

УДК 547.458.81

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Р. М. Лившиц и З. А. Rogovin

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1086
II. Синтез привитых сополимеров реакцией поликонденсации	1087
III. Синтез привитых сополимеров взаимодействием двух полимеров	1088
IV. Синтез привитых сополимеров по реакции полимеризации циклов	1089
V. Синтез привитых сополимеров по реакции ионной полимеризации	1090
VI. Синтез привитых сополимеров по реакции радикальной полимеризации	1090
1. Синтез привитых сополимеров методом передачи цепи	1090
2. Синтез привитых сополимеров сополимеризацией ненасыщенных эфиров целлюлозы с виниловыми мономерами	1093
3. Механохимический метод синтеза блок- и привитых сополимеров	1093
4. Синтез привитых сополимеров под действием облучения	1094
5. Синтез привитых сополимеров путем предварительного введения групп, распадающихся с образованием макрорадикалов	1097
6. Синтез привитых сополимеров на окислительно-восстановительных системах, в которых полимер играет роль восстановителя	1100

I. ВВЕДЕНИЕ

Направленное изменение свойств целлюлозы и ее производных путем синтеза привитых сополимеров на их основе бесспорно является одним из наиболее перспективных и эффективных методов улучшения качества и расширения областей использования целлюлозных материалов.

Уже в настоящее время синтезом привитых сополимеров получен ряд целлюлозных материалов, обладающих новыми ценными свойствами. Так, например, вполне устойчивые к действию микроорганизмов целлюлозные материалы могут быть получены прививкой различных карбоцепных полимеров; повышение свето- и термоустойчивости достигается синтезом привитых сополимеров с полиакрилонитрилом. Получение негорючих целлюлозных материалов может быть осуществлено прививкой фосфор- или хлорсодержащих полимеров; гидрофобизация и повышение устойчивости к кислотам — прививкой гидрофобных карбоцепных или кремнийсодержащих полимеров. Синтез привитых сополимеров целлюлозы с определенным классом синтетических полимеров дает возможность получить целлюлозные материалы, обладающие новыми специфическими свойствами, в частности ионообменными и бактерицидными. Возможность направленного изменения свойств целлюлозных материалов путем синтеза привитых сополимеров определяет интерес исследователей к этому методу модификации свойств целлюлозы и ее производных¹⁻¹⁶.

Можно наметить два основных направления синтеза привитых сополимеров целлюлозы и ее эфиров: 1) синтез привитых сополимеров с последующей переработкой их в изделия (волокна, пленки и др.); 2) прививка непосредственно к готовым изделиям.

Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Преимуществами первого метода являются: а) получение в большинстве случаев материалов (волокна, пленки) с более высокими физико-механическими показателями, так как в этом случае в образовании надмолекулярных структур принимают участие не только макромолекулы исходного производного целлюлозы, но и привитые цепи синтетических полимеров и б) возможность использования смеси привитого сополимера и совмещающегося с ним гомополимера.

Серьезным недостатком метода является невозможность его использования для получения волокон и пленок из привитых сополимеров целлюлозы, так как такие продукты, как правило, не растворяются и не переходят в вязкотекучее состояние.

Второй метод значительно более перспективен и универсален. При выполнении определенных, указанных ниже, требований этот метод может найти уже в ближайшее время широкое практическое применение. Практически приемлемый для модификации готовых изделий метод синтеза привитых сополимеров, по-видимому, должен удовлетворять следующим требованиям: 1) привитая сополимеризация должна протекать без образования гомополимера, в отдельных случаях возможно образование гомополимера непосредственно на целлюлозном материале (а не в реакционной среде), причем гомополимер не должен удаляться в процессе эксплуатации изделия; 2) синтез привитых сополимеров должен осуществляться без применения органических растворителей; 3) процесс прививки не должен сопровождаться заметной деструкцией целлюлозы или ее производных.

Желательно также, чтобы метод позволял легко регулировать длину и число привитых цепей и тем самым изменять свойства привитых сополимеров без изменения их состава.

Принципиально синтез привитых сополимеров, так же как и синтез полимеров вообще, может быть осуществлен известными реакциями поликонденсации, полимеризации циклов, цепной полимеризации. Специфическим методом синтеза привитых сополимеров является возможность их синтеза взаимодействием двух полимеров.

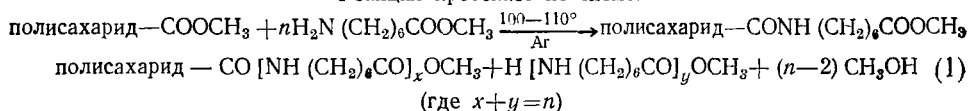
Ниже рассмотрены основные методы, предложенные для синтеза привитых сополимеров целлюлозы. Эти методы могут быть использованы и для получения привитых сополимеров на основе других высокомолекулярных соединений. В данном обзоре нами рассмотрены только результаты, полученные при синтезе привитых сополимеров целлюлозы и ее производных.

II. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

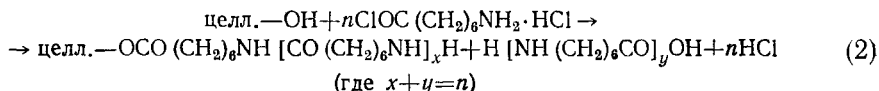
Поликонденсацией мономера в результате взаимодействия с функциональной группой производных целлюлозы, Роговин с сотрудниками синтезировал привитые сополимеры целлюлозы и ее эфиров с полиамидами.

При поликонденсации метилового эфира ϵ -аминоэнантовой кислоты в присутствии метиловых эфиров карбоксилсодержащих полисахаридов (карбоксиметилцеллюлоза, дикарбоксицеллюлоза, альгиновая кислота) или их амидов с метиловым эфиром ϵ -аминоэнантовой кислоты образуются привитые сополимеры производных целлюлозы с полиамидами; наряду с привитыми сополимерами образуется большое количество гомополиамида^{17, 18}.

Реакция протекает по схеме:



При обработке целлюлозы хлорангидридом хлоргидрата ϵ -амино-энантовой кислоты в среде органического основания синтезированы привитые сополимеры целлюлозы и полиамидов¹⁸.



При использовании в качестве исходного продукта Na-ксантогената целлюлозы возможно проведение процесса на границе раздела фаз¹⁸.

Сложность получения исходных производных целлюлозы, необходимость применения органических растворителей и образование наряду с привитым сополимером значительного количества гомополимера в настоящее время препятствуют практической реализации этих методов синтеза привитых сополимеров.

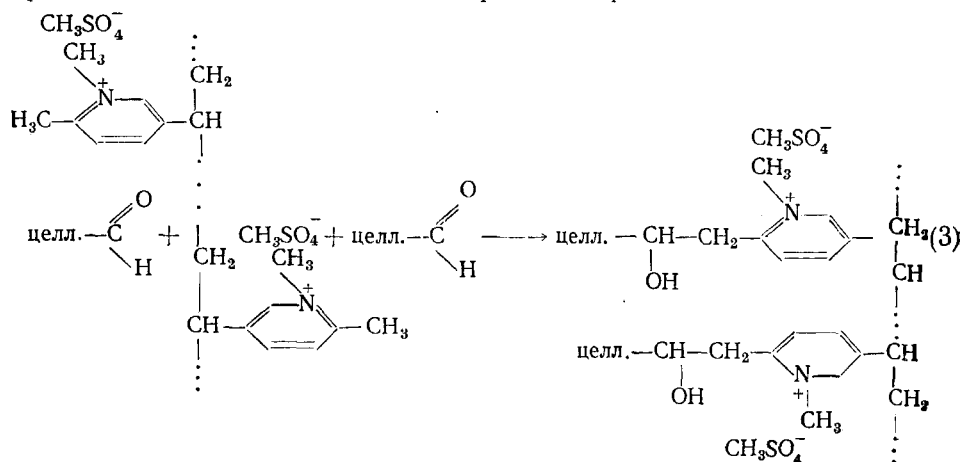
III. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДВУХ ПОЛИМЕРОВ

Основным преимуществом этого метода является возможность синтеза привитых сополимеров с заданной длиной основных и привитых цепей. Этот метод используется для получения привитых сополимеров на основе синтетических полимеров, но находит ограниченное применение для модификации производных целлюлозы. Реакцией конденсации были получены привитые сополимеры с основной цепью из целлюлозы и боковыми цепями из белков. Эти продукты весьма интересны для химии полимеров. Для синтеза привитых сополимеров целлюлозы и белка конденсации подвергали азид целлюлозы и белки, содержащие свободные аминогруппы:



В зависимости от концентрации обоих компонентов в реакционной смеси удастся получать различные по составу привитые сополимеры. При значительном увеличении концентрации белка образуются нерастворимые продукты¹⁹.

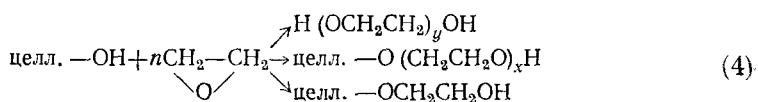
Взаимодействием тозилацетата целлюлозы и диальдегидцеллюлозы с поли-2-метил-5-винилпиридином или его четвертичной солью осуществлен синтез привитых сополимеров трехмерного строения²⁰. При применении диальдегидцеллюлозы реакция протекает по схеме:



Взаимодействие тозилацетата целлюлозы с поли-2-метил-5-винилпиридином осуществляется методом, аналогичным методу синтеза привитых сополимеров поливинилхлорида и метилвинилпиридинового каучука²¹. Практическое использование этого метода для модификации целлюлозы затрудняется сложностью синтеза исходных производных целлюлозы и нерастворимостью конечного продукта.

IV. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПО РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОВ

При полимеризации напряженных циклов (окиси этилена, этиленимина, β -пропиолактона) в присутствии щелочной целлюлозы наряду с гомополимеризацией, образованием эфиров целлюлозы, по-видимому, образуются и привитые сополимеры²²⁻²⁵:



Образование привитого сополимера в результате взаимодействия этиленимина и щелочной целлюлозы экспериментально доказано выделением привитого полиэтиленимина путем гидролиза целлюлозы с последующей этерификацией концевого глюкопиранозного звена бензоилхлоридом²⁶. Степень полимеризации выделенного полимера не превышала 6. Представляет интерес проведение аналогичных исследований для продуктов взаимодействия целлюлозы с окисью этилена.

Простота получения и ряд ценных свойств (в частности, растворимость в воде) продуктов взаимодействия целлюлозы с окисью этилена послужили основанием для их практического применения²⁷.

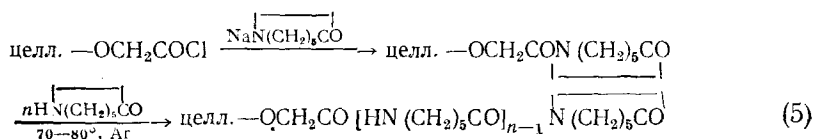
Определенный практический интерес с точки зрения получения целлюлозных материалов, обладающих специфическими свойствами (бактерицидность, негорючесть и др.) представляют также привитые сополимеры целлюлозы и полиэтиленимина^{26, 28-30}.

Окончательный вывод о целесообразности практического использования продуктов взаимодействия целлюлозы и этиленимина может быть сделан после определения соотношения между количеством мономера, вступившего во взаимодействие с целлюлозой, и мономера, затраченного на гомополимеризацию.

Американские исследователи, изучавшие условия синтеза производных целлюлозы и поли- β -пропиолактона и свойства этих продуктов, пришли к выводу о нецелесообразности их практического применения³¹⁻³⁴.

Основным недостатком описанных методов синтеза привитых сополимеров является значительная потеря мономера на гомополимеризацию.

Роговин и У Жун-Жуй предложили метод получения привитых сополимеров карбоксиметилцеллюлозы и поликапролактама, исключаящий образование гомополиамида³⁵. Синтез привитого сополимера осуществляют полимеризацией капролактама в присутствии хлорангидрида карбоксиметилцеллюлозы и Na-капролактама. На первой стадии реакции образуется имид капролактама и карбоксиметилцеллюлозы при полимеризации капролактама, в присутствии которого образуются привитые сополимеры:



Применение для синтеза привитых сополимеров по этому методу хлорангидрида карбоксиметилцеллюлозы и Na-капролактама препятствует его практической реализации, хотя синтез привитых сополимеров целлюлозы и полиамидов и представляет существенный интерес.

V. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПО РЕАКЦИИ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Опубликована всего лишь одна работа, в которой сделана попытка применить для модификации целлюлозы карбоцепными полимерами реакцию ионной полимеризации³⁶. По этому методу целлюлозный материал замачивают при низких температурах в растворе BF_3 в органических растворителях (BF_3 образует комплекс с целлюлозой) и затем помещают в мономер. Однако в цитируемой работе не приведены какие-либо данные, подтверждающие образование привитого сополимера.

Привитые сополимеры целлюлозы по реакции ионной полимеризации, вероятно, могут быть получены по схеме, предложенной для синтеза блок-сополимеров полиэтиленоксида³⁷ (при применении в качестве исходного материала алкоголята целлюлозы). Сложность получения исходных материалов, необходимость проведения реакции в органических растворителях или в 100% мономере делают метод практически неперспективным.

VI. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПО РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Наиболее изучена модификация целлюлозных материалов путем синтеза привитых сополимеров по реакции радикальной полимеризации.

Синтез привитых сополимеров по реакции радикальной полимеризации может быть осуществлен:

1. Методом передачи цепи.
2. Сополимеризацией ненасыщенных эфиров целлюлозы с виниловыми мономерами.
3. Механохимическим методом.
4. Методом облучения частицами высокой и низкой энергии.
5. Предварительным введением групп, распадающихся с образованием макрорадикалов.
6. С помощью окислительно-восстановительных систем, в которых полимер играет роль восстановителя.

1. Синтез привитых сополимеров методом передачи цепи

Синтез привитых сополимеров методом передачи цепи предполагает отрыв в результате взаимодействия с радикалом лабильного атома полимерной молекулы с превращением ее в макрорадикал, способный инициировать привитую сополимеризацию находящегося в контакте с ним винилового мономера.

Передача цепи на полимер принципиально может быть осуществлена при взаимодействии: а) растущего макрорадикала или б) радикала инициатора с макромолекулой полимера. Состав продукта привитой

сополимеризации различен в зависимости от того, по какому из указанных двух вариантов осуществляется передача цепи. Поэтому целесообразно рассмотреть обе указанные возможности отдельно, имея, однако, в виду, что такое разделение условно, и могут быть случаи, когда передача цепи осуществляется по обоим механизмам.

а. Синтез привитых сополимеров путем передачи цепи от растущего макрорадикала. К этому варианту синтеза мы относим те варианты привитой сополимеризации, когда инициатор вводится в раствор мономера, в котором находится полимер. В таких условиях радикалам инициатора термодинамически выгоднее взаимодействовать с мономером, чем с полимером.

Инициированной полимеризацией акрилонитрила в присутствии крахмала³⁸, метилцеллюлозы, желатины, ацетатов целлюлозы³⁹, оксиэтилцеллюлозы⁴⁰ синтезированы привитые сополимеры.

Систематическое исследование влияния условий проведения процесса на количество образующегося гомополимера при привитой сополимеризации 2-метил-5-винилпиридина и целлюлозы проведено Кряжевым и Роговиным⁴¹. Эффективность передачи цепи на полимер увеличивается при проведении реакции в условиях значительного набухания целлюлозы. Однако и в этом случае количество мономера, участвующего в реакции привитой сополимеризации не превышает 25% от прореагировавшего.

Для повышения эффективности реакции переноса цепи в макромолекулу целлюлозы вводят группы, содержащие лабильные атомы, что резко увеличивает возможность передачи цепи. С этой целью используются смешанные эфиры целлюлозы с уксусной и 11-бромундекановой кислотами¹ или препараты целлюлозы, содержащие сульфгидрильные группы^{42, 43}.

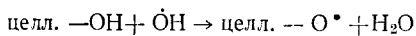
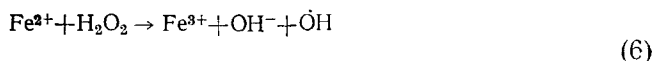
Первые использование предварительного введения сульфгидрильных групп для синтеза привитых сополимеров было предложено Глукманом^{44, 45}. Германс и сотрудники, обработкой этиленсульфидом синтезировали продукты модифицированной целлюлозы и вторичной ацетилцеллюлозы, содержащие сульфгидрильные группы. При полимеризации виниловых мономеров в присутствии таких эфиров удается получать привитые сополимеры^{42, 43}. Эффективность передачи цепи при использовании препаратов, содержащих SH-группы ~ в 5 раз выше, чем при применении необработанных этиленсульфидом материалов.

При синтезе привитых сополимеров передачей цепи от растущего макрорадикала во всех случаях образуется значительное количество гомополимера, что, наряду с необходимостью введения групп, обеспечивающих высокую эффективность передачи цепи, препятствует практическому применению этих методов.

Значительно более целесообразна реакция передачи цепи от радикалов инициатора.

б. Синтез привитых сополимеров реакцией передачи цепи от радикалов инициатора. Передача цепи от радикалов инициатора, вероятно, имеет место при полимеризации виниловых мономеров в присутствии целлюлозы на окислительно-восстановительной системе Fe^{2+} — H_2O_2 ^{46–53}.

Образование макрорадикала целлюлозы в этом случае, по-видимому, протекает по схеме:



При замачивании целлюлозного материала в растворе, содержащем ионы Fe^{2+} и последующем погружении в раствор мономера, содержащий 0,03% перекиси водорода, имеет место привитая сополимеризация. Однако в выбранных автором условиях количество мономера, участвующего в привитой сополимеризации, не превышает 12,5% от прореагировавшего⁴⁷. Образование значительных количеств гомополимера, вероятно, обусловлено диффузией ионов Fe^{2+} в водный раствор, где и инициируется гомополимеризация мономера. Эффективность передачи цепи значительно увеличивается, когда инициатор или компонент окислительно-восстановительной системы связан с целлюлозным материалом солевой связью и диффузия его в раствор мономера затруднена. В этом случае радикалы инициатора образуются непосредственно на целлюлозном материале и вероятность их взаимодействия с макромолекулами целлюлозы повышается. На этом принципе основан предложенный Бриджфордом метод синтеза привитых сополимеров, по которому препарат, целлюлозы, содержащий небольшое количество карбоксильных групп, замачивают в растворе соли двухвалентного железа (при этом Fe^{2+} сорбируется карбоксильными группами целлюлозы) и после отмычки от избытка катионов Fe^{2+} погружают в водный раствор или эмульсию мономера, содержащую перекись водорода, в количестве, недостаточном для инициирования полимеризации в отсутствие ионов Fe^{2+} . В этом случае образования гомополимера в реакционной среде не наблюдается⁵³. Эффективность привитой сополимеризации определяется природой целлюлозного материала. Количество образовавшегося внутри целлюлозного материала гомополимера при применении гидрат-целлюлозных волокон значительно ниже, чем при использовании хлопковых, и составляет всего 4—5% от прореагировавшего мономера.

Передача цепи от радикалов инициатора происходит и при использовании в качестве инициатора персульфата калия в условиях, затрудняющих диффузию инициатора в раствор мономера^{6, 54, 55}. Возможность образования макрорадикала целлюлозы в результате взаимодействия радикалов, образующихся при разложении $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с целлюлозой, подтверждается исследованиями, проведенными с низкомолекулярными спиртами. Известно, что при нагревании водных растворов, содержащих персульфат-ионы, последние распадаются по уравнению⁵⁶:



При разложении $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии спирта радикал-ионы $\text{SO}_4^{\cdot -}$ реагируют с молекулой спирта⁵⁶⁻⁵⁸:



В присутствии акцепторов свободных радикалов (мономер) вероятность реакции (8) уменьшается. Таким образом, при реакции в условиях, затрудняющих взаимодействие $\text{SO}_4^{\cdot -}$ с мономером, возможно синтезировать привитые сополимеры целлюлозы. Действительно, при замачивании целлюлозного материала в растворе персульфата калия с последующим контактом с мономером (выдерживание в парах мономера или погружение в чистый мономер) в условиях, затрудняющих диффузию $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ или $\text{SO}_4^{\cdot -}$ в фазу мономера, удается синтезировать привитые сополимеры различного состава^{54, 55}.

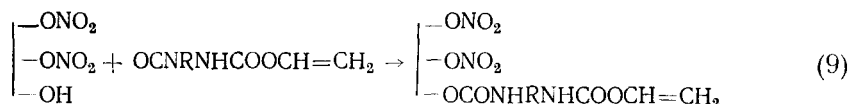
При синтезе привитых сополимеров по реакции передачи цепи от радикалов инициатора гомополимер образуется только непосредственно на целлюлозном материале. Поэтому такие методы могут рассчиты-

вать на практическую реализацию для модификации готовых изделий в тех случаях, когда присутствие гомополимера на целлюлозном материале не ухудшает эксплуатационных свойств полученных материалов. К недостаткам этих методов следует отнести трудность регулирования степени полимеризации и количества привитых цепей.

2. Синтез привитых сополимеров сополимеризацией ненасыщенных эфиров целлюлозы с виниловыми мономерами

Синтез привитых сополимеров по этому методу основан на том, что в присутствии инициаторов радикальной полимеризации раскрывается двойная связь полимера с образованием макрорадикала, инициирующего полимеризацию мономера или соединяющегося с растущим макрорадикалом мономера. Оба эти процесса приводят к образованию привитого сополимера. Наличие в системе инициатора определяет возможность одновременной гомополимеризации мономера. Таким образом, при привитой сополимеризации по этому методу во всех случаях образуется значительное количество гомополимера.

На возможность синтеза привитых сополимеров сополимеризацией ненасыщенных эфиров целлюлозы с различными виниловыми мономерами впервые указал Ушаков⁵⁹. Берлин и Макаров разработали метод получения ацетометакрилатов целлюлозы ацелированием монометакрилата целлюлозы уксусным ангидридом или этерификацией вторичного ацетата целлюлозы метакриловым ангидридом. Полученные смешанные эфиры целлюлозы под действием перекиси бензоила сополимеризуются с метилметакрилатом и этиленгликольдиметакрилатом с образованием привитых сополимеров трехмерного строения⁶⁰. При сополимеризации смешанных эфиров целлюлозы, содержащих ненасыщенные связи, со стиролом синтезированы привитые сополимеры, содержащие 6—8% полистирола⁶¹. Прививка сопровождается образованием большого количества гомополимера. Ненасыщенные группы легко вводятся в макромолекулу нитратов целлюлозы при обработке их растворов акрилуретанами:



При полимеризации акрилонитрила в растворе модифицированных нитратов целлюлозы образуются привитые сополимеры⁶².

Образование значительного количества гомополимера, невысокие выходы привитого сополимера и необходимость предварительной обработки целлюлозы для введения ненасыщенных групп, по-видимому, делает синтез привитых сополимеров по этому методу неперспективным.

3. Механохимический метод синтеза блок- и привитых сополимеров

При деструкции целлюлозы и ее производных под действием механической энергии на концах вновь образованных цепей образуются свободные макрорадикалы⁶³, способные инициировать блок-сополимеризацию находящихся в контакте с ними мономеров. Образование макрорадикала при разрыве связи с заместителем приводит к образованию привитых сополимеров. Механохимический метод является пока един-

ственным методом синтеза блок-сополимеров полисахаридов, осуществленным в лабораторных условиях.

Череза получил блок-сополимеры метилцеллюлозы с полиакрилонитрилом, этилцеллюлозы с полиметилметакрилатом, бензилцеллюлозы с полистиролом и ацетатов целлюлозы с поливинилацетатом интенсивной обработкой полимеров, пластифицированных мономером, в отсутствие кислорода воздуха⁶⁴. Им получены также блок-сополимеры при набухании ацетатов целлюлозы в акрилонитриле⁶⁴. Блок-сополимеры водорастворимых полисахаридов получают при многократном замораживании и оттаивании водных эмульсий полимера и мономера^{64, 65, 66}. Блок-сополимеры, вероятно, могут быть получены также и при совместной интенсивной механической обработке термопластичных эфиров целлюлозы с другими термопластичными полимерами (в результате соединения макрорадикалов различных полимеров). При синтезе блок-сополимеров этим методом получают сложную смесь продуктов, содержащую оба гомополимера, блок- и привитый сополимеры.

Это обстоятельство, а также трудности, связанные с регулированием состава и величины блоков, и невозможность использования этого способа для модификации готовых изделий препятствуют пока практической реализации этих методов для модификации целлюлозы и ее производных.

4. Синтез привитых сополимеров под действием облучения

а. *Синтез привитых сополимеров путем облучения частицами высокой энергии.* При облучении целлюлозы^{67, 68}, ее эфиров⁶⁹ и других полисахаридов⁷⁰ частицами высокой энергии, основным процессом является деструкция. В результате облучения целлюлозы уже при дозе ~ 100 Mr образуются полностью растворимые в воде продукты⁶⁸. Деструкция под действием облучения протекает по свободно-радикальному механизму. Образование макрорадикалов целлюлозы и ее производных под действием частиц высокой энергии может быть использовано для инициирования привитой сополимеризации. В зависимости от условий различают 4 варианта синтеза привитых сополимеров по этому методу: 1) совместное облучение полимера и мономера в отсутствие кислорода воздуха; 2) совместное облучение полимера и мономера на воздухе; 3) облучение полимера в атмосфере инертного газа с последующим взаимодействием с мономером; 4) облучение мономера в присутствии кислорода воздуха с последующим взаимодействием с мономером.

1. При совместном облучении полимера и мономера в отсутствие кислорода воздуха привитая сополимеризация иницируется макрорадикалами полимера, образовавшимися под действием частиц высокой энергии. При синтезе привитых сополимеров целлюлозы макрорадикалы могут образоваться на конце цепи (при разрыве связи между элементарными звеньями макромолекулы целлюлозы) или в середине цепи^{67-69, 71}.

При разрыве связи между элементарными звеньями должны в значительных количествах образовываться, наряду с привитыми сополимерами и, блок-сополимеры.

2. При совместном облучении полимера и мономера на воздухе привитая сополимеризация иницируется как макрорадикалами, образовавшимися при непосредственном действии радиации, так и макрорадикалами, появляющимися при распаде перекисных или гидроперекисных групп, образующихся в результате присоединения кислорода к полученным на первой стадии облучения макрорадикалам.

При синтезе привитых сополимеров совместным облучением полимера и мономера образуются значительные количества гомополимера, так как наряду с макрорадикалами полимера, образуются в результате облучения мономера и низкомолекулярные радикалы, инициирующие гомополимеризацию⁷²⁻⁸⁴. Одним из вариантов совместного облучения полимера и мономера является облучение набухшего в мономере полимера. В этом случае гомополимер образуется только на обработанном полимере, а не в реакционной среде, как это наблюдается при облучении полимера в растворе мономера⁸⁵. Одним из наиболее приемлемых вариантов синтеза привитых сополимеров совместным облучением полимера и мономера, по-видимому, является облучение полимера в присутствии паробразного мономера (сополимеризация в паровой фазе)^{86, 87}.

При синтезе привитых сополимеров совместным облучением полимера и мономера, по-видимому, образуются сильно разветвленные полимеры, так как сохраняется возможность образования способного инициировать полимеризацию макрорадикала на привитой цепи⁸⁸. Большое значение для эффективности реакции имеет набухание целлюлозного материала, так как оно увеличивает скорость диффузии мономера. Усманов с сотрудниками исследовали привитую сополимеризацию целлюлозы с акрилонитрилом. Реакцию проводили облучением целлюлозы, суспендированной в растворе акрилонитрила в воде, метаноле, бензоле и чистом акрилонитриле. Привитой сополимер получали только в условиях набухания целлюлозы (при облучении целлюлозы в бензольном растворе прививка отсутствует)⁷². Влияние степени набухания на скорость привитой сополимеризации отмечают и другие исследователи^{71, 74, 75}. Шапиро и Станнет нашли, что скорость привитой сополимеризации целлюлозы с виниловыми мономерами увеличивается при повышении содержания воды в реакционной среде⁷⁴. Левит предположил, что влияние воды не ограничивается увеличением степени набухания целлюлозного материала, а связано и с тем, что при облучении вода генерирует ОН-радикалы, отрывающие атом водорода от макромолекулы целлюлозы с образованием макрорадикала целлюлозы, что предположительно подтверждается возможностью «сшивания» водорастворимых эфиров целлюлозы и желатины в присутствии воды. При облучении высушенных полимеров эффект сшивки не наблюдается⁸⁹.

3. При облучении целлюлозы в атмосфере инертного газа образуются «долгоживущие» макрорадикалы (облученная в отсутствие кислорода воздуха целлюлоза в течение нескольких дней после облучения дает сигналы парамагнитного резонанса)⁸⁸, которые при последующем взаимодействии с мономером инициируют привитую сополимеризацию^{71, 76, 90-92}. Однако деструкция целлюлозы в этом случае протекает более интенсивно, чем при облучении в присутствии мономера-акцептора свободных радикалов⁷¹.

4. При облучении полимера на воздухе образуются перекисные или гидроперекисные группы, которые при последующем нагревании в присутствии мономера распадаются и инициируют привитую сополимеризацию^{77, 90, 91}. Таким образом, облучение полимера в присутствии кислорода воздуха можно рассматривать как один из вариантов введения гидроперекисных групп; синтез привитых сополимеров с помощью этих групп рассматривается ниже. Облучение полимера и последующее взаимодействие с мономером имеет известные преимущества в технологическом отношении перед изложенным выше вариантом, так как позволяет разделить процессы облучения и последующей прививки.

Широкое практическое применение методов синтеза привитых сопо-

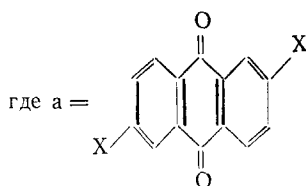
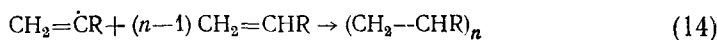
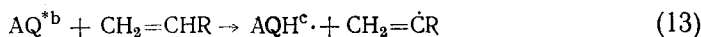
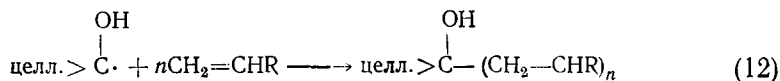
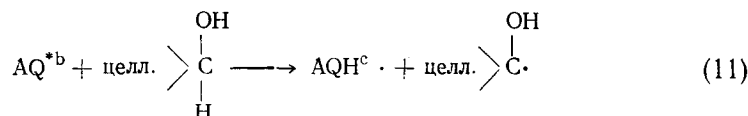
лимеров, основанных на использовании ионизирующего облучения частицами высокой энергии, затрудняется отсутствием способов, позволяющих исключить побочные процессы, обуславливающие образование гомополимера, деструкцию исходного полимера и получение сильно разветвленных привитых сополимеров, а также трудностями, связанными с обеспечением безопасности процесса.

Это затруднение в значительной мере отпадает при проведении привитой сополимеризации под действием ультрафиолетовых лучей или лучей с более длинной волной в присутствии сенсibilизаторов. Осуществление прививки по этому методу позволяет устранить значительную деструкцию полимера, что, наряду с безвредностью, является преимуществом этого способа синтеза привитых сополимеров.

б. *Синтез привитых сополимеров под действием частиц низкой энергии.* Систематическое исследование привитой сополимеризации под действием лучей видимой части спектра при применении в качестве сенсibilизатора антрахиноновых красителей проведено Гиацинтовым^{93, 94}.

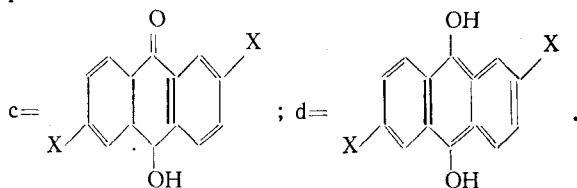
Механизм привитой сополимеризации в присутствии сенсibilизаторов состоит в том, что под действием лучей той длины волны, которую поглощает сенсibilизатор, его молекула возбуждается и в возбужденном состоянии реагирует с полимером, превращая его в макрорадикал, инициирующий привитую сополимеризацию. Взаимодействие возбужденной молекулы сенсibilизатора с мономером приводит к образованию низкомолекулярного радикала, инициирующего гомополимеризацию.

При применении в качестве сенсibilизатора антрахинонового красителя механизм процесса может быть представлен схемами:



где X — группы, обеспечивающие растворимость сенсibilизатора в воде (SO_3Na) или органических растворителях, b — молекула возбужденного

сенсibilизатора,



Такой механизм подтверждается исследованиями, проведенными на моделях с использованием низкомолекулярных спиртов⁶.

Скорость привитой сополимеризации по этому методу в присутствии кислорода воздуха выше, чем в атмосфере инертного газа, так как в присутствии кислорода наряду с приведенными выше реакциями образуются перекиси и (или) гидроперекиси, распад которых приводит к образованию макрорадикала целлюлозы⁹³.

Привитая сополимеризация по этому методу проводится в условиях значительного набухания целлюлозы (в растворе мономера в смеси диметилформамида с водой или в водном растворе мономера) при минимальных концентрациях сенсibilизатора (до 10^{-2} М). Количество прививаемого мономера пропорционально времени облучения и концентрации красителя.

Гиаинтовым по описанному методу синтезированы привитые сополимеры целлюлозы с полиакрилонитрилом, поливинилацетатом, полистиролом и полиметилметакрилатом при использовании в качестве исходного материала целлофановой пленки, бумаги и др.

При синтезе привитых сополимеров этим методом во всех случаях образуется значительное количество гомополимера [см. реакции (13)—(14)]. К недостаткам метода следует отнести, кроме того, трудность регулирования длины и количества привитых цепей.

5. Синтез привитых сополимеров путем предварительного введения групп, распадающихся с образованием макрорадикалов

Известно, что гидроперекисные (или перекисные), диазо-, азонитрильные и диазоиминные группы в определенных условиях распадаются с образованием радикалов, способных инициировать полимеризацию находящихся в контакте с ними виниловых мономеров^{95–100}. Если указанные группы химически связаны с молекулой полимера, то при их разложении образуются макрорадикалы, инициирующие привитую сополимеризацию.

Синтез привитых сополимеров целлюлозы и ее производных осуществлен только путем предварительного введения в макромолекулу целлюлозы гидроперекисных и диазо-групп.

а. Синтез привитых сополимеров целлюлозы и ее производных путем предварительного введения гидроперекисных групп. Гидроперекисные или перекисные группы могут быть введены в макромолекулу целлюлозы и ее эфиров путем обработки полимера персульфатом аммония¹⁰¹, облучения частицами высокой и низкой энергии в присутствии кислорода воздуха^{77, 99, 102}, а также при пропускании тока воздуха через раствор эфира целлюлозы, содержащий азобисизобутиронитрил¹⁰³, тока кислорода или кислорода, обогащенного озоном^{99, 100, 104, 105}. Окисление целлюлозы и ее производных с целью введения перекисных или гидроперекисных групп почти всегда сопровождается значительной деструкцией полимера^{102, 103, 105}.

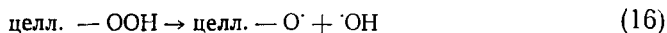
Одним из часто используемых в лабораторных исследованиях методов введения гидроперекисных групп является озонирование.

Скорость накопления перекисных и (или) гидроперекисных групп при озонировании увеличивается в присутствии воды, хотя в условиях опыта перекись водорода не образуется¹⁰⁶.

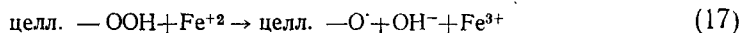
При пропускании через целлюлозный материал тока кислорода, содержащего 6% озона, за 6 часов удается ввести 1 перекисную группу на 20 элементарных звеньев. Распада введенных в целлюлозу перекисных групп при 20° не происходит даже при хранении окисленной целлюлозы в течение 3 месяцев. Заметное уменьшение содержания активного кислорода наблюдается только при 75—80°; при 100° за 2 часа происходит полный распад перекисных групп⁹⁹.

Систематическое исследование озонирования и свойств окисленных ацетатов целлюлозы проведено Радченко с сотрудниками¹⁰⁵.

При нагревании препаратов целлюлозы, содержащих гидроперекисные группы при 80—100° в присутствии мономера, происходит распад групп с образованием макрорадикала, инициирующего привитую сополимеризацию, и гидроксил-радикала, вызывающего гомополимеризацию мономера:



В присутствии металлов переменной валентности ОН-радикал восстанавливается до ОН-иона:



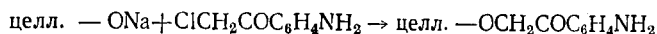
Однако в тех случаях, когда процесс протекает в гетерогенной среде (т. е. почти всегда при синтезе привитых сополимеров целлюлозы и ее эфиров) часть гидроперекисных групп распадается по схеме (16) даже в присутствии металлов переменной валентности. Это приводит к образованию значительных количеств гомополимера.

С использованием предварительного введения в полимер гидроперекисных групп и (или) перекисных групп синтезированы привитые сополимеры целлюлозы с полиакрилонитрилом, полистиролом⁹⁹, полиметилметакрилатом, поливинилацетатом и поливинилпиридином, нитратов целлюлозы с полибутилметакрилатом¹⁰², бензил- и этилцеллюлозы с полистиролом, карбоксиметилцеллюлозы с полиакрилонитрилом⁹².

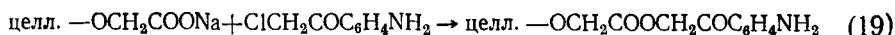
К преимуществам синтеза привитых сополимеров путем предварительного введения перекисных и (или) гидроперекисных групп следует отнести возможность синтеза привитых сополимеров практически на основе любых производных целлюлозы, легкость изменения числа привитых цепей (путем изменения содержания активного кислорода в полимере), а также сравнительную простоту оформления процесса; к недостаткам — образование наряду с привитым сополимером известных количеств гомополимера и деструкцию исходного полимера при окислении. Эти недостатки удается устранить при использовании для синтеза привитых сополимеров препаратов целлюлозы, содержащих небольшое количество диазо-групп.

б. Синтез привитых сополимеров путем предварительного введения диазо-групп. Метод предложен почти одновременно и независимо друг от друга Ричардсом¹⁰⁷ и Роговиным¹⁰⁸.

По Ричардсу, введение ароматических амино-групп осуществляется взаимодействием щелочной целлюлозы с *n*-амино- ω -хлорацетофеноном:

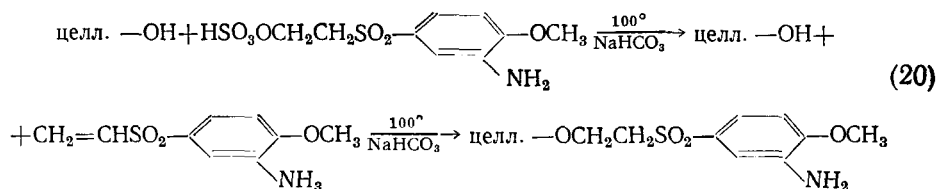


или нагреванием водного раствора натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с раствором *п*-аминохлорацетофенона в диметилформамиде:

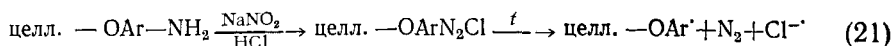


Роговин с сотрудниками предложили более простой одностадийный метод введения ароматических амино-групп в макромолекулу целлюлозы.

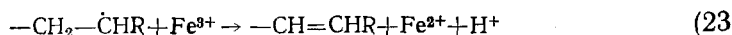
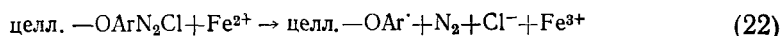
При обработке целлюлозы при 100° в слабо щелочной среде серно-кислыми эфирами β-оксиэтилсульфона происходит отщепление остатка серной кислоты (в виде сульфата), образуется винилсульфовая группа, которая «*in statu nascendi*» присоединяется к гидроксильным группам молекулы целлюлозы, образуя простой эфир целлюлозы (реакция Михаэля). Для введения в макромолекулу целлюлозы ароматических амино-групп были использованы водорастворимые сернокислые эфиры 4-β-оксиэтилсульфонил-2-аминоанизола и 4-β-оксиэтилсульфониланилина. Алкилирование целлюлозы идет по схеме:



Диазотированием макромолекулы целлюлозы вводят диазо-группы, распадающиеся при последующем нагревании с образованием макрорадикала, инициирующего привитую сополимеризацию, и низкомолекулярного радикала, диффундирующего в раствор мономера и инициирующего гомополимеризацию¹⁰⁷:



Образования гомополимера удается избежать при разложении диазо-группы в присутствии металлов переменной валентности. Роль катионов металлов переменной валентности заключается в переводе Cl[·]-радикала в Cl⁻-ион и, вероятно, в участии в реакции обрыва цепи путем взаимодействия растущего макрорадикала с окисленной формой катиона металла:



Для синтеза привитых сополимеров по этому методу достаточно получения эфира целлюлозы с γ=3—10. Количество прививаемого полимера зависит от активности образующегося радикала, степени алкилирования и природы исходного мономера¹⁰⁸. По этому методу синтезированы привитые сополимеры целлюлозы с полиакрилонитрилом, поливинилиденхлоридом, полиметилметакрилатом, полиакриловой и поливинилфосфиновой кислотами. Во всех случаях гомополимер не образуется¹⁰⁷⁻¹¹⁴.

Следует отметить, что при синтезе привитых сополимеров по этому методу всегда получают окрашенные продукты¹⁰⁸. Это, по-видимому, объясняется тем, что наряду с основной реакцией диазотирования

амино-групп и последующего образования макрорадикала протекает и реакция азосочетания, в которой участвует некоторое количество неразложившихся NH_2 -групп.

Несмотря на значительные преимущества этого метода синтеза привитых сополимеров (возможность синтеза привитых сополимеров из водных растворов или водных эмульсий полимера без образования гомополимера, легкость регулирования числа привитых цепей), необходимость предварительного введения ароматических амино-групп и связанный с этим значительный расход сравнительно дорогостоящего соединения и получение окрашенных материалов препятствуют широкому практическому использованию этого метода.

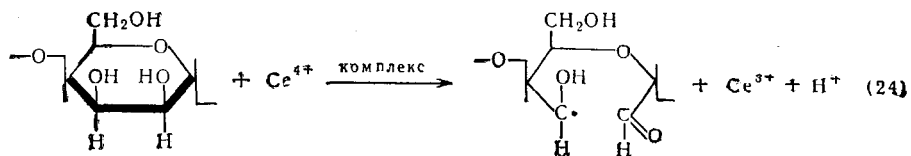
Значительно более перспективен метод синтеза привитых сополимеров целлюлозы и ее производных на окислительно-восстановительных системах, в которых целлюлоза или ее производные играют роль восстановителя.

6. Синтез привитых сополимеров на окислительно-восстановительных системах, в которых полимер играет роль восстановителя

Принцип синтеза заключается в том, что окисление полимеров, содержащих группы, обладающие восстановительными свойствами, некоторыми окислителями протекает через стадию образования макрорадикалов, способных инициировать привитую сополимеризацию находящихся в контакте с ними виниловых мономеров.

Впервые этот принцип для синтеза привитых сополимеров использовал Мино, который предложил применять в качестве окислителя соли четырехвалентного церия¹¹⁵. Систематическое исследование этого метода синтеза привитых сополимеров проводили японские исследователи^{116–127} и наша лаборатория^{128–136}. Известны также работы по исследованию окисления низкомолекулярных соединений^{137–141}, а также поливинилового спирта¹⁴² и целлюлозы¹²⁰ ионами Ce^{4+} и по полимеризации виниловых мономеров на окислительно-восстановительных системах: низкомолекулярный спирт — Ce^{4+} ^{140, 143, 144}.

Иницирование привитой сополимеризации целлюлозы по этому методу протекает по схеме:



В пользу такого механизма иницирования говорят следующие экспериментальные данные:

1. Во всех случаях при окислении низко- и высокомолекулярных спиртов и при полимеризации с помощью окислительно-восстановительных систем спирт — Ce^{4+} образуется комплекс восстановителя и окислителя, причем скорость окисления определяется скоростью диспропорционирования этого комплекса¹⁴⁰.

2. Окисление соединений, содержащих гликолевую группу, солями Ce^{4+} протекает через промежуточное образование свободных радикалов, с разрывом связи между углеродными атомами, у которых находятся гидроксильные группы^{138, 140, 142}.

3. Полимеры, синтезированные на окислительно-восстановительной системе низкомолекулярный спирт — Ce^{4+} , содержат концевую ОН-группу¹⁴⁵.

4. При применении в качестве исходного полимера высокозамещенных метиловых эфиров целлюлозы не содержащих свободных гликолевых групп, не удастся синтезировать привитые сополимеры, в то время как при использовании низкозамещенных метилцеллюлоз привитая сополимеризация протекает с большой скоростью¹³¹.

Обрыв материальной цепи по этому методу осуществляется преимущественно при взаимодействии растущего макрорадикала с катионом окислителя. Это предположение подтверждается отсутствием зависимости скорости реакции от концентрации инициатора и практическим отсутствием образования гомополимера^{115, 128, 146}. По этому методу возможно изменение числа и степени полимеризации привитых цепей без изменения общего количества привитого компонента¹³³.

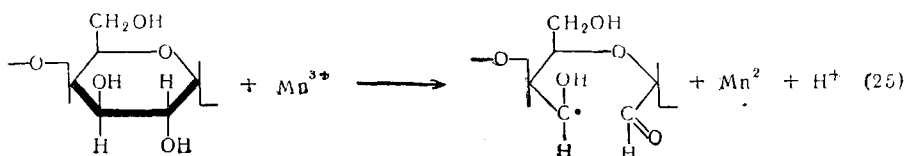
Следует отметить, что применение для синтеза привитых сополимеров солей четырехвалентного церия может обуславливать полимеризацию мономера и в отсутствие восстановителя. Однако полимеризация мономера начинается после определенного индукционного периода, в то время как окисление полимера и, следовательно, иницирование привитой сополимеризации протекают без индукционного периода. Таким образом, проводя синтез в течение времени, меньшего величины индукционного периода, удастся получить привитые сополимеры практически без образования гомополимера. Синтез привитых сополимеров при использовании солей Ce^{4+} проводят в водных растворах или водных эмульсиях мономера с использованием минимальных количеств окислителя^{128, 129}. Этим методом уже осуществлен синтез сополимеров целлюлозы с полиакрилонитрилом^{120, 121, 128, 132, 147, 148}, полиметилметакрилатом^{117, 119, 133}, поливинилацетатом¹¹⁸, полибутилакрилатом¹³⁶, полистиролом¹²², полиакриламидом^{116, 148}, полиглицидилметакрилатом^{123, 145}, полиметилакрилатом^{121, 148}, нитратов и ацетатов целлюлозы с полиметилакрилатом^{130, 134}.

Появление статьи Мино и Кайзермана вызвало стремление найти другие окислительно-восстановительные системы, не связанные с применением дефицитных и дорогих солей церия.

Японские исследователи предложили для синтеза привитых сополимеров поливинилового спирта, крахмала и блок-сополимеров, содержащего концевые гидроксильные группы полиэтиленгликоля применять перманганат калия и соли трехвалентного кобальта¹²⁷, а для синтеза привитых сополимеров целлюлозы — периодат натрия¹⁴⁹ или соли трехвалентного кобальта¹²⁷. Привитая сополимеризация при использовании указанных окислителей сопровождается образованием значительных количеств гомополимера, вследствие окисления мономеров с образованием низкомолекулярных радикалов.

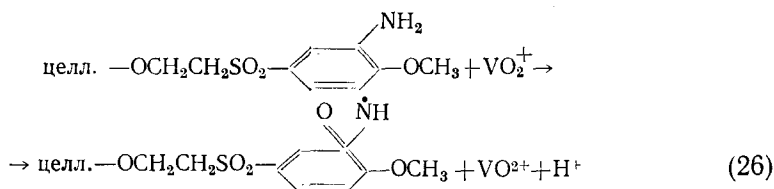
Роговин и Лившиц предложили для синтеза привитых сополимеров целлюлозы применять пирофосфат трехвалентного марганца¹⁵⁰, а для модифицированных препаратов целлюлозы, содержащих небольшое количество ароматических amino- или альдегидных групп, — соединения пентавалентного ванадия^{151–154}.

При применении пирофосфата Mn^{3+} иницирование привитой сополимеризации, так же как и при использовании солей Ce^{4+} , осуществляется путем свободнорадикального окисления гликолевой группы макромолекулы целлюлозы¹⁵⁴, а обрыв цепи при взаимодействии растущего макрорадикала — с катионом окислителя.

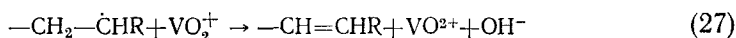


Использование в качестве окислителя пирофосфата Mn^{3+} , так же как и солей Ce^{4+} , позволяет синтезировать привитые сополимеры без образования гомополимера, а также без применения органических растворителей и легко изменять число и степень полимеризации привитых цепей изменением концентрации окислителя. Дополнительным преимуществом синтеза привитых сополимеров с применением пирофосфата Mn^{3+} является большая доступность окислителя.

При синтезе привитого сополимера на основе модифицированных препаратов целлюлозы, содержащих ароматические амино-группы (эфир целлюлозы и 4-β-оксиэтилсульфонил-2-аминоанизола) с использованием в качестве окислителя соединений V^{5+} , иницирование привитой сополимеризации осуществляется по схеме:



а обрыв цепи, вероятно, по уравнению:



При синтезе привитых сополимеров модифицированных препаратов целлюлозы, содержащих ароматические амино- или альдегидные группы, с применением в качестве окислителя соединений V^{5+} , в отличие от методов, связанных с использованием Ce^{4+} и Mn^{3+} , образования гомополимера при правильно выбранных условиях не происходит при сколько угодно длительном контакте окислителя с мономером. Это обстоятельство наряду с доступностью окислителя является существенным преимуществом этого метода, так как позволяет проводить процесс по непрерывной схеме при использовании водных растворов или эмульсий мономера. К недостаткам метода следует отнести необходимость предварительного введения в целлюлозные материалы небольшого количества амино- или альдегидных групп. Метод применим не только к целлюлозе, но и к любым другим полимерам, содержащим указанные группы.

Рассмотрение различных методов синтеза привитых сополимеров целлюлозы и ее производных позволяет сделать вывод, что наиболее перспективны: 1) синтезы привитых сополимеров на окислительно-восстановительных системах, в которых полимер играет роль восстановителя, и 2) в ряде случаев метод переноса цепи от радикалов инициатора.

Несмотря на то, что по синтезу привитых сополимеров целлюлозы и ее производных проведено значительное количество исследований, до настоящего времени не решен ряд основных вопросов, относящихся к

характеристике и свойствам привитых сополимеров. Все еще не проведены систематические исследования по выяснению влияния условий привитой сополимеризации на длину и число привитых цепей и, особенно, на количество целлюлозы, входящей в состав привитого сополимера. В большинстве опубликованных работ определяется количество образующегося гомополимера синтетического высокомолекулярного соединения, но не учитывается, что в результате привитой сополимеризации не все макромолекулы целлюлозы входят в состав привитого сополимера. Несомненно, что на свойства образующихся в результате прививки продуктов количество гомополимера целлюлозы оказывает существенное влияние. Кроме того, не исследовано влияние коэффициента полимеризации и числа привитых цепей на свойства привитых сополимеров целлюлозы и ее производных. Исключение составляет лишь работа¹³³. Проведение реакции в гетерогенной среде, что почти всегда имеет место при прививке к целлюлозе и ее производным, приводит к получению привитых сополимеров, содержащих небольшое число высокомолекулярных (КП до 30 000) привитых цепей, поэтому иногда по основным свойствам привитые сополимеры не отличаются от механической смеси гомополимеров. Разработка методов, позволяющих получать привитые сополимеры с большим числом сравнительно коротких привитых цепей, является актуальной задачей. Исследование этих вопросов в последнее время проводится в нашей лаборатории.

* * *

За время пребывания статьи в портфеле редакции было опубликовано несколько работ по синтезу привитых сополимеров целлюлозы радиационным методом¹⁵⁵⁻¹⁶⁴, с использованием солей церия¹⁶⁵⁻¹⁷¹, путем переноса цепи от радикалов инициатора¹⁷²⁻¹⁷⁴ и по реакции ионной полимеризации^{175, 176}. Ряд работ посвящен исследованию свойств привитых сополимеров целлюлозы и ее производных^{168, 173, 174, 176-179}.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Immergut, H. Mark, *Makromolek. Chem.*, **18/19**, 322 (1956).
2. W. I. Burlant, A. S. Hoffman, *Block and Graft Copolymers*, Reinhold, N. Y., 1960.
3. S. H. Pinner, W. Wycherly, *Plastics*, **22**, 456 (1957).
4. Z. A. Rogovin, *J. Polymer Sci.*, **48**, 443 (1960).
5. E. Schwab, V. Stannett, J. J. Hermans, *Tappi*, **44**, 251 (1961).
6. J. J. Hermans, *Pure Appl. Chem.*, **5**, 147 (1962).
7. Я. Л. Раскин, Р. М. Лившиц, *Лакокрасочные материалы и их применение*, **1960**, **5**, 33.
8. K. Schurz, *Papier*, **16**, 525 (1962).
9. X. У. Усманов, *Хим. наука и пром.*, **6**, 706 (1959).
10. З. А. Роговин, *Там же*, **6**, 690 (1959).
11. З. А. Роговин, *Усп. химии*, **28**, 853 (1959).
12. А. Н. Праведников, Ю. С. Липатов, *Методы синтеза и свойства блок-и привитых сополимеров*, М., АН СССР, 1958.
13. З. А. Роговин, *Ж. ВХО им. Менделеева*, **1962**, **2**, 154.
14. А. А. Берлин, *Усп. химии*, **29**, 1189 (1960).
15. S. H. Pinner, *Brit. Plastics*, **1962**, **19**, 518.
16. G. Odiane, W. H. Chaudler, *Advances Nucl. Sci. and Technol.* **I**, N. Y.—London, Acad. Press, 1962, 85.
17. Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, *Высокомол. соед.*, **1**, 1625 (1959).
18. Сунь Тун, *Кандидатская диссертация*, М., МТИ, 1961.
19. F. Michel, J. Evers, *Makromolek. Chem.*, **3**, 200 (1949).
20. Ю. Г. Кражев, А. И. Поляков, З. А. Роговин, *Сб. Целлюлоза и ее производные*, М., АН СССР, 1963, стр. 48.

21. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Высокомол. соед. **2**, 1188 (1960).
22. С. Н. Ушакова, ЖПХ, **27**, 71 (1954).
23. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, М., ГХТИ, 1953.
24. S. Schroeder, F. Condo, Text. Res. J., **27**, 135 (1957).
25. П. П. Шорыгин, Ю. А. Рымашевская, Искусств. волокно, **1932**, 4, 62.
26. G. L. Drake, W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Text. Res. J., **23**, 639 (1953).
27. Chem. Eng. News, 17 April, 39 (1961).
28. L. Soffer, E. Carpenter, Text. Res. J., **24**, 847 (1954).
29. H. Fink, K. Stahn, Франц. пат. 793179 (1936).
30. T. S. Gardner, J. Polymer Sci., **1**, 289 (1946).
31. R. Reinhardt, J. Reed, G. Daul, Text. Res. J., **26**, 1 (1956).
32. G. Daul, R. Reinhardt, J. Reed, Там же, **25**, 330 (1955).
33. N. Gocal, J. K. Shelly, J. Soc. Dyers and Colorists, **75**, 486 (1960).
34. E. Natt, J. Grant, Text. Res. J., **27**, 673 (1956).
35. З. А. Роговин, У Жун Жуй, Высокомол. соед., **11**, 1630 (1959).
36. G. Rausing, S. Sinner, Tappi, **45**, 203 A (1962).
37. J. Furukawa, J. Salgusa, Makromolek. Chem., **38**, 244 (1960).
38. Англ. пат. 715194 (1954), приведено в⁶.
39. Пат. СССР № 135641.
40. Е. А. Курильчиков, М. П. Пенькова, А. В. Видишева, Хим. волокна, **1960**, 4, 15.
41. Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомол. соед., **3**, 1847 (1961).
42. D. K. Ray Chaundhuri, J. J. Hermans, J. Polymer Sci., **49**, 159 (1960).
43. D. K. Ray Chaundhuri, J. J. Hermans, Там же, **51**, 373 (1961).
44. M. S. Gluckman, M. J. Kampf, J. L. O'Brien, T. G. Fox, R. K. Graham, J. Polymer Sci., **37**, 411 (1959).
45. T. G. Fox, M. S. Gluckman, F. Gornick, R. K. Graham, S. Gratch, Там же, **37**, 397 (1959).
46. K. P. Shen, F. R. Eirich, Там же, **51**, 81 (1961).
47. G. N. Richards, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 539 (1961).
48. Совуэ Хироси, Цубосима Кадзухико, Итамуро Акира, Annual. Rept. Eng. Res. Inst. Fac. Eng. Univ. Tokyo, **2**, 31 (1962); РЖХим., **1963**, 5Т359.
49. G. Landells, C. S. Whewell, J. Soc. Dyers Colorists, **67**, 338 (1951).
50. G. Landells, C. S. Whewell, Там же, **71**, 171 (1955).
51. B. K. Lohani, L. Valentine, C. S. Whewell, J. Text. Inst., **49**, T265 (1958).
52. N. K. Boardman, M. Lipson, J. Soc. Dyers Colorists, **69**, 335 (1953).
53. Д. Бриджфорд, Химия и технол. полим., **1962**, 9, 61.
54. C. H. Haydell, J. J. Lanssen, L. F. Seal, H. L. Vix, E. A. Gastrox, Text. Res. J., **27**, 975 (1957).
55. S. M. Saukalia, D. K. Ray Chaundhuri, J. J. Hermans, Canad. J. Chem., **1962**, 2249.
56. L. M. Kolthoff, I. K. Miller, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4419 (1952).
57. C. Marie, L. J. Bunel, Bull. Soc. Chim. France, **29**, 930 (1903).
58. L. M. Kolthoff, E. F. Mechan, E. M. Carr, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1439 (1953).
59. С. Н. Ушаков, Труды I и II конф. по высокомолек. соед., АН СССР, 1945, 35.
60. А. А. Берлин, Т. А. Макарова, ЖОХ, **21**, 1267 (1951).
61. G. Faraoni, G. Parsacco, C. Gogrossi, J. Appl. Polymer. Sci., **5**, 16 (1961).
62. А. А. Благонравова, И. А. Пронина, И. И. Бондаревская, Лакокрасочные материалы и их применение, **1962**, 2, 4.
63. H. Staudinger, Ber., **63**, 926 (1930).
64. R. J. Ceresa, Polymer, **2**, 217 (1961).
65. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, ДАН, **110**, 585 (1956).
66. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Тезисы докл. на IX Всес. конф. по высокомолек. соед., 1956.
67. L. F. Saeman, M. A. Millett, E. J. Lawton, Ind. Eng. Chem., **44**, 2848 (1952).
68. А. Шапиро, Химия и технол. полим., **1958**, 2, 3.
69. A. Shapiro, J. Chim. Phys., **53**, 295 (1956).
70. F. P. Price, W. D. Bellamy, E. J. Lawton, J. Phys. Chem., **58**, 821 (1954).
71. V. Kabayashi, J. Polymer Sci., **51**, 359 (1961).
72. Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, И. О. Азизов, Высокомолек. соед., **1**, 1570 (1959).
73. H. U. Usmanov, B. I. Ayhodgaev, I. O. Asisov, J. Polymer Sci., **53**, 87 (1961).
74. A. Shapiro, V. Stannett, Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes, **8**, 164 (1960).
75. J. S. Arthur, B. J. Demit, W. F. McSherry, L. F. Lurgans, Text. Res. J., **30**, 759 (1959).

76. R. A. Mock, V. N. Vauderkooy, J. Polymer. Sci., **56**, 69 (1962).
77. Matsudo Tatsuo, Hayakawa Kiyoshi, Kawase Kaoru, 4th Japan conf. Radio-isotopes (I. R. I. A.), 1961.
78. A. J. Restaino, Effect of Radiation on Materials, N. U. Reinhold, 1958, 287.
79. И. А. Арифов, Г. А. Клейн, А. Н. Филиппов, Ю. Ю. Амирова, Г. А. Айходжаева, Г. С. Окунь, Л. Х. Осипова, Изв. АН УзССР, серия физ.-мат. наук, **1960**, **4**, 56.
80. W. H. Rapson, R. Huang, E. H. Imergut, Angew. Chem., **73**, 123 (1961).
81. Сакурада, Окада, Хатакаяма, Кимура, Химия и технол. полим., **1963**, **12**, 67.
82. Окамура Сэйдзо, Кабаяси Йосио, Япон. пат. 13947, РЖХим., **1963**, 10Т5423.
83. Станнетт, Велонс, Ясуда, Химия и технол. полим., **1963**, **12**, 58.
84. E. S. Putnam, J. Polymer. Sci., **55**, 377 (1963).
85. I. C. Arthur, R. J. Demiut, W. F. McSherry, J. F. Jurgans, Text. Res. J., **29**, 759 (1959).
86. A. A. Armstrong, H. A. Rutheford, Text. Res. J., **33**, 4, 264 (1963).
87. H. A. Rutheford, A. A. Armstrong, L. H. Kiser, R. W. Kuby, Там же, **33**, 546 (1960).
88. А. Шапиро, Химия и технол. полим., **1958**, **3**, 3.
89. F. C. Leewitt, J. Polymer Sci., **51**, 349 (1961).
90. R. J. Abraham, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., **54**, 1291 (1958).
91. K. P. Shen, E. R. Eirich, J. Polymer Sci., **53**, 81 (1961).
92. Cr. Simionescu, D. Feldman, C. Vasiliu, Simposium Chimia ai tehnologia Cellulosei, Iassi, 1961.
93. N. Geacintov, V. Stannett, E. W. Abrahamson, J. J. Hermans, J. Appl. Polymer Sci., **3**, 54 (1960).
94. N. Geacintov, V. Stannett, E. W. Abrahamson, Makromolek. Chem., **36**, 52 (1959).
95. L. Valentine, B. Chapman, Intern. Symposion Makromolek. Chim. Supplem., Ricerca Sci., **25**, 276 (1955).
96. W. Hahn, A. Fisher, Makromolek. Chem., **21**, 77 (1956).
97. T. Otsu, J. Polymer Sci., **26**, 236 (1957).
98. B. Vollmert, H. Bolte, Makromolek. Chem., **36**, 17 (1959).
99. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомол. соед., **1**, 149 (1959).
100. Я. Л. Раскин, Р. М. Лившиц, А. А. Берлин. Лакоокрасочные материалы и их применение, **1960**, **4**, 8.
101. O. Ditz, Chem. Ztschr., **31**, 833 (1907).
102. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Е. Н. Матвеева, М. К. Александрович, ЖОХ, **28**, 3202 (1958).
103. E. Gleason, V. Stannett, J. Polymer Sci., **44**, 183 (1960).
104. C. Doree, J. Chem. Soc., **1913**, 1347.
105. Г. О. Радченко, Л. С. Слеткина, Г. И. Ларина, Сб. Целлюлоза и ее производные, М., АН СССР, **1963**, стр. 25.
106. В. А. Каргин, П. В. Козлов, А. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомол. соед., **1**, 114 (1959).
107. G. N. Richards, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 533 (1961).
108. З. А. Роговин, Сунь Тун, А. Д. Вирник, Н. М. Хвостенко, Высокомол. соед., **4**, 571 (1962).
109. А. Г. Исправникова, Л. С. Слеткина, З. А. Роговин, Там же, **4**, 12, 1790 (1962).
110. Сунь Тун, Ли Жуй, З. А. Роговин, Там же, **5**, 18 (1963).
111. У Мэй Янь, З. А. Роговин, Там же, **5**, 706 (1963).
112. Ю. С. Козлова, А. А. Погадаева, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, М., АН СССР, **1963**, стр. 3.
113. Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, В. В. Черная, Там же, стр. 94.
114. А. А. Гулина, Р. Марунов, Р. Г. Жбанков, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомол. соед., **6**, 1997 (1964).
115. G. Mino, S. Kaiserman, J. Polymer Sci., **31**, 242 (1958).
116. H. Katogawa, V. Sekiya, Text. Res. J., **31**, 585 (1961).
117. Идэ Фумио, Ю. Такаяма, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **64**, 213 (1961).
118. Идэ Фумио, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **64**, 925 (1961); РЖХим., **1962**, 3Р80.
119. Идэ Фумио, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **64**, 1489 (1961); РЖХим., **1962**, 8Р19.
120. Тэрасаки Ивао, Мацуки Мацуо, J. Soc. Text. Cellulose Ind. Japan, **18**, 147 (1962); РЖХим., **1962**, 19П647.
121. Идэ Фумио, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **65**, 82 (1962); РЖХим., **1962**, 23Р69.

122. Идэ Фумио, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **65**, 88, (1962); РЖХим., **1962**, 23Р68.
123. Куросаки Хисаити, Изакуро Есно, Химия и технол. полим. **1963**, 1, 65.
124. S. Kimura, M. Imoto, Makromolek. Chem., **42**, 140 (1960).
125. Идэ Фумио, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **64**, 1676 (1962); РЖХим., **1962**, 7Р65.
126. M. Negishi, V. Nakamura, R. Kitamura, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 563 (1961).
127. Мазда Хидэити, Уралма Сигэси, Химия и технол. полим. **1963**, 1, 113.
128. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, М., АН СССР, 1963, стр. 12.
129. А. А. Мовсум-заде, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, А. А. Конкин, Там же, стр. 186.
130. Р. М. Асимова, В. Н. Егорова, П. В. Козлов, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Там же, стр. 100.
131. Р. М. Лившиц, В. П. Алачев, М. В. Прокофьева, З. А. Роговин, Высокомол. соед., **6**, 655 (1964).
132. Р. М. Лившиц, Е. Г. Токарь, И. А. Домитеева, З. А. Роговин, Изв. ВУЗов, серия Технология текстильной пром., **1963**, 4, 95.
133. А. А. Мовсум-заде, Р. М. Лившиц, Е. Н. Горяинова, З. А. Роговин, А. А. Конкин, Высокомол. соед., **6**, 1340 (1964).
134. П. В. Козлов, Н. А. Ивенкова, А. Т. Фролова, Р. М. Лившиц, А. А. Мовсум-заде, А. А. Конкин, Высокомол. соед., **6**, 1965 (1964).
135. Л. С. Гольбрайх, Ю. Г. Кряжев, Р. М. Лившиц, Химия и технол. производных целлюлозы, Верхне-Волжское изд., 1964, 241.
136. Р. М. Лившиц, В. В. Черная, З. А. Роговин, Изв. ВУЗов, серия Технология текстильной пром., **1964**, 2, 96.
137. F. R. Duke, R. F. Bremer, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5179 (1951).
138. F. R. Duke, A. A. Forist, Там же, **71**, 2790 (1949).
139. G. Hargreaves, L. H. Sutcliffe, Trans. Faraday Soc., **51**, 105 (1955).
140. G. Mino, S. Kaiserman, F. Rasmussen, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1494 (1959).
141. M. Ardon, J. Chem. Soc., **1957**, 1811.
142. G. Mino, S. Kaiserman, F. Rasmussen, J. Polymer Sci., **39**, 523 (1959).
143. J. Lalitha, M. Santappa, Res. J. Hindi Sci. Acad., **1961**, 4, 139; РЖХим., **1963**, 1С29.
144. G. M. Gusman, Ann. Reab. Soc. esp. fis. y quim., **2**, 189 (1962); РЖХим., **1963**, 1С30.
145. Ивакура, Куросаки, Накабаяши, Химия и технол. полим., **1964**, 1, 123.
146. G. Mino, S. Kaiserman, F. Rasmussen, J. Polymer Sci., **38**, 393 (1959).
147. J. H. Daniel, S. T. Moore, N. R. Sergo, Tappi, **45**, 53 (1962).
148. S. Kaiserman, G. Mino, L. F. Meinhold, Text. Res. J., **32**, 2, 136 (1962).
149. Takao Toda, J. Polymer Sci., **58**, 414 (1962).
150. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Хим. волокна, **1963**, 12, 45.
151. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомол. соед., **4**, 854 (1962).
152. Р. М. Лившиц, З. А. Предводителев, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, М., АН СССР, 1963, стр. 60.
153. Р. М. Лившиц, Р. Марупов, Р. Г. Жбанков, З. А. Роговин, Там же, стр. 65.
154. Р. М. Лившиц, М. Левитес, З. А. Роговин, Высокомол. соед. **6**, 1624 (1964).
155. Sumitomo Hiroshi, Takamuci Sacko, Hatihama Iosicadzu, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **1963**, 269.
156. V. Stannett, J. D. Wellons, H. Uasuda, J. Polymer Sci., part C, **1964**, 551.
157. Hashihama Voshikazu, Simitomo Hiroshi, Technol. Repts Osaka Univ., **1962**, 12, 451, РЖХим., **1964**, 11С121.
158. K. H. Usmanov, U. Azizov, J. Polymer Sci., part C, **1964**, 579.
159. K. E. Kesting, V. Stannett, Makromol. Chem., **65**, 248 (1963).
160. J. Sakurada, T. Okada, S. Hatakeyama, J. Polymer Sci., part C, **1964**, 1233.
161. I. Suzuki, S. Ogawa, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 2067 (1963).
162. J. Arthur, D. J. Daigle, Text. Res. J., **34**, 653 (1964).
163. H. A. Krässig, Tappi, **46**, 654 (1963).
164. W. H. Rapson, E. Kvasnicka, Там же, **46**, 662 (1963).
165. Iwai Sakyia, Kakurai Tosio, Noguti Taciaia, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, **19**, 547 (1963); РЖХим., **1964**, 2С136.
166. N. Bergem, F. Ellefsen, K. Kringstad, P. Kroken, Norsk. Skogind, РЖХим., **1964**, 8С336.

167. Narita Hiroshi, Utino Norito, Matida Saishi, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, **19**, 225 (1963).
168. U. Iwakura, T. Kurosaki, K. Uno, U. Imai, J. Polymer Sci., part C, **1964**, 673.
169. F. K. Guthrie, Tappi, **46**, 656 (1963).
170. Sirakasi Kai, Isikawa Kindzo, Miasaka Kaidzo, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, **19**, 177 (1963), РЖХим., **1964**, 15C28.
171. G. N. Richards, F. F. White, J. Polymer Sci., part C, **1964**, 1251.
172. D. J. Bridjeford, Tappi, **46**, 673 (1963).
173. A. V. Kulkarni, A. G. Chitale, B. K. Vaidia, P. C. Mehta, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1891 (1963).
174. G. N. Richards, E. F. White, Text. Res. J., **34**, 810 (1964).
175. S. A. Sunner, Швейц. пат. 180155, РЖХим., **1964**, 7C216.
176. R. F. Schwenker, E. Pacsu, Tappi, **46**, 665 (1963).
177. F. L. Saunders, R. S. Sovish, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 357 (1963).
178. A. J. Kulkarni, P. C. Mehta, J. Polymer Sci., part A, **1963**, 509.
179. К. X. Разиков, X. У. Усманов, У. А. Азизов, Высокомол. соедин. **6**, 1959 (1964).

Московский текстильный
институт
