

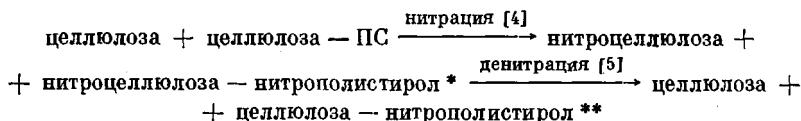
ОСОБЕННОСТИ НИТРАЦИИ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИСТИРОЛА

Вали А. И., Морин Б. П., Роговин З. А.

Полимераналогичные превращения привитых к целлюлозе цепей синтетических полимеров исследовали в ряде работ в основном с целью получения волокнистых ионитов [1, 2]. В работе [1] авторами было установлено, что превращение нитрильных групп цианэтилового эфира целлюлозы в гидроксамовые [1] и нитрильных групп ПАН в тиоамидные протекает с гораздо меньшей скоростью и меньшим выходом, чем аналогичные реакции в привитых цепях ПАН. Авторы объясняют этот эффект большей гидрофильностью привитого сополимера по сравнению с цианэтиловым эфиром целлюлозы и ПАН. Однако сравнительных исследований реакций превращения нитрильных групп в привитом сополимере и цепях ПАН, выделенных из привитого сополимера целлюлоза — ПАН, в условиях, исключающих изменение надмолекулярной структуры привитого ПАН, не проводили. Поэтому роль структурных особенностей на указанные реакции не учитывали.

В данной работе проведено сравнительное исследование реакции нитрации целлюлозы, ПС, полученного супензионной полимеризацией стирола и переосажденного из бензола в метанол с $M=5 \cdot 10^5$, привитого сополимера целлюлоза — ПС и привитых цепей ПС, выделенных из привитого сополимера целлюлоза — ПС (ММ привитых цепей $10^6 - 8 \cdot 10^5$) в условиях, исключающих изменение надмолекулярной структуры привитого ПС [3].

Для исследований использовали образцы привитого сополимера целлюлозы (хлопковая целлюлоза) и ПС с различным содержанием привитого ПС (34, 39, 48 вес. %). Нитрацию исследованных продуктов осуществляли в смеси: HNO_3 (90%), CH_3COOH (100%), уксусный ангидрид в соотношении 50 : 25 : 25 (вес. %) при 10° модуль 25 в течение различного времени. Применение нитрующей смеси указанного состава исключает деструкцию целлюлозы в процессе нитрации [5]. Продукты нитрации промывали ледяной уксусной кислотой, а затем водой. Анализ полученных продуктов проводили по схеме



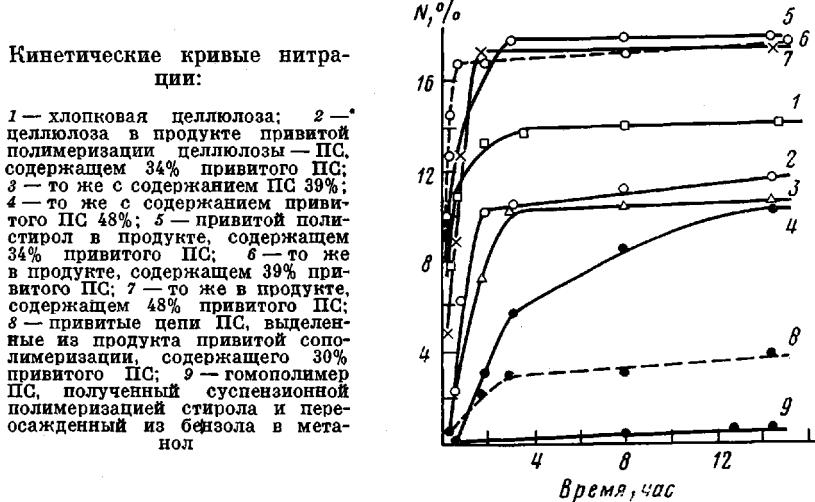
Как видно из приведенных на рисунке данных, в принятых условиях реакции нитрация гомополимера ПС, полученного супензионной полимеризацией и переосажденного из бензола в метанол, протекает с очень низкой скоростью и содержание азота после 14 час нитрации не превышает 0,2 %. В тех же условиях нитрация макромолекул ПС в привитых цепях сополимера происходит с очень высокой скоростью, на несколько порядков превышающей скорость нитрации гомополимера ПС.

Скорость нитрации ПС в привитом сополимере превышает даже скорость нитрации целлюлозы, входящей в состав привитого сополимера. Скорость этого процесса в привитом сополимере несколько уменьшается при повышении содержания привитого полимера в макромолекуле сополимера. Во всех случаях на основании определения содержания азота в фенильное ядро элементарного звена ПС удается ввести до трех нитрогрупп. ПС, выделенный из целлюлозы в условиях, исключающих изменение его морфологического строения, и обладающий в результате удаления путем гидролиза целлюлозы высокоразвитой поверхностью [5], нитруется значительно хуже и максимальное содержание азота в нем в тех же условиях

* Анализ азота по Лунге, ** по Дюма.

проведения процесса не превышает 4%. Этот факт дает возможность сделать вывод о том, что увеличение поверхности контакта нитрующего агента с ПС не является решающим фактором, определяющим высокую скорость нитрации привитых цепей ПС.

Высокая скорость нитрации привитых цепей объясняется, по-видимому, топохимическими особенностями распределения цепей полистирола в привитом сополимере. Другой особенностью нитрации привитого сополимера целлюлоза — ПС является тот факт, что целлюлоза, входящая в состав привитого сополимера, нитруется медленней, чем исходная хлопковая



целлюлоза, использованная нами для синтеза привитых сополимеров (рисунок). Чем выше содержание привитого ПС в образце, тем ниже скорость нитрации целлюлозы.

Приведенные данные отчетливо иллюстрируют специфическое поведение привитых цепей в реакциях полимераналогичных химических превращений. Как правило, реакционноспособность функциональных групп в макромолекулах привитых цепей значительно выше, чем тех же групп в молекуле гомополимера.

Выяснение причин, определяющих приведенные особенности реакции нитрации привитого сополимера целлюлозы, а также взаимного влияния компонентов привитых сополимеров целлюлозы при проведении различных реакций полимераналогичных превращений представляет значительный научный интерес. Работы в этом направлении продолжаются.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
12 IX 1979

Литература

1. Т. В. Владимирова, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Г. А. Габриелян, Химия и химич. технол., 11, 504, 1967.
2. М. Ю. Mazov, M. A. Tjuganov, Cell. Chem. and Technol., 10, 185, 1976.
3. M. P. Bereza, B. P. Morin, I. Ju. Careveskaja, Z. A. Rogovin, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 564, 1975.
4. C. F. Bennett, T. E. Timell, Svensk. papperstidn., 58, 281, 1955.
5. Б. П. Морин, М. Н. Береза, И. Ю. Царевская, Г. И. Станченко, З. А. Роговин, Cell. Chem. and Technol., 11, 293, 1977.