

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

XX. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИЭНАНТАМИДА¹

Сунь Тун, З. А. Роговин

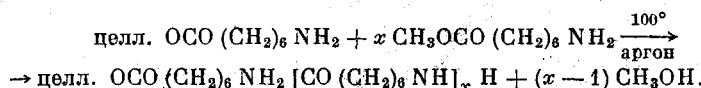
Ранее нами был осуществлен синтез привитых сополимеров карбоксилодержащих полисахаридов с полиамидами взаимодействием хлорангидрида карбоксилодержащего полисахарида с метиловыми эфирами аминокислот. По этой схеме были, в частности, получены привитый сополимер карбоксиметилцеллюлозы с аминоэнантовой кислотой [1]. Однако этот метод не мог быть применен для получения привитых сополимеров полиамидов с полисахаридами, не содержащими карбоксильных групп, в частности с целлюлозой. Для получения этого класса привитых сополимеров целлюлозы необходимо было разработать другие методы прививки. Результаты, полученные нами при разработке методов синтеза этих производных целлюлозы, вкратце излагаются в данной статье.

В качестве исходного мономера для синтеза привитых сополимеров с целлюлозой нами была использована аминоэнантовая кислота.

Получение привитых сополимеров целлюлозы с полиамидами может быть осуществлено различными методами, из которых наибольший интерес, по нашему мнению, могут представить: а) поликонденсация метилового эфира ϵ -аминоэнантовой кислоты в присутствии эфира целлюлозы и аминоэнантовой кислотой; б) конденсация сравнительно низкомолекулярного хлоргидрата хлорангидрида полиэнантамида с целлюлозой или с эфирами целлюлозы, содержащими некоторое количество свободных OH-групп; в) взаимодействие целлюлозы с хлоргидратом хлорангидрида аминоэнантовой кислоты в присутствии третичного амина; г) взаимодействие низкоэтерифицированного водорастворимого эфира целлюлозы с хлоргидратом хлорангидрида аминоэнантовой кислоты на поверхности раздела фаз.

Нами была исследована возможность получения привитых сополимеров целлюлозы при использовании каждого из этих вариантов.

Синтез привитого сополимера целлюлозы поликонденсацией метилового эфира аминоэнантовой кислоты в присутствии эфира целлюлозы с аминоэнантовой кислотой. Эфир целлюлозы с аминоэнантовой кислотой ($\gamma = 50$) был синтезирован по разработанному ранее методу [2]. Этот эфир целлюлозы нагревали в присутствии метилового эфира аминоэнантовой кислоты при 100° в атмосфере инертного газа. Образование привитого сополимера по этому методу может происходить в результате амидирования аминогрупп в молекуле сложного эфира целлюлозы по схеме

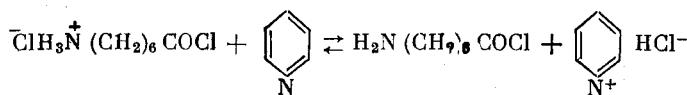


¹ 105-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

Однако полученные экспериментальные данные показали, что после этой обработки содержание азота в производном целлюлозы не только не повысилось, но, наоборот, значительно понизилось. Так, например, если содержание азота в исходном эфире целлюлозы с аминоэнантовой кислотой составляло 3,06 %, то после указанной обработки содержание азота снизилось до 0,3 %. Этот, на первый взгляд, неожиданный факт объясняется тем, что наряду с реакцией амидирования в результате процесса переамидирования и омыления сложно-эфирной группировки происходит отщепление остатка аминокислоты, благодаря чему прививка полиэнантамида к реакционноспособной аминогруппе не может быть осуществлена. Следовательно, использование этого варианта не привело к положительным результатам.

Конденсация хлорангидрида низкомолекулярного полиамида с целлюлозой или частично замещенным эфиром целлюлозы. Использование этого метода для синтеза привитых сополимеров целлюлозы представляет большой интерес, так как при успешном осуществлении этого метода впервые появляется возможность получения привитого сополимера с точной фиксированной величиной коэффициента полимеризации (КП) в боковой цепи, причем побочные процессы образования гомополимера в этом случае не имеют места. В качестве этерифицирующего реагента при осуществлении реакции конденсации нами использовался раствор хлоргидрата хлорангидрида низкомолекулярного полиэнантамида (КП=12–15) в диметилформамиде. В качестве реагента для связывания HCl, который выделяется при этой реакции, нами использовался пиридин или диметиланилин. Однако, несмотря на то, что мы изменяли в широких пределах условия реакции (температура 40–100°; продолжительность 1–10 час.; количество полиамида до 0,3 моля на элементарное звено макромолекулы) не удалось получить привитого сополимера целлюлозы с заметным содержанием азота. Отрицательные результаты были получены и при взаимодействии этого этерифицирующего реагента с раствором в диметилформамиде вторичного ацетата целлюлозы с $\gamma = 238$, содержащего некоторое количество свободных OH-групп. Несмотря на то что в этом случае реакция конденсации протекает в гомогенной среде, низкая молярная концентрация этерифицирующих реагентов, трудность взаимодействия по стерическим причинам двух полимерных молекул значительно затрудняет возможность осуществления этой интересной реакции. Необходимо проведение дополнительных исследований для выяснения возможности практического осуществления этого метода синтеза привитых сополимеров.

Взаимодействие целлюлозы с хлоргидратом хлорангидрида аминоэнантовой кислоты в присутствии органических оснований. По этой схеме нами был осуществлен синтез эфиров целлюлозы с алифатическими аминокислотами. Проведенные нами дальнейшие исследования показали, что с увеличением в реакционной среде количества пиридина или особенно при применении других третичных аминов, обладающих большой основностью (триэтиламин), устанавливается равновесие между хлоргидратом хлорангидрида аминоэнантовой кислоты и свободной аминокислотой.



Наличие свободной аминогруппы в молекуле мономера обуславливает возможность; наряду с реакцией этерификации целлюлозы, протекания двух дополнительных реакций — образования гомополиамида и привитого сополимера целлюлозы. Поэтому чем больше количества пиридина в реакционной смеси и чем больше, соответственно, содержание свободной аминокислоты, тем больше количество образовавшегося привитого

сополимера целлюлозы. Некоторые данные, подтверждающие это предположение, приведены в табл. 1.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что при наличии в реакционной смеси 10—12 молей пиридина на элементарное звено макромолекулы целлюлозы получается в основном эфир целлюлозы с аминоэнантовой

Таблица 1

Влияние количества пиридина в реакционной смеси на состав привитых сополимеров целлюлозы с полизэнтамидом

Количество пиридина (моли на элементарное звено макромолекулы целлюлозы)	Состав получаемого производного целлюлозы			
	Содержание азота, %		γ	КП полiamида в боковой цепи
	общее	аминного		
10,5	3,4	2,8	50	1,2
21,0	3,47	0,7	12	5
31,5	4,0	0,3	5,5	13,4
42,0	4,3	0,3	5,7	14,3

Примечание. Исходный материал — инклюдируированный хлопковый пух. Концентрация хлорангидридов в диметилформамиде 20%; время реакции 6 час., температура 100°. По окончании реакции образовавшийся гомополиамид отмывали обработкой 20%ным раствором CaCl_2 в метаноле.

кислотой. Образование привитого сополимера имеет место только при содержании в растворе более чем 20 молей пиридина на элементарное звено макромолекулы целлюлозы.

Таблица 2

Влияние условий обработки на состав получаемого привитого сополимера целлюлозы и полизэнтамида

Исходный материал для обработки	Количество хлорангидрида (моли на элементарное звено макромолекулы)	Температура реакции, °C	Состав получаемого сополимера			
			Содержание азота, %		Общее	КП полiamида в боковой цепи
			общее	аминного		
Инклюдируированный хлопковый пух	30	80	3,5	0,28	4,8	12,5
То же	15	80	2	0,2	3	10
»	5	80	0,8	—	—	—
»	15	10	1,2	0,89	11	1,35
Инклюдирующая хлопчатобумажная ткань	30	80	1,5	0,2	2,8	7,5
Неинклюдирующая хлопчатобумажная ткань	30	80	0	—	—	—
Привитый сополимер, полученный в первом опыте	30	80	5,35	0,4	8,9	13,4

Примечание: В качестве третичного основания взят триэтиламин. Молярное соотношение триэтиламина к хлорангидриду аминоэнантовой кислоты равно 2,5. Концентрация мономера в растворе в диметилформамиде 20%. Время реакции — 6 час.

В табл. 2 приведены некоторые данные о влиянии количества исходного мономера, применяемого для обработки, и температуры реакции на состав получаемого привитого сополимера целлюлозы.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что в определенных условиях проведения реакции получается привитый сополимер целлюлозы,

в котором коэффициент полимеризации полиамида в боковой цепи равен 10–12. При снижении температуры скорость реакции амидирования значительно понижается и в одних и тех же условиях проведения процесса получается эфир целлюлозы более высокой γ , а коэффициент полимеризации полиамида в боковой цепи резко снижается.

Существенную роль при получении привитого сополимера имеет реакционноспособность целлюлозного материала. Для обеспечения диффузии мономера внутри волокна необходимо применять инклюдируированную целлюлозу. При применении неинклюдируированной целлюлозы этирификация целлюлозы или образование привитого сополимера в тех же условиях проведения реакции не имеет места.

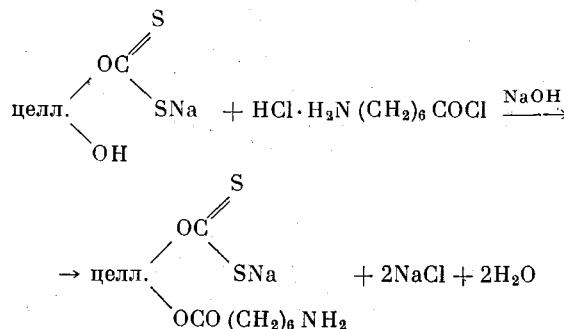
Полученные по этому методу привитые сополимеры целлюлозы и полизантамида по внешнему виду не отличаются от исходного целлюлозного материала. Они не растворимы в органических растворителях и так же, как эфиры целлюлозы с алифатическими аминокислотами, окрашиваются кислотными красителями, например кислотным синим 2К.

ИК-спектры поглощения привитых сополимеров целлюлозы с полизантамидом дают возможность установить наличие в этих соединениях не только сложно-эфирных, но и амидных связей [3], что дополнительно подтверждает приведенные выше данные о строении этого нового класса производных целлюлозы.

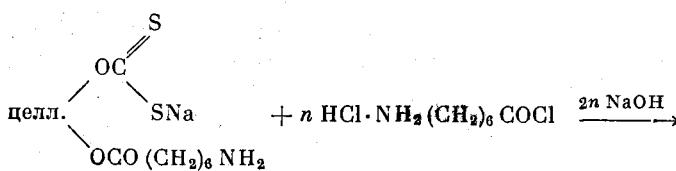
Взаимодействие низкоэтифицированного водорастворимого эфира целлюлозы с хлоргидратом хлорангидрида аминоэнантовой кислоты на поверхности раздела фаз. Данные о возможности получения эфиров целлюлозы путем конденсации целлюлозы (или точнее низкоэтифицированного водорастворимого эфира целлюлозы) с монофункциональными мономерами (хлорангидриды кислот) на поверхности раздела фаз были нами опубликованы ранее [4].

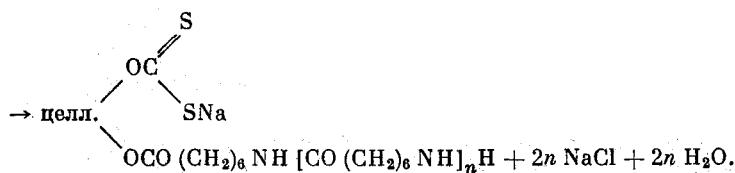
Если вместо монофункционального мономера для этой реакции использовать бифункциональный мономер, то в тех же условиях проведения реакции должен образоваться «шитый» препарат целлюлозы или привитые сополимеры целлюлозы.

Если для взаимодействия с низкоэтифицированным ксантогенатом целлюлозы, растворенным в водном растворе щелочи, применить хлоргидрат хлорангидрида аминоэнантовой кислоты, растворенный в сухом метиленхлориде, то на границе раздела фаз должны иметь место следующие реакции: 1) образование эфира целлюлозы с аминоэнантовой кислотой по схеме



2) образование привитого сополимера целлюлозы с полизантамидом по схеме





Кроме того, в качестве побочных реакций происходит омыление хлорангидрида с образованием натриевой соли аминогидроксиловой кислоты и образованием гомополиамида.

Синтез привитых сополимеров целлюлозы и полизантамида на поверхности раздела фаз проводили в следующих условиях: к разбавленному щелочному раствору ксантогената целлюлозы при непрерывном интенсивном перемешивании добавляют раствор хлоргидрата хлорангидрида аминогидроксиловой кислоты в сухом метиленхлориде. Продолжительность обработки 10 мин. при 0—5°. Образовавшийся привитый сополимер целлюлозы выпадает на поверхности раздела фаз. Полученный продукт обрабатывают разбавленным раствором серной кислоты (для омыления ксантогената) и затем 20%-ным раствором хлористого кальция в метаноле (для удаления образовавшегося гомополиамида). Остающийся после этих обработок привитый сополимер целлюлозы с полизантамиидом подвергается соответствующим исследованиям.

В табл. 3 приведены данные о влиянии некоторых условий проведения реакции на состав полученного привитого сополимера.

Таблица 3

Влияние некоторых условий проведения реакции на поверхности раздела фаз на состав получаемого привитого сополимера

Концентрация ксантогената целлюлозы (считая на α -целлюлозу) в растворе, %	Количество молекул хлорангидрида на элементарное звено макромолекулы целлюлозы	Состав полученного привитого сополимера		
		Содержание азота, %	КП полииамида в боковой цепи	
		общее	аминного	
1	15	1,72	0,21	8,2
2	15	2,2	0,22	10
3	15	1,9	0,21	9
1	30	2,1	0,22	9,5
2	30	2,5	0,24	10,4
3	30	2,3	0,20	11,5

П р и м е ч а н и е. Условия проведения реакций: время — 10 мин.; концентрация мономера в растворе 20%; число оборотов мешалки 3000 об/мин. Концентрация NaOH в водной фазе после прививки 1%.

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что изменение концентрации полимера в водной фазе и количества бифункционального мономера в органическом растворителе не оказывают заметного влияния на состав получаемого привитого сополимера.

В одних и тех же условиях проведения реакции степень замещения эфира целлюлозы с привитым сополиамиидом значительно ниже ($\gamma = 3-5$), чем при взаимодействии с хлорангидридом нитробензойной кислоты [4]. Это объясняется в основном тем, что растворимость хлоргидрата хлорангидрида аминогидроксиловой кислоты в воде, и соответственно возможность его омыления, значительно больше, чем хлорангидрида нитробензойной кислоты.

ИК-спектры привитых сополимеров целлюлозы, полученные на поверхности раздела фаз, не отличаются от спектров поглощения этих про-

изводных, полученных по описанному выше методу синтеза действием раствора хлорангидрида аминоэнантовой кислоты в диметилформамиде в присутствии третичного амина.

Этот новый метод синтеза привитых сополимеров на поверхности раздела фаз может быть использован и для синтеза разнообразных классов привитых гетероцепенных сополимеров различных водо- и щелочерастворимых полимеров, содержащих реакционноспособные OH-группы, например крахмала, амилозы, поливинилового спирта.

Необходимо, однако, отметить, что этот метод прививки, так же как и большинство других методов, применяемых для этой цели, имеет существенный недостаток, заключающийся в одновременном образовании больших или меньших количеств гомополиамида.

Выводы

1. Впервые синтезированы привитые сополимеры целлюлозы с полiamидами, в частности с полиэнантамидом, взаимодействием целлюлозы с раствором хлоргидрата хлорангидрида аминоэнантовой кислоты в диметилформамиде или при проведении этой реакции на поверхности раздела фаз.

2. Показана возможность использования нового метода получения привитых сополимеров водорастворимых полимеров, содержащих реакционноспособные OH-группы с гетероцепными полимерами путем проведения реакции прививки на поверхности раздела фаз.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
3 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 1, 1178, 1960.
- Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 2, 785, 1960.
- С. С. Гусев, Сунь Тун, И. Н. Ермоленко, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 3, 1684, 1961.
- Сунь Тун, Ван Джэн-ган, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 3, 382, 1961.

SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES-

XX. SYNTHESIS OF CELLULOSE — POLYENANTHAMIDE GRAFT COPOLYMERS

Sun Tun, Z. A. Rogovin

Summary

A method has been developed for the synthesis of graft copolymers of cellulose with polyamides, in particular, with polyenanthamide. It has been shown possible to obtain graft copolymers from water-soluble polymers, containing reactive hydroxyl groups, and heterochain polymers on carrying out the grafting reaction at the interfacial boundary.