.64:547.458.82

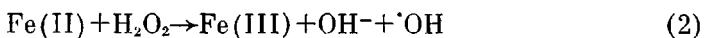
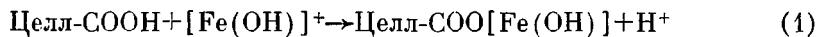
**К ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЗМА ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
НА ЦЕЛЛЮЛОЗУ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМЫ Fe(II) — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

*Виландберг П. Б., Курлянкина В. И., Миролюбова Н. В.,  
Иншаков М. Д.*

Механизм образования центров привитой полимеризации под действием на целлюлозу окислительно-восстановительной системы Fe(II) — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> изучали на модельных соединениях: монокарбоксил-, дикарбоксилцеллюлозе и карбоксиметилцеллюлозе. Показано, что реакции, связанные с взаимодействием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с сорбированным на целлюлозном материале Fe(II), протекают в короткий промежуток времени. В результате Fe(II) окисляется в Fe(III), падает количество карбоксильных и образуются карбонильные группы в целлюлозе, снижается характеристическая вязкость образца. Однако образование привитого сополимера происходит в основном на более поздних стадиях процесса. Экспериментально отвергнута возможность инициирования привитой полимеризации в этот период за счет стабильных радикалов, которые могли бы образоваться в начале реакции, или за счет взаимодействия H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с Fe(III). Предполагается, что важную роль в процессе инициирования играют карбонильные группы, возникающие в начале реакции, которые могут восстанавливать Fe(III) в Fe(II) с последующим образованием ·OH-радикалов, генерирующих активные центры в целлюлозе.

Одной из окислительно-восстановительных систем, широко используемых для получения привитых сополимеров на основе целлюлозы, является система: ионы двухвалентного железа — перекись водорода [1—4].

Предполагается, что активные центры в целлюлозе (Целл) возникают под действием ·OH-радикалов, генерируемых системой по следующей схеме [5]:



Однако здесь существует противоречие с экспериментальными данными, так как известно, что образование ·OH-радикалов по реакции (2) даже при низких температурах протекает очень активно [6, 7], и длительность процесса измеряется минутами, с другой стороны, реакция прививки (3), (4) под действием системы Fe(II) — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при температурах 40—60° продолжается в течение нескольких часов [1, 2].

Для выяснения механизма образования активных центров в целлюлозе нами было изучено действие названной окислительно-восстановительной системы на производные целлюлозы: монокарбоксилцеллюлозу, дикарбоксилцеллюлозу и низковзамещенную карбоксиметилцеллюлозу (табл. 1).

Первые два соединения моделировали реакции карбоксильных групп, находящихся в определенных положениях в звене макромолекулы целлюлозы (у C<sub>6</sub>, C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>). Реакция прививки на карбоксиметилцеллюлозу

Таблица 1

**Метод получения и характеристика продуктов, используемых в качестве модельных соединений**

Модельное соединение	Образец, №	Условия получения				Характеристика полученного продукта	
		используемые реагенты	количество реагента, г/г целлюлозы	$T, ^\circ\text{C}$	время реакции, часы	содержание функциональных групп, ммоль/глюкозное звено	$[\eta]$ , дЛ
						-COOH	
Монокарбоксицеллюлоза	1	$\text{N}_2\text{O}_4$	0,134	10	300	264	14 0,93
	2		0,067	10	300	167	20 10,7
	3		0,067	6	200	67	13 1,04
Дикарбоксицеллюлоза		Последовательно	$\text{HIO}_4$ NaClO <sub>2</sub>		с $\text{HIO}_4$ с $\text{NaClO}_2$		
	1		0,25 н. $\text{HIO}_4$ и 0,2 M $\text{NaClO}_2$	2,59 1,02	15	2 72	155 9 1,57
	2		0,5 72	84 2 1,90			
Карбоксиметилцеллюлоза	1	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$ (NaOH: $\text{ClCH}_2-$ COOH = = 5:1)	0,29	60		2,5	270 12 4,65
	2		0,39	60		2,5	360 10 —

была интересна с точки зрения выяснения действия окислительно-восстановительной системы на глюкозные звенья, не подвергнутые предварительному окислению; необходимые для сорбции Fe(II) карбоксильные группы находились в эфирных группах.

Действие окислительно-восстановительной системы Fe(II)– $\text{H}_2\text{O}_2$  на эти соединения изучали как в отсутствие мономера, так и в процессе привитой полимеризации акриламида. В обоих случаях ионы Fe(II) предварительно сорбировали на карбоксильные группы модельного соединения (реакция (1)).

Изучение процесса в отсутствие мономера показало, что окислительно-восстановительная система Fe(II)– $\text{H}_2\text{O}_2$  активно взаимодействует с целлюлозными препаратами не только при 40–60°, но и при 0° (табл. 2).

Особенно интенсивно реакция протекает в начальный период взаимодействия. При этом все сорбированное двухвалентное железо переходит в трехвалентное (табл. 3), а в целлюлозном материале резко изменяется содержание функциональных групп: снижается количество карбоксильных и возрастает содержание карбонильных групп (табл. 2).

Одновременно снижается характеристическая вязкость образцов (табл. 2), что особенно заметно при окислении карбоксиметилцеллюлозы, где  $[\eta]$  исходного эфира 4,65, а через 5 мин. реакции при 40° падает до 0,29 дЛ/г.

После окисления Fe(II) в Fe(III) под действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  (табл. 3) характер процесса изменяется. Замедляются реакции, вызывающие изменение количества отдельных функциональных групп и характеристической вязкости образцов (табл. 2), но часть материала начинает постепенно переходить в раствор.

Окисление целлюлозного материала сопровождается образованием низкомолекулярных карбонильных соединений и  $\text{HCOOH}$ , но ни на первой

Таблица 2

Изменение содержания карбоксильных и карбонильных групп в модельных соединениях при действии окислительно-восстановительной системы  $\text{Fe}(\text{II}) - \text{H}_2\text{O}_2$

Соединение	Исходный образец	Условия * реакции		Масса образца, г	Содержание функциональных групп, мкмоль/глюкозное звено		[η], дЛ/г
		T, °C	время, мин.		-COOH	-CONH	
Монокарбоксилцеллюлоза	1	—	—	1,43	264	44	0,93
		60	5	0,83	138	81	0,69
	3	—	1	1,40	67	13	1,04
		20	—	1,40	46	96	—
	2	—	—	1,44	167	20	1,07
		20	260	1,04	69	64	0,26
	1	—	—	1,50	155	9	1,57
		60	3	1,49	58	45	1,00
Дикарбоксилцеллюлоза		60	6	1,23	40	45	0,70
		60	10	1,16	39	65	0,68
		60	15	1,17	34	79	0,67
		60	23	1,02	38	95	0,65
	2	—	—	0,50	84	2	1,90
		0	3	0,50	70	36	—
		0	15	0,49	30	56	0,88
		0	60	0,49	31	59	0,88
		0	390	0,48	33	53	0,86
	1	—	—	0,55	270	12	4,65
Карбоксиметилцеллюлоза		40	5	0,44	160	113	0,29
		40	20	0,38	140	111	0,26
		40	40	0,26	80	—	0,29
		60	5	0,40	190	—	0,33
		60	20	0,27	120	103	0,24
		60	40	0,16	70	—	0,19
	2	—	—	0,50	360	40	—
		0	3	0,50	195	80	—

\* Количество сорбированного  $\text{Fe}(\text{II})$  24—30 мкмоль/глюкозное звено;  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  0,03 г-экв/л.

Таблица 3

Содержание ионов  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$  в образцах, окисленных 0,03 н. раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и в привитом сополимере, полученным на основе тех же образцов  
(Время реакции 1 мин.,  $20^\circ$ )

Модельное соединение	Содержание ионов железа, мкмоль/глюкозное звено					
	в исходном образце		в образце, окисленном 0,03 н. раствором $\text{H}_2\text{O}_2$		в привитом сополимере *	
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)
Монокарбоксилцеллюлоза	25,29	0,01	0	25,30	0	25,10
Дикарбоксилцеллюлоза	31,11	0,89	0	32,00	0	32,90
Карбоксиметилцеллюлоза	30,11	0,19	0	31,11	0	31,00

\* Условия привитой полимеризации: [акриламид] = 3%,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,03$  г-экв/л, модуль ванны 1:25, содержание привитого полиакриламида в образце 18—37%.

стадии реакции, ни при более глубоком окислении почти не образуется  $\text{CO}_2$  (табл. 4).

Разделение процесса на две стадии можно наблюдать также на кривых расхода перекиси водорода. При окислении монокарбоксилцеллюлозы при  $20^\circ$ , дикарбоксилцеллюлозы при  $20$  и  $40^\circ$  и карбоксиметилцеллюлозы при  $20$ — $60^\circ$  наблюдается заметное снижение концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  за первые 5 мин. реакции (с 0,030 до 0,026 г-экв/л), после чего концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  изменяется очень медленно (рис. 1).

Таблица 4

Количества низкомолекулярных соединений, образующихся при действии системы Fe(II) – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на дикарбоксилллюзу \* при 60°

Время реакции, мин.	Количество карбонильных ** соединений в виде 2,4-дinitрофенилгидразонов, г/г целлюлозы	HCOOH	CO <sub>2</sub>
		ммоль/глюкозное звено	
3	0,0833	31,4	0
6	0,1373	40,2	0,21
10	0,1713	75,0	0,76
15	0,2606	93,0	1,20

\* Содержание COOH-групп 155 мкмоль/глюкозное звено; количество сорбированного Fe(II) 26 мкмоль/глюкозное звено.

\*\* Хроматографический анализ показал, что это смесь озазонов дикарбонильных соединений.

Таблица 5

Сравнение содержания функциональных групп при окислении модельных соединений 0,03 н. раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и в процессе привитой полимеризации акриламида \* (20°, время реакции 1 мин.)

Соединение	Содержание функциональных групп, мкмоль/глюкозное звено					
	карбоксильных			карбонильных		
	в исходном образце	в окисленном образце	в сополимере	в исходном образце	в окисленном образце	в сополимере
Монокарбоксилллюзоза	67	46	42	13	86	57
Дикарбоксилллюзоза	127	77	73	5	107	84
Карбоксиметилллюзоза	270	102	95	12	129	39

\* Условия прививки и состав сополимера в табл. 2.

Таблица 6

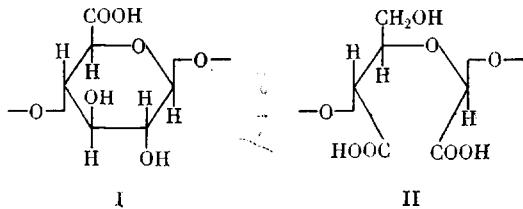
Зависимость молекулярной массы привитых цепей от времени реакции при прививке акриламида на дикарбоксилллюзозу, содержащую ионы Fe(II), а также после окисления Fe(II) в Fe(III) раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Время прививки, мин.	Образцы с сорбированным Fe(II)		Те же образцы, обработанные 0,03 н. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	[η], дЛ/г	M·10 <sup>-5</sup>	[η], дЛ/г	M·10 <sup>-5</sup>
1	0,30	0,35	0,28	0,33
5	0,46	0,52	0,40	0,46
15	0,56	0,63	0,79	0,83
30	0,67	0,74	0,94	1,00
45	0,72	0,79	1,03	1,12
60	0,95	1,00	1,22	1,29

Абсолютная величина расхода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в начальный период реакции невелика, однако она ~ в 10 раз превышает количество ионов Fe(II), сорбированного на образце, что свидетельствует о цепном характере окислительных превращений.

При более жестких условиях (рис. 1, а и б, кривые 3, 4) эти два периода четко не разграничиваются, так как происходит глубокое окисление с образованием больших количеств низкомолекулярных соединений и переходом сорбированного железа в раствор (рис. 2). Интересно отметить, что

монокарбоксилцеллюлоза (I) окисляется легче, чем дикарбоксилцеллюлоза (II), хотя карбоксильная группа находится в ней у C<sub>6</sub>-атома и пирановое кольцо не раскрыто.



Активная роль Fe(II) в развитии окислительных процессов на целлюлозе подтверждается также при изучении действия H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на модельные соединения в отсутствие ионов железа. Четырехчасовое нагревание образ-

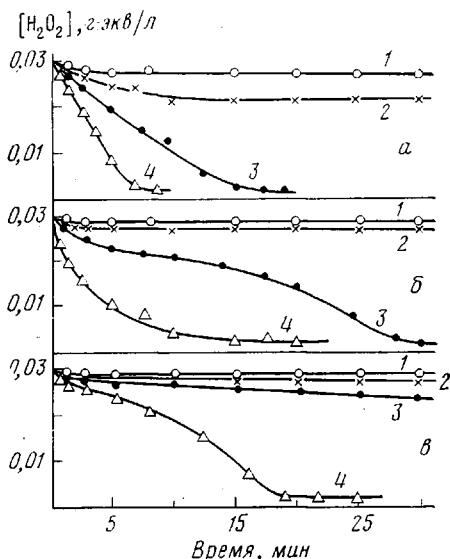


Рис. 1

Рис. 1. Изменение концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в процессе окисления монокарбоксилцеллюлозы (a), дикарбоксилцеллюлозы (b) и карбоксиметилцеллюлозы (c) при T°С: 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4)

Содержание карбоксильных групп в монокарбоксилцеллюлозе 70; в дикарбоксилцеллюлозе 120 и в карбоксиметилцеллюлозе 270 мкмоль/глюкозное звено; количество сорбированного Fe (II) 25–30 мкмоль/глюкозное звено

Рис. 2. Содержание Fe(II) и Fe(III) в растворе в процессе окисления дикарбоксилцеллюлозы:

1, 3, 5, 7 — концентрации Fe (III); 2, 4, 6, 8 — концентрации  $\Sigma$  Fe (II)+Fe (III); 9 — десорбция Fe (II) водой в отсутствие H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=0,03 г-экв/л; количество сорбированного Fe (II) — 30 мкмоль/глюкозное звено; содержание карбоксильных групп — 120 мкмоль/глюкозное звено

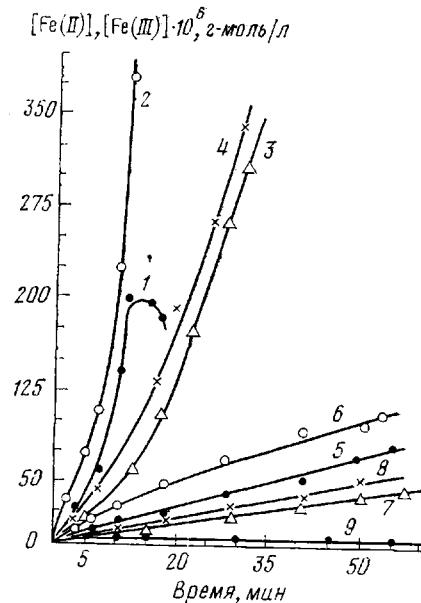


Рис. 2

цов с 0,03 н. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при 60° почти не сказывалось на изменении содержания функциональных групп и  $[\eta]$  препаратов.

Изучение взаимодействия системы Fe(II)—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с модельными соединениями в процессе привитой полимеризации акриламида показало, что на ранних стадиях реакция носит тот же характер, что и в отсутствие мономера: все сорбированные ионы Fe(II) в течение 1 мин. окисляются в Fe(III) (табл. 2), а в макромолекуле целлюлозы, входящей в состав сополимера, снижается количество карбоксильных групп и образуются карбонильные группировки (табл. 5), хотя и в несколько меньшем количестве, чем в отсутствие мономера.

Однако, как видно из зависимости выхода привитого полимера от времени (рис. 3, точки 1), этот процесс не приводит к развитию привитой полимеризации, и основное количество сополимера образуется за счет реакций, протекающих на более поздних стадиях процесса.

Этот вывод подтверждается следующими опытами: если модельные соединения, содержащие Fe(II), обработать раствором  $H_2O_2$  и перевести Fe(II) в Fe(III) (с последующим удалением реакционного раствора), а затем поместить образцы в раствор акриламида и перекиси водорода, то реакция привитой полимеризации протекает с той же скоростью, что и на исходных образцах (рис. 3, точки 2), и зависимость значений молекуляр-

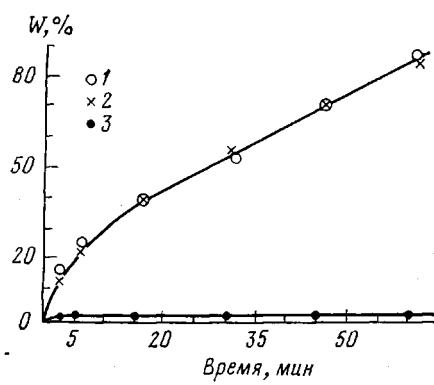


Рис. 3. Сравнение хода привитой полимеризации акриламида на дикарбоксилцеллюлозу с сорбированным на ней Fe(II) (1), Fe(III) (2) и Fe(II), окисленным действием  $H_2O_2$  до Fe(III) (2);  $W$  — увеличение массы привитого полимера по сравнению с массой исходной целлюлозы; [акриламид] = 3%;  $[H_2O_2]$  = 0,03 н.; количество сорбированных Fe(II) и Fe(III) 25–30 моль/глюкозное звено

ных масс привитых цепей от времени реакции (табл. 6) имеет аналогичный вид.

Попытка объяснить наблюдаемые явления образованием в первый момент реакции стабильных радикалов или каких-либо других групп, способных в дальнейшем вызывать полимеризацию, не подтвердилась. Те же образцы, обработанные  $H_2O_2$ , не вызывали привитую полимеризацию, если их поместить в раствор мономера, не содержащий дополнительного количества  $H_2O_2$ . Это свидетельствует о том, что инициирование полимеризации протекает в результате реакций, связанных с участием  $H_2O_2$ .

Отпадает также предположение о возможности инициирования процесса путем взаимодействия  $H_2O_2$  с Fe(III), так как привитая полимеризация на образцы с сорбированным на них Fe(III), по данным рис. 3 (кривая 3), идет крайне медленно.

Наиболее вероятным объяснением наблюдаемых фактов представляется предположение об участии в процессе прививки карбонильных групп, образующихся в начальный период реакции (табл. 5). Восстановление карбонильными группами Fe(III) в Fe(II) может служить постоянно действующим источником образования  $\cdot OH$ -радикалов, действие которых на целлюлозу будет приводить к возникновению активных центров.

Косвенно это предположение подтверждается изучением соотношения Fe(II) и Fe(III) в реакционном растворе в процессе окисления модельных соединений перекисью водорода (рис. 2). Несмотря на то, что Fe(II) в первые минуты реакции полностью переходит в Fe(III) (табл. 3), в процессе реакции в растворе постоянно образуется заметное количество ионов Fe(II), а при снижении концентрации  $H_2O_2$  в конце реакции (рис. 1, б, кривая 4) концентрация Fe(II) делается сравнимой с концентрацией Fe(III) (рис. 2, кривые 1, 2). Это свидетельствует о том, что образующиеся в процессе реакции карбонильные соединения способны восстанавливать Fe(III) в Fe(II).

Таким образом, данные по изучению процесса окисления модельных соединений и реакции привитой полимеризации под действием системы Fe(II)– $H_2O_2$  показали, что взаимодействие  $H_2O_2$  с ионами Fe(II), сорби-

рованного на целлюлозе, протекает с высокой скоростью и вызывает развитие процессов окислительных превращений в макромолекуле целлюлозы.

Реакция привитой полимеризации протекает в основном на более поздних стадиях процесса. Важную роль в ее инициировании играют, по-видимому, карбонильные группы, образующиеся в начальной стадии реакции.

Монокарбоксилцеллюлозу получали окислением хлопкового линтера  $N_2O_4$  по методу [8], образующиеся при этом эфирные группы омыляли 0,05 н. раствором  $NaOH$ . Дикарбоксилцеллюлозу получали последовательным действием на хлопковый линтер  $HIO_4$  [9] и  $NaClO_2$  [10]. Карбоксиметилцеллюлозу — действием на алкалицеллюлозу  $CH_2ClCOOH$  в спирто-бензольной среде [11].

Карбоксильные группы в образцах определяли с метиленовым синим [12], глюкуроновые группировки по отщеплению  $CO_2$  при действии 12%  $HCl$  [13].

Содержание карбонильных групп находили восстановлением их боргидридом натрия [14].  $[\eta]$  модельных соединений измеряли в растворе кадоксена, содержащего для подавления полиэлектролитического эффекта 0,1 моль/л  $NaOH$ .

Сорбцию  $Fe(II)$  и  $Fe(III)$  на модельные соединения проводили при 20° в атмосфере аргона. Для этого навеску вещества обрабатывали в течение 25 мин. при перемешивании раствором  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , соли Мора или  $Fe_2(SO_4)_3$ . После этого раствор соли удаляли, а образцы промывали дистиллированной водой: 2 раза порциями по 100 мл (в течение 5 мин., при перемешивании, в атмосфере аргона).

Количество сорбированного на модельные соединения  $Fe(II)$  и  $Fe(III)$  находили, используя сочетание методов с  $\sigma$ -фенонтралином [15] и роданидом калия [16]. Этим же способом определяли концентрации ионов железа в растворе.

Окисление образцов проводили путем добавления к ним раствора  $H_2O_2$ , из которого продуванием аргона был удален кислород, привитую полимеризацию — путем добавления с интервалом в 1 мин. растворов акриламида и перекиси водорода, предварительно продутых аргоном. Характеристическую вязкость привитых поликарбоксилатных цепей определяли после гидролиза целлюлозной части сополимера 72%  $H_2SO_4$ , расчет ММ проводили по формуле  $[\eta] = 4,07 \cdot 10^{-6} M^{1,07}$  [17].

Низкомолекулярные карбонильные соединения выделяли в виде 2,4-динитрофенилгидразинов, осаждением насыщенным раствором 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н.  $HCl$ .

$HCOOH$  отгоняли и определяли методом окисления  $Hg(CH_3COO)_2$  [18].

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
8 I 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1965, № 3, 29.
2. Б. П. Морин, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1967, № 2, 38.
3. В. Н. Черепанов, Э. Ф. Володько, Н. Н. Лобanova, Р. Д. Шур, Н. В. Бершова, В. П. Семенов, Г. И. Станчеко, Б. П. Морин, Е. А. Гарф, Химич. волокна, 1973, № 5, 68.
4. М. П. Береза, Е. Н. Чернов, Б. П. Морин, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1972, № 4, 61.
5. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 158.
6. W. G. Bard, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave, Trans. Faraday Soc., 47, 462, 1951.
7. T. Shida, A. Boukhors, P. Donzon, J. Phys. Chem., 71, 3559, 4264, 1967.
8. П. П. Шорыгин, Э. В. Хаут, Ж. общ. химии, 7, 188, 1937.
9. C. S. Hydson, E. L. Jackson, J. Amer. Chem. Soc., 59, 2049, 1937.
10. G. F. Davidson, T. P. Nevell, J. Text. Inst., 46, 407, 1955.
11. Ч. Д. Дхариял, А. И. Малинина, И. М. Тимохин, М. З. Финкельштейн, Ж. прикл. химии, 36, 2513, 1963.
12. O. H. Weber, Das Papier, 9, 16, 1955.
13. А. М. Солова, Ж. аналит. химии, 4, 355, 1949.
14. M. Storolle, Makromolek. Chem., 20, 19, 1956.
15. Е. Сендел, Колориметрические методы определения следов металлов, «Мир», 1964, стр. 480.
16. А. Р. Бабко, А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий, О. П. Рябушко, Физико-химические методы анализа, «Высшая школа», 1968, стр. 120.
17. B. Baydal, G. A. Adler, D. Balantline, A. Glipus, J. Polymer Sci., B1, 257, 1963.
18. K. H. Hekman, M. Weime, S. Jakode, Industr. and Engng Chem. Anal Ed., 8, 44, 1936.

**ON THE STUDY OF GRAFT POLYMERIZATION  
OF CELLULOSE UNDER ACTION WITH  
SYSTEM Fe(II)–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

*Vilandberg Ts. B., Kurliankina V. I., Mirolyubova N. V.,  
Inshakov M. D.*

**S u m m a r y**

The mechanism of the formation of graft polymerization centers under action on cellulose with the redox system Fe(II)–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was studied on the simulative combinations: monocarboxyl-, dicarboxylcellulose and carboxymethylcellulose. It is shown that the reactions connected with an interaction between H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(II) sorbed on cellulose, proceeds during short time. As a result, Fe(II) oxidizes into Fe(III), the number of carboxylic groups in cellulose falls down while the carbonylic ones form and the intrinsic viscosity decreases. However, the formation of graft copolymer happens in the main at later stages of process. Due to experiments it was rejected the possibility of initiation of graft polymerization during this period because of stable radicals which could be formed at the beginning of reaction, or because of interaction between H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III). It is supposed that during the initiation process on this stage the carbonylic groups appearing at the beginning of the reaction, display the important role: those can reduce Fe(III) into Fe(II) with following formation OH radicals generating active centers in cellulose.

---