

6. Roviello A., Sirigu A. *Europ. Polymer J.*, 1979, v. 15, № 5, p. 423.
7. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Стадник В. П., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. В кн.: Тез. докл. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 104.
8. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, с. 193.
9. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. В кн.: Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 162.
10. Stein R. S., Rhodes M. B., Porter R. S. *Colloid Interface Sci.*, 1968, v. 33, p. 336.
11. Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Андреева Н. А. В кн.: Химия и физика высокомолекулярных соединений. Тез. докл. Л.: ИВС АН СССР, 1983, с. 63.
12. Панов Ю. Н., Болотникова Л. С., Билибин А. Ю., Евсеев А. К., Скороходов С. С., Френкель С. Я. В кн.: I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 100.
13. Flory P. J. *Proc. Roy. Soc. A*, 1956, v. 234, № 1, p. 60.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
19.VIII.1983

УДК 541.64:547.458

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Гольбина Т. Г., Гальбрах Л. С.

Среди различных типов производных целлюлозы, представляющих значительный интерес для дальнейших химических превращений, особое место занимают соединения, содержащие подвижные атомы галогенов. Так, в работах [1–3] было описано получение 3-хлор-2-гидроксипропиоловых эфиров целлюлозы взаимодействием ее с эпихлоргидрином (ЭХГ) и изучен ряд последующих химических превращений этих соединений.

Данные по получению смешанных производных, содержащих ацетильные и хлоргидроксипропильные группы, в литературе отсутствуют: имеется лишь указание [4] на возможность улучшения растворимости ацетатов целлюлозы (АЦ) предварительной обработкой целлюлозы ЭХГ.

В данной работе исследована возможность синтеза хлорпроизводных ацетатов целлюлозы при взаимодействии АЦ (содержание связанной уксусной кислоты 54,5 %, степень полимеризации 260) с ЭХГ в присутствии кислого катализатора — фторобората цинка (**ФЦ**) и воды и изучены некоторые физико-химические свойства полученных производных.

ЭХГ, очищенный ректификацией, имел следующие характеристики: т. кип. 389 К/1,004·10⁵ Па; n_D^{20} 1,437; ρ^{20} = 1,1806 г/см³. ФЦ перед употреблением сушили в вакууме 5 ч при 295 К. Предварительно обработанные водными растворами катализатора образцы АЦ заливали чистым ЭХГ и проводили реакцию при 297–323 К. Из реакционной смеси отбирали три пробы: первую — до начала экзотермической реакции, после полного растворения полимера, вторую — после окончания экзотермической реакции, третью — через 5–10 ч после начала синтеза. Продукт осаждали этиловым (метиловым) спиртом, отмывали от ФЦ водой и экстрагировали диэтиловым эфиром из аппарата Сокслета. Образцы, выделенные из первой пробы, не содержали хлора [5], а образцы третьей пробы по содержанию хлора не отличались от образцов второй пробы. Для исследования продуктов привитой сополимеризации использовали термомеханический, ИК-спектроскопический методы и динамический ТГА.

Была исследована зависимость содержания хлора от начальной температуры реакции и соотношения ФЦ и воды в системе (табл. 1). Эти показатели существенно влияют на состав продуктов реакции; максимальное содержание хлора наблюдается при весовом отношении $[H_2O] : [\Phi\Gamma] = 0,5$, а уменьшение начальной температуры приводит к значительному снижению содержания хлора в продуктах реакции, которые характери-

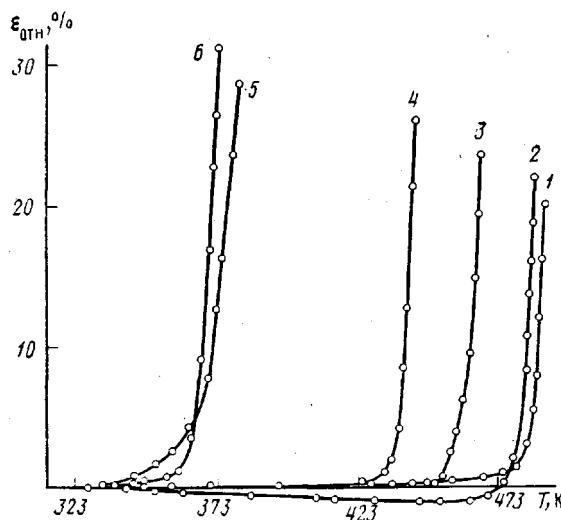


Рис. 1. Термомеханические кривые исходного образца АЦ (1) и привитых сополимеров АЦ (2–6) с содержанием привитого компонента 1,5 (2), 6,0 (3), 17,0 (4), 26,5 (5) и 28,0% (6)

зуются пониженным содержанием связанный CH_3COOH , очевидно, вследствие омыления ацетильных групп под действием кислого катализатора [6]. Следует отметить, что в продуктах взаимодействия триацетата целлюлозы ($[\text{CH}_3\text{COOH}] = 61,9\%$) с ЭХГ, полученных в условиях, аналогичных опытам 2–4 (табл. 1), содержание хлора составляет 0,3–0,6%, т. е. значительно меньше, чем в случае вторичного АЦ. Причина наблюдаемого явления связана, по-видимому, с особенностями химического строения вторичного АЦ, свободные гидроксильные группы которого играют роль сокатализатора, образующего с ФЦ комплекс, участвующий в реакции с ЭХГ.

Поскольку в условиях О-алкилирования ОН-групп АЦ эпихлоргидрином одновременно может протекать и привитая полимеризация ЭХГ, представляло интерес дать оценку соотношения этих реакций для целлюлозы и АЦ. С целью выяснения химического строения синтезированных производных АЦ было проведено их дегидрохлорирование, а также дегидро-

Таблица 1
Зависимость состава образцов от содержания ФЦ и воды в реакционной смеси

| Опыт, № | ФЦ * | Хлор | CH_3COOH | Привитой компонент, % | Вода $T=297$ К | Хлор | CH_3COOH | Привитой компонент, % | | | |
|----------------|--------|-----------|--------------------------|-----------------------|----------------|------|--------------------------|-----------------------|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | |
| | вес. % | | | | вес. % | | | | | | |
| исходная смесь | | | | продукты реакции | | | | | | | |
| 1 | 1,0 | 0,5 | 52,3 | 1,3 | 0,5 | 5,6 | 50,8 | 14,6 | | | |
| 2 | 3,0 | 1,4 | 46,2 | 3,6 | 1,3 | 6,1 | 48,8 | 15,9 | | | |
| 3 | 5,0 | 8,0 | 40,1 | 20,4 | 2,0 | 7,2 | 46,9 | 18,8 | | | |
| 4 | 7,0 | 8,3 | 36,2 | 21,7 | 3,0 | 9,8 | 42,3 | 25,6 | | | |
| 5 | 9,0 | 10,2 | 35,0 | 26,7 | 5,5 | 7,8 | 40,9 | 21,7 | | | |
| 6 | 10,0 | Осмоление | | — | 7,3 | 1,3 | 37,5 | 3,4 | | | |
| 7 ** | 5,0 | 0,5 | 50,6 | — | 10,0 | 0,5 | 36,7 | 1,3 | | | |

* Содержание ФЦ в % от веса АЦ; содержание воды в системе 5%.

** Содержание ФЦ 5% от веса АЦ.

Примечание. Температура термостатирования в опытах 1–6 составляет 323 К, а в опыте 7 — 297 К.

хлорирование полученных в аналогичных условиях соответствующих производных целлюлозы водными растворами NaOH различной концентрации (4–15%). В случае образования хлоргидроксипропильной эфирной группировки при дегидрохлорировании образцов получаются эпоксигруппы, определяемые аналитически [7]. Дегидрохлорирование продуктов привитой полимеризации ЭХГ к целлюлозе или АЦ протекает в значительно более жестких условиях и приводит к получению OH-групп (эпоксигруппы при этом не образуются). Сопоставление данных показывает, что в отличие от продуктов взаимодействия целлюлозы и ЭХГ для синтезированных хлорпроизводных АЦ не наблюдается изменения содержания хлора после дегидрохлорирования, и в продуктах дегидрохлорирования эпоксигруппы отсутствуют. Если хлорпроизводные целлюлозы представляют собой неоднородные по химическому строению соединения, содержащие как эфирные 3-хлор-2-гидроксипропильные группы, так и привитые цепи, то продукты взаимодействия АЦ с ЭХГ содержат в основном привитые цепи поли-2-(хлорметил)этиленоксида. Синтезированные привитые сополимеры АЦ растворимы во всех известных для АЦ растворителях, набухают в бензольно-спиртовых смесях, образуют прозрачные пленки.

На рис. 1 представлены термомеханические кривые пленок, полученные по методу одноосного растяжения [8] в режиме постоянной скорости деформации при постоянном напряжении $2 \cdot 10^3$ Н/м² в температурном интервале 293–573 К. Деформацию образцов определяли с точностью $1 \cdot 10^{-4}$ м. Исследование деформации пленок (размер $50 \times 5 \times 0,05$ мм) методом растяжения показало, что площадка высокоэластичности на термомеханических кривых отсутствует, очевидно, за счет большой величины нагрузки, приложенной к образцам. Нагрузка влияет и на температурный интервал перехода в вязкотекучее состояние, что проявляется в значительном снижении температуры текучести T_t (523 К) АЦ по сравнению с T_t (533 К) АЦ, определенной в режиме пенетрации [9, 10]. При увеличении содержания привитого компонента от 0,5 до 28% наблюдается снижение T_t с 483 до 365 К. Такое значительное уменьшение T_t является следствием пластифицирующего влияния привитого компонента на жесткоцепной АЦ. На рис. 2 представлены интегральные кривые потери веса образцов от температуры. Температурный интервал, в котором наблюдается основная потеря веса образцов, зависит от содержания привитого компонента и сдвигается в область низких температур на 10–60 К при увеличении последнего от 1,5 до 26%. Пониженная термостабильность сополимеров связана, очевидно, с выде-

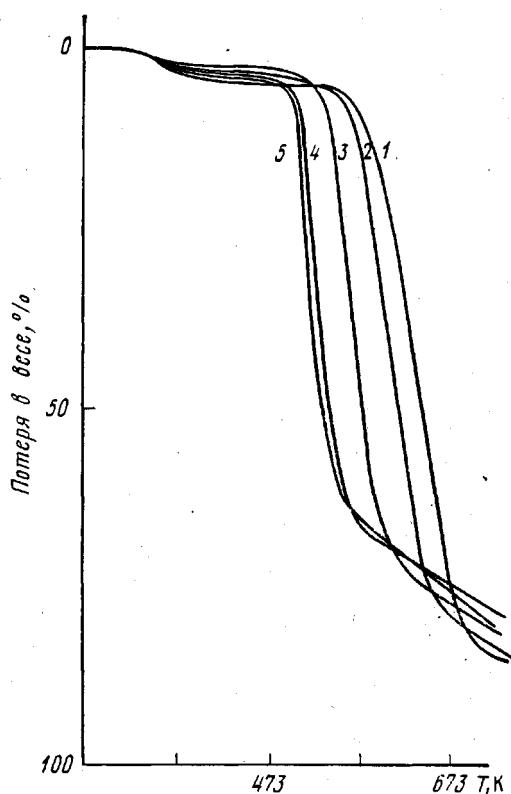


Рис. 2. Зависимость потери веса от температуры исходного образца (1) и привитых сополимеров АЦ (2–5) с содержанием привитого компонента 1,5 (2), 6,0 (3), 17,0 (4), 26,0% (5)

лением летучих продуктов в результате деструкции привитых цепей поли-2-(хлорметил) этиленоксида [11].

Таким образом, полученные привитые сополимеры отличаются, с одной стороны, пониженной по сравнению с АЦ термостабильностью, а с другой — способностью к реализации вязкотекущего состояния при относительно небольших напряжениях. При этом течение не сопровождается термодеструкцией и разность между T_g и температурой деструкции тем больше, чем выше содержание привитого компонента. Исследование сополимеров при помощи ИК-спектроскопии позволило выделить в спектре об-

Таблица 2

Зависимость изменения вязкости 23%-ных прядильных растворов АЦ от содержания привитого сополимера *

| АЦ в растворе, вес. % | Сополимер, % от АЦ | Снижение η_{ab} , % |
|-----------------------|--------------------|--------------------------|
| 20,5 | 2,5 | 3,4 |
| 18,0 | 5,0 | 7,0 |
| 13,0 | 10,0 | 19,0 |
| Отсутствует | ** | 78,0 |

* Содержание привитого компонента в сополимере 17,0%.

** В прядильном растворе содержится 23 вес.% сополимера.

ласть от 600 до 800 см^{-1} , в которой появляется новая полоса поглощения 745 см^{-1} , характеризующая валентные колебания хлорметильных групп привитого компонента [12]. Интенсивность данной полосы возрастает с увеличением содержания привитого компонента.

Привитые сополимеры могут представлять интерес с точки зрения получения на их основе изделий методом литья под давлением, а также в качестве добавок, значительно снижающих вязкость прядильных растворов АЦ (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. *McKelvey B.* Text. Res. J., 1964, v. 34, № 6, p. 486.
2. Гарбуз Н. И., Шаркова Е. Ф., Вирник А. Д., Жбанков Р. Г., Роговин З. А. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 4, с. 299.
3. Шаркова Е. Ф., Вирник А. Д., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 8, с. 1450.
4. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962. 963 с.
5. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 222 с.
6. Павлюченко В. Н., Балаев Г. А., Соколов В. Н. Пласт. массы, 1974, № 1, с. 5.
7. Методика определения эпоксигрупп. ГОСТ 10587-76.
8. Алоев В. З., Беляев О. Ф., Зеленев Ю. В., Карданов Х. К. В кн.: Тез. докл. респ. конф. по применению полимеров в народном хозяйстве. Нальчик, 1982, с. 63.
9. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. 236 с.
10. Наймарк Н. И., Егорова И. С., Якуш Г. А., Ложкин В. Е., Заспинок Г. С., Фоменко Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 621.
11. Бакало Л. А., Кренцель Б. А. Успехи химии, 1962, т. 31, № 6, с. 657.
12. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1964. 338 с.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
23.VIII.1983