

УДК 542.91+677.494 ≈ 678+547.458.8+677.744.53+547.315.2

СИНТЕЗ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИНАРНОЙ СМЕСИ  
 ВИНИЛАЦЕТАТА И ХЛОРОПРЕНА

Р. Г. ГРИГОРЯН, Г. А. АНДРЕАСЯН, Г. О. ЕРОЯН и А. В. МУШЕГЯН

Проблемная химическая лаборатория обувной фирмы «Масис»

Поступило 20 IV 1972

Разработаны условия прививки из бинарной смеси винилацетата и хлоропрена, используя систему целлюлоза —  $Fe^{2+}$  —  $O_2$ .

Исследовано влияние ронгалита на кинетику привитой полимеризации винилацетата и хлоропрена по системе целлюлоза —  $Fe^{2+}$  —  $O_2$ .

Доказано образование химической связи (прививки) с использованием метода избирательной экстракции и ИК спектрального анализа.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 11.

В последнее время в области исследований высокомолекулярных соединений особое место занимает модификация целлюлозных материалов, в частности, получение привитых сополимеров целлюлозы из различных бинарных смесей мономеров [1—6].

Существенный интерес в этой области могут представить привитые сополимеры целлюлозы с использованием бинарной смеси виниловых и диеновых мономеров, т. к. использование диеновых полимеров может придать целлюлозе ряд ценных свойств, которыми не обладают виниловые полимеры.

Учитывая особенности условий прививки полидиенов, отличающихся от условий прививки виниловых полимеров по системе целл. —  $Fe^{2+}$  —  $H_2O_2$  [7], Роговиным с сотрудниками разработана окислительно-восстановительная система целл. —  $Fe^{2+}$  —  $O_2$ , позволяющая получить привитый сополимер без образования гомополидиена, с использованием кислорода воздуха в качестве окислителя [8, 9, 10].

Этот метод и был использован нами при исследовании прививки к целлюлозе из бинарных смесей виниловых и диеновых мономеров.

В настоящей статье излагаются полученные результаты. Возможность проведения привитой сополимеризации из бинарной смеси виниловых и диеновых мономеров в отсутствие  $H_2O_2$ , по-видимому, можно объяснить окислением диенового мономера в условиях проведения привитой сополимеризации. Это предположение было подтверждено, в частности, обнаружением перекисных групп (полоса поглощения 882 и 860  $cm^{-1}$ ) [11], в ИК спектре хлоропрена, выдержанного в условиях

прививки при 57°. Следовательно, прививка к целлюлозе осуществляется в результате наличия окислительно-восстановительной системы  $Fe^{2+}$  (удержанный карбоксильными группами молекулы целлюлозы) и перекиси мономера. Дополнительным подтверждением этого вывода является то, что при проведении реакции в атмосфере инертного газа (аргон) полимеризация хлоропрена или сополимеризация винилацетата и хлоропрена, а также прививка этих мономеров к целлюлозе в отсутствие перекиси водорода (в условиях проведения реакции привитой сополимеризации) не имеет места.

В качестве исходного целлюлозного материала была использована бязь арт. 208, для прививки—25%-ная водная эмульсия смеси винилацетата (ВА) и хлоропрена (ХП) в отношении 1:1 (рис. 1). Достаточное количество—20—25% от веса целлюлозы привитого полимера получается при использовании 10%-ной водной эмульсии винилацетата и хлоропрена).

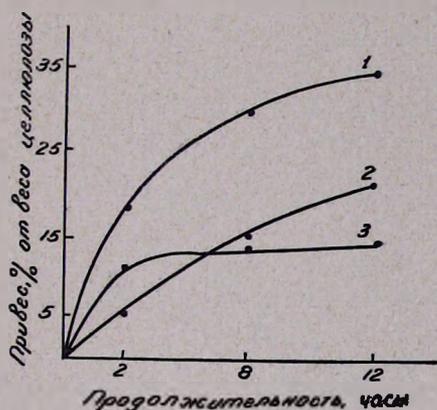


Рис. 1. 1 — общее количество привитого ПВА и ПХП; 2 — количество привитого ПВА; 3 — количество привитого ПХП.

Как видно из приведенных данных (рис. 1), при использовании бинарной смеси ВА и ХП реакция привитой полимеризации винилацетата к целлюлозе заканчивается в течение 10—12 час. Значительно быстрее происходит прививка хлоропрена, которая заканчивается через 1—1,5 часа.

Разность скоростей реакции объясняется, по-видимому, различной реакционной способностью этих мономеров.

По окончании прививки полученный сополимер целл.—ПВА—ПХП подвергали избирательной экстракции сначала спиртом и затем бензолом. При прививке смеси ВА и ХП к целлюлозе во всех случаях наблюдалось образование экстрагируемого бензолом непривитого ПВА—ПХП. После 16 час. экстракции количество привитого полимера определяли по привесу, элементному анализу и бромному числу (табл.).

Таблица

## Состав привитого сополимера

Общее количество привитого полимера, %	Количество привитого ПВА, %	Количество привитого ПХВ, %		Содержание хлора в привитом сополимере, %	
		по анализу содержания хлора	по брэм-ному числу	по элементному анализу	рассчитан по привесу
22,8	9,5	13,1	12,90	6,15	5,28
40,8	28,8	11,5	12,40	5,01	4,28
42,6	26,5	14,8	13,90	6,45	5,92
12,4	3,4	9,5	10,10	4,49	3,86
19,7	12,0	7,2	8,00	3,36	2,88
25,4	18,7	7,3	8,09	3,39	2,92

Количество привитого полимера и ПВА рассчитано по среднему значению результатов, определенных по привесу и элементному анализу.

С целью снижения температуры при исследовании окислительно-восстановительной системы целл. —  $Fe^{2+}$  —  $O_2$  добавлено небольшое количество ронгалита (0,05% веса раствора).

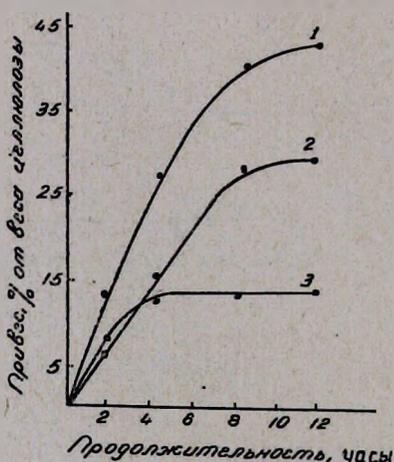


Рис. 2. 1 — количество привитого ПХП и ПВА; 2 — количество привитого ПВА; 3 — количество привитого ПХП.

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что одинаковое количество привитого полимера получается в присутствии минимального количества ронгалита при снижении температуры прививки с 57 до 20°.

Было установлено, что используя вышеуказанную окислительно-восстановительную систему с добавлением небольшого количества ронгалита, можно не только провести прививку к целлюлозе при сравнительно низких температурах (20° или ниже), но и значительно увеличить количество привитого полимера.

Для доказательства образования химической связи (прививки) между целлюлозой и полимерами, а также установления структуры полимеров был применен метод ИК спектрального анализа.

В ИК спектре модифицированной целлюлозы обнаружено поглощение в области  $710 \text{ см}^{-1}$ , относящееся к  $\text{C}-\text{Cl}$  в ПХП и  $1710 \text{ см}^{-1}$  и к ацетатной группе в ПВА, несколько отличное от обычных частот в сложных эфирах, что, по-видимому, объясняется образованием водородных связей с гидроксильными группами макромолекулы целлюлозы.

В ИК спектре привитого полимера обнаружена также широкая полоса в области  $3300-3500 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к гидроксильным группам целлюлозы.

Интенсивность поглощения ОН группы в модифицированной целлюлозе меньше, чем в исходной.

Образование химической связи (прививки) доказывается также тем, что после избирательной экстракции в ИК спектре модифицированной целлюлозы обнаруживаются полосы, характерные как для ПВА, так и для ПХП.

**ՅԵԼԼՅՈՒԼՈՋԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ—ՔԼՈՐԱՊՐԵՆ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ**

Ռ. Գ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Գ. Հ. ԱՆԴՐԵԱՍԻԱՆ, Գ. Հ. ԵՐՈՅԱՆ և Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳԻԱՆ

*Մշակված են վինիլացետատ—քլորապրեն բինար խառնուրդից ցելյուլոզի պատվաստման պայմանները՝ ցելյուլոզ— $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{O}_2$  համակարգի օգտավորմամբ:*

*Հետազոտված է նաև ռոնգալիտի ազդեցութունը պատվաստման պրոցեսի կինետիկայի վրա, ցելյուլոզ— $\text{Fe}^{2+}$ — $\text{O}_2$  սիստեմի կիրառման դեպքում: Ի՛նչ սպեկտրալ անալիզի, ընտրողական էքստրակցիայի և քիմիական անալիզի մեթոդներով ապացուցված է ցելյուլոզի և սինթետիկ պոլիմերի միջև քիմիական կապի (պատվաստում) առաջացումը:*

**SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF CELLULOSE BY THE USE OF BINARY MIXTURES OF VINYL ACETATE AND CHLOROPREN**

R. G. GRIGORIAN, G. H. ANDREASSIAN, G. H. EROYAN and  
A. V. MUSHEGHIAN

Using mixtures of vinyl acetate and chloropren in the presence of cellulose —  $\text{Fe}^{++}$  —  $\text{O}_2$  graft copolymers of cellulose are synthesized and their structures determined by electron microscopy and infrared spectral analysis.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. И. Станченко, Р. М. Лившиц, Т. А. Иоффе, З. А. Роговин, *Cellulose Chem. and Techn.*, 3, 567 (1969).
2. Landells, *J. Soc. Dyer. Colour.*, 67, 388 (1951).
3. N. Geacintov, V. Stannet, E. Abrahamson, G. Hermans, *J. Appl. Polym. Sci.*, 3, 54 (1960).
4. I. Sakurada, T. Okada, S. Hatakeyama, E. Kumura, *J. Appl. Polym. Sci.*, Part C2, 4 (1963).
5. Рапсон, Квасника, *Хим. технол. полим.*, 5, 107 (1965).
6. Ф. Ибрагимов, Д. Мухамедалиев, Т. Г. Гафуров, *Высокомол. соед.*, 7, 1475 (1970).
7. Д. Бриджефорд, *Хим. технол. полим.*, 9, 61 (1962).
8. Р. Г. Григорян, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин, *Высокомол. соед.*, 1, 76, (1967).
9. Р. Г. Григорян, З. А. Роговин, *Технол. текст. пром.*, 6, 90 (1967).
10. Р. Г. Григорян, З. А. Роговин, Т. А. Соболева, А. П. Супрун, *Промышл. Армении*, 7, 38 (1970).
11. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, М., 1963, стр. 171.