

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ
ПОЛИСАХАРИДОВ**

**XVII. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ПОЛИМЕТИЛВИНИЛПИРИДИНА¹**

Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин

Среди различных типов привитых сополимеров карбоцепных полимеров и целлюлозы существенный научный и технический интерес представляет привитый сополимер метилвинилпиридина (МВП) и целлюлозы. Научный интерес синтеза такого привитого сополимера заключается в возможности получения путем прививки полимерного электролита на основе целлюлозы. Присоединение к макромолекуле целлюлозы большего или меньшего количества метилвинилпиридина, обладающего анионообменными свойствами, создает возможность получения целлюлозных тканей или волокон, обладающих анионообменными и другими технически ценными свойствами.

Благодаря разработке новых методов синтеза метилвинилпиридина, исходя из паральдегида и аммиака, этот мономер является в настоящее время вполне доступным и получает широкое практическое применение в различных отраслях технологии полимерных материалов, в частности при производстве новых типов синтетических каучуков.

Исходя из указанных соображений, мы считали целесообразным при разработке общей проблемы модификации свойств целлюлозных материалов синтезировать привитый сополимер целлюлозы и 2-метил-5-винилпиридина и исследовать свойства этого материала. Полученные результаты вкратце излагаются в данной статье.

Для синтеза привитого сополимера винильного мономера и целлюлозы, осуществляемого по реакции радикальной цепной полимеризации, могут быть использованы различные методы, применяемые в настоящее время для синтеза привитых карбоцепных полимеров (оzoneирование, радиация, фото-химическое инициирование и т. д.). Нами использовалась для этой цели реакция передачи растущей материальной цепи к молекуле целлюлозы при проведении реакции полимеризации МВП с использованием перекиси как инициатора в присутствии целлюлозы. Существенный недостаток этого метода синтеза привитого сополимера, так же как и большинства описанных выше методов, заключается в образовании, наряду с привитым сополимером, большего или меньшего количества гомополимера, что значительно усложняет возможность практического использования этого метода. Полимеризация МВП в присутствии перекисных инициаторов и соответственно получение привитого сополимера целлюлозы с поли-МВП может быть проведена: а) в блоке; б) в растворе МВП в органических растворителях, в которых растворим как мономер, так и образующийся гомополимер, или в растворе соли МВП в воде; в) в водном рас-

¹ 101-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных»

творе МВП, в котором нерастворим образующийся гомополимер. Нами была исследована возможность получения привитого сополимера по всем указанным вариантам.

В качестве исходного мономера для образования привитого сополимера могут быть использованы: а) МВП; б) соли МВП с минеральными и ор-

Таблица 1

Влияние характера применяемого растворителя на состав привитого сополимера целлюлозы и метилвинилпиридин

(60°, концентрация инициатора 1 вес. % от мономера, время—10 час.)

Среда при полимеризации	Концен-трация МВП в растворе	Инициатор	Содержание азота в привитом сополимере, вес. %	Содержание поли-МВП в сополимере, вес. %
Полимеризация в блоке ¹	92,4	Перекись бензоила	0,15	1,28
Метанол	45	То же	0,84	7,16
Метанол—вода (2 : 3)	45	» »	1,30	11,1
Метанол—вода (2 : 3)	45	Персульфат аммо-ния	1,88	16,0
Диметилформамид—вода (2 : 3)	45	То же	1,97	16,7
Водный раствор хлоргидрата МВП	60	» »	0,96	8,18
Водный раствор соли МВП и уксусной кислоты	60	» »	0,89	7,59
Водный раствор четвертичной соли МВП	40	» »	0,82	6,98

¹ Температура полимеризации 100°

ганическими кислотами, растворимыми в воде; в) четвертичные соли МВП, в частности соль, получаемая алкилированием МВП раствором диметилсульфата в ацетоне.

В качестве исходного материала для прививки в большинстве опытов применяли хлопчатобумажную ткань. Если в качестве исходного материала применять предварительно мерсеризованную ткань, то в одних и тех же условиях обработки количество привитого сополимера соответственно увеличивается. Отмывку гомополимера от привитого сополимера проводили метанолом и затем уксусной кислотой (если в качестве гомополимера образуется поли-МВП) или подкисленной водой, если образуются растворимые в воде полимеры солей МВП. 2-Метил-5-винилпиридин (МВП), применяющийся нами для исследования, был получен из Института мономеров для синтетического каучука ¹. Мономер содержал примесь 7,6% метилэтилпиридина, который с большим трудом отделяется от МВП при перегонке.

Как показали проведенные опыты, условия полимеризации МВП, в частности характер среды, существенно влияют на степень прививки и состав образующегося привитого сополимера. Некоторые данные, иллюстрирующие это положение, приведены в табл. 1.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, при проведении процесса прививки в блоке (обработка чистым МВП) степень прививки очень невелика. Это объясняется тем, что в этих условиях образуется преимущественно гомополимер, вязкость системы резко повышается и, соответственно,

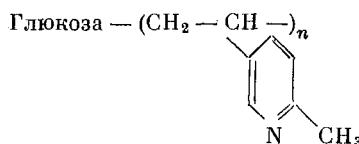
¹ За получение исходного мономера выражаем благодарность М. Ф. Фарберову и А. Н. Кутьину.

значительно затрудняется взаимодействие растущей цепи с целлюлозой. При проведении реакции в растворе мономера количество привитого полимера в одних и тех же условиях проведения реакции повышается в несколько раз.

Интересно отметить, что прививка свободного МВП осуществляется в большей степени, чем при использовании в качестве исходных мономеров хлоридов, ацетатов или четвертичных солей МВП.

Образование привитого сополимера при проведении полимеризации МВП в присутствии целлюлозы доказывается общими методами, используемыми при исследовании привитых сополимеров. Привитый сополимер не растворяется в растворителях, в которых растворяется целлюлоза или поли-МВП. Повторная дополнительная обработка привитых сополимеров реагентами, в которых набухает целлюлоза и растворяется поли-МВП (пиридин, уксусная кислота), не изменяет содержания азота в привитом сополимере и не уменьшает веса материала после этой обработки. Кроме того, для непосредственного доказательства наличия химического взаимодействия целлюлозы и поли-МВП был проведен полный гидролиз целлюлозы в привитом сополимере. С этой целью привитый сополимер обрабатывали 80%-ным раствором H_2SO_4 в течение 6 час. при 20°. Затем полученный раствор разбавляли водой до понижения концентрации серной кислоты в растворе до 5% и кипятили этот раствор с обратным холодильником в течение 5 час.

Раствор после гидролиза нейтрализовали щелочью. Выпавший из осадка поли-МВП должен при наличии химического взаимодействия его с целлюлозой содержать на конце молекулы остаток глюкозы. Этот препарат, имеющий строение:



после отмычки водой продуктов гидролиза целлюлозы высушивали и подвергали ацетилированию с целью определения количественного содержания в нем гидроксильных групп. Ацетилирование проводили уксусным ангидридом в течение 3 час. при кипячении в колбе с обратным холодильником.

После ацетилирования полиметилвинилипиримидин, содержащий на конце молекулы глюкозный остаток, имел ацетильное число 0,88, что соответствует среднему значению коэффициента полимеризации поли-МВП в боковой цепи 286.

Для увеличения количества прививаемого мономера необходимо изменить соотношение между скоростями реакции образования гомополимера и привитого сополимера. Как было установлено, снижение общей скорости реакции полимеризации понижением температуры или уменьшением концентрации инициатора изменяют соотношение между скоростями двух параллельно протекающих реакций и, соответственно, увеличивается количество привитого сополимера. Так, например, при снижении температуры полимеризации МВП в смеси метанол-вода (1 : 1) с 60° до 20° и соответствующем увеличении времени полимеризации с 11 до 42 час. содержание МВП в привитом сополимере повышается в 2 раза — с 9,4 до 18,6%.

При снижении концентрации инициатора с 1 до 0,5% и сохранении всех остальных условий проведения процесса без изменения содержание МВП в привитом сополимере повышается с 9,4 до 17,5%.

Необходимо отметить, что при применении в качестве исходных мономеров смеси МВП и его четвертичной соли (в соотношении 1 : 1) количество

привитого сополимера увеличивается по сравнению с количеством сополимера, образующегося при применении для сополимеризации каждого из этих мономеров (табл. 2).

Таблица 2

Влияние характера исходного мономера на количество образующегося привитого сополимера

(60°, концентрация инициатора 1 вес.% от мономера, концентрация мономера в растворе 40%)

Среда	Мономер	Содержание азота в привитом сополимере, вес. %	Содержание поли-МВП в привитом сополимере, вес. %
Вода	Четвертичная соль МВП	0,82	7,0
То же	То же + МВП (1 : 1)	1,96	16,7
Метанол	МВП	1,21	10,0
То же	Четвертичная соль МВП	0,70	5,9
» »	То же + МВП (1 : 1)	1,53	13,0

Из приведенных выше данных видно, что наиболее целесообразно проводить синтез привитого сополимера, используя водный раствор МВП. Однако ограниченная растворимость МВП в воде (при 25° в воде растворяется около 1% МВП) препятствует использованию этого метода, так как постепенный расход МВП на реакцию образования привитого сополимера и гомополимеризацию обусловливает постепенное понижение концентрации мономера в растворе и соответствующее замедление процесса. Для устранения этого недостатка мы проводили прививку мономера из водного раствора (инициатор — персульфат аммония) в присутствии избытка МВП, не смешивающегося с водой и образующего вторую фазу в системе растворитель — мономер. По мере расходования мономера из водного раствора и понижения его концентрации в растворе из неводной фазы мономера в водный раствор переходит дополнительное количество мономера с образованием насыщенного водного раствора МВП.

Таким образом, нам удалось осуществить процесс привитой сополимеризации в водном растворе МВП при постоянной концентрации мономера в растворе, что, естественно, облегчало получение воспроизводимых результатов.

Таблица 3

Влияние весового отношения водного раствора МВП к неводной фазе МВП на состав получаемого привитого сополимера

(Концентрация персульфата 1 вес.% от мономера, 20°, модуль ванны 20, время 24 часа)

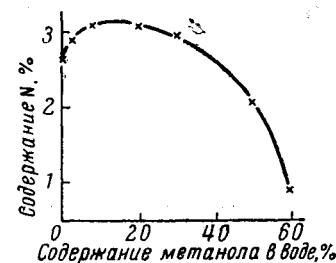
Весовое отношение водный раствор МВП : МВП	Содержание азота в сополимере, вес. %	Содержание МВП в привитом сополимере, вес. %	Весовое отношение водный раствор МВП : МВП	Содержание азота в сополимере, вес. %	Содержание МВП в привитом сополимере, вес. %
2	1,78	15,1	8	3,45	29,4
4	2,56	21,8	16	3,6	30,6

Отношение количества МВП, расходуемого на образование привитого сополимера, к количеству мономера, вступающего в реакцию гомополимеризации, при проведении реакции в водной фазе, увеличилось в 2—3 раза. Однако даже в этих условиях на образование привитого сополимера расходовалось всего 20—25% от общего расхода мономера. Соответственно увеличилось содержание поли-МВП в привитом сополимере, причем это количество было тем больше, чем выше было весовое отношение воды к неводной фазе МВП (табл. 3).

При добавлении к воде небольшого количества метанола содержание поли-МВП в привитом сополимере несколько повышается. При дальнейшем увеличении количества метанола в водно-спиртовой смеси содержание МВП в привитом сополимере значительно понижается, несмотря на повышение процентного содержания МВП в растворе (см. рисунок).

Этот факт, по-видимому, объясняется понижением набухания целлюлозной ткани в водно-спиртовой смеси и, соответственно, затруднением диффузии мономера, находящегося в растворе, внутрь волокна.

Большое влияние на количество прививаемого МВП оказывает характер исходного целлюлозного материала. Как видно из данных, приведенных в табл. 4, при применении в качестве исходного целлюлозного материала не хлопчатобумажной ткани, а гидратцеллюлозы (пергамент или целлофан) количество привитого сополимера при проведении процесса полимеризации в одних и тех же условиях увеличивается почти в 2 раза.



Влияние содержания метанола в водно-спиртовом растворе МВП на содержание азота в привитом сополимере

Таблица 4
Влияние характера целлюлозного материала на состав получаемого привитого сополимера
(20°, время 20 час., концентрация инициатора 0,5 вес.% от монометра,
водный раствор МВП с избытком МВП)

Название материала	Содержание азота в привитом сополимере, вес. %	Содержание поли-МВП в привитом сополимере, вес. %
Хлопчатобумажная ткань, немерсеризованная	2,99	25,4
То же, мерсеризованная	3,27	27,8
Пергамент растительный	4,48	38,1
Целлофан	5,94	50,0

В результате синтеза привитых сополимеров поли-МВП и целлюлозы удалось получить ионообменные ткани, имеющие статическую ионообменную емкость (по 0,1 н. HCl) до 3 мг-экв/г и гомогенные анионитные мембранны емкостью до 4 мг-экв/г. Привитый поли-МВП может быть переведен при действии галоид- или сульфаталкилов в соответствующую четвертичную соль. Следовательно, можно получить анионообменные ткани, обладающие как сильноосновными, так и слабоосновными свойствами. Этот тип модифицированных целлюлозных тканей обладает и рядом других ценных свойств, которые определяют целесообразность их использования в различных отраслях народного хозяйства.

Выводы

- Синтезирован привитый сополимер целлюлозы и полиметилвинилпиридина. Исследовано влияние различных факторов на состав образующегося сополимера. Разработан метод осуществления процесса прививки из водного раствора метилвинилпиридина при постоянной концентрации мономера в растворе.

2. Определена средняя величина коэффициента полимеризации макромолекулы полиметилвинилпиридина в привитом сополимере.

3. Определена ионообменная емкость материалов (ткани, пленки) из привитого сополимера целлюлозы и полиметилвинилпиридина.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
14 I 1961

**SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE
DERIVATIVES. XVII. SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS
OF CELLULOSE AND POLYMETHYLVINYLPYRIDINE**

Yu. G. Kryazhev, Z. A. Rogovin

S u m m a r y

Cellulose-polymethylvinylpyridine graft copolymer has been synthesized. The influence of various factors on the composition of copolymer has been investigated. A method has been developed for grafting from an aqueous solution of methylvinylpyridine, the monomer concentration in the solution being constant. The resultant copolymers possess anion exchange properties, with an exchange capacity up to 3—4 mg-eq. HCl/g.