

УДК 547.458.81—139

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИХ  
АЛЬДЕГИДНЫЕ ГРУППЫ \*

*А. Я. Короткова, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин*

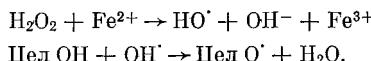
Среди различных производных целлюлозы существенный интерес представляют производные, содержащие альдегидные группы, наличие которых позволяет осуществить ряд дальнейших превращений [1].

Однако известные методы введения альдегидных групп в макромолекулу целлюлозы не позволяют получить препараты целлюлозы с высоким содержанием этих групп без разрыва пиранового цикла и без одновременного значительного снижения показателей физико-механических свойств материала. Нами была исследована возможность введения альдегидных групп в макромолекулу модифицированной целлюлозы путем синтеза привитых сополимеров целлюлозы с поли- $\alpha$ -метилакролеином и поли-2-метил-5-винил-N-этанальпиридинийхлоридом. Первый из указанных привитых сополимеров получали по реакции привитой сополимеризации целлюлозы с  $\alpha$ -метилакролеином, а второй — полимераналогичным превращением привитого сополимера целлюлозы и поли-2-метил-5-винилпиридина.

**Синтез привитого сополимера целлюлозы и поли- $\alpha$ -метилакролеина.** Исследования полимеризации акролеина и  $\alpha$ -метилакролеина (МА), проведенные Шульцем и Керном [2] и Андреевой и Котоном [3], показали, что эти мономеры могут полимеризоваться как по ионному, так и по свободно-радикальному механизму. Для синтеза привитого сополимера нами использовались два метода привитой сополимеризации, основанные на образовании макрорадикала целлюлозы в присутствии мономера: а) метод передачи цепи на целлюлозу в окислительно-восстановительной системе  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (метод I, описанный Бриджфордом) [4]; б) разработанный в нашей лаборатории метод образования макрорадикала при разложении ароматической диазогруппы, предварительно введенной в макромолекулу целлюлозы [5] (метод II).

В качестве исходной целлюлозы применяли ткань из хлопкового или вискозного штапельного волокна, которую перед использованием кипятили в 0,5%-ном растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в течение 1 часа и промывали водой. МА перед употреблением очищали петроникой.

Согласно методу I, для осуществления реакции привитой сополимеризации исходную целлюлозную ткань пропитывали 1%-ным раствором соли Мора, затем промывали водой до отсутствия в промывных водах ионов  $\text{Fe}^{2+}$  по реакции с  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и помещали в 7%-ный водный раствор МА \*\*, содержащий 0,0025% перекиси водорода. Реакция образования макрорадикала, инициирующего привитую сополимеризацию, протекает, по-видимому, по следующей схеме:



Согласно методу II, для синтеза привитого сополимера целлюлозы с МА исходную целлюлозу обрабатывали кислым сернокислым эфиром 4- $\beta$ -оксиэтилсульфонил-2-

\* 156-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

\*\* Выражаем благодарность М. А. Коршунову (НИИМСК) за получение исходного мономера.

аминоанизола с целью введения ароматической аминогруппы, которую затем diazotировали, а образовавшуюся diaзогруппу разлагали в присутствии мономера и соли металла переменной валентности с образованием макрорадикала, инициирующего полимеризацию мономера. Синтез привитого сополимера цеплюлозы с поли-МА удалось осуществить при использовании в качестве восстановителя diaзогруппы солей  $Cu^{1+}$ . Реакцию проводили в 7%-ном водном растворе МА в присутствии  $CuCl$  при  $pH = 5$ .

Было показано, что изменение содержания  $CuCl$  в растворе от 1 до 3 молей на 1 моль аминогрупп исходной аминированной целлюлозы не влияет на количество прививаемого полимера.

Таблица 1

**Влияние температуры реакции на состав и строение привитого сополимера, полученного методами I и II**

Темпера- тура реак- ции, °C	Привес, % от веса исходной целлю- лозы	Содержание СНО- групп в привитом сополимере, %	Содержание СНО- групп в привитом поли-МА, %	Содержание СНО- групп, % от тео- ретического *
<b>Метод I (концентрация МА — 7%, концентрация <math>H_2O_2</math> — 0,0025%, время реакции 3 часа)</b>				
0	0	0	0	0
20	23,00	1,83	9,80	23,60
40	10,40	1,29	13,60	32,80
60	3,35	1,25	34,80	83,90
100	9,50	0,56	5,44	13,10
<b>Метод II (концентрация МА — 7%, содержание азота в алкилированной целлюлозе 0,495%, содержание <math>CuCl</math> в растворе 1 моль на моль <math>NH_2</math>-групп)</b>				
0	2,13	0,84	41,00	100
20	5,30	1,24	24,60	59,25
60	11,60	3,68	35,40	85,27
100	26,40	1,24	5,84	14,10

\* Под теоретическим содержанием альдегидных групп подразумевается содержание альдегидных групп в привитом сополимере при данном количестве привитого поли-МА, если альдегидные группы МА не участвуют в реакции и, следовательно, все альдегидные группы, содержащиеся в мономере, остаются и в полимере.

Реакция привитой сополимеризации по обоим указанным методам протекает без образования гомополимера. По окончании реакции продукты подвергали экстракции диметилформамидом, затем промывали водой и ацетоном, высушивали при  $60^\circ$  и анализировали. Количество прививаемого полимера определяли по увеличению веса образца. Реакция привитой сополимеризации по методу II протекала только в атмосфере инертного газа (азот), в то время как по методу I реакция протекала с большим выходом даже в присутствии кислорода воздуха.

Полученные продукты анализировали на содержание альдегидных групп методом оксимирования и по медному числу. Оба метода дали совпадающие результаты, поэтому в дальнейшем приводятся только результаты, полученные при использовании метода оксимирования.

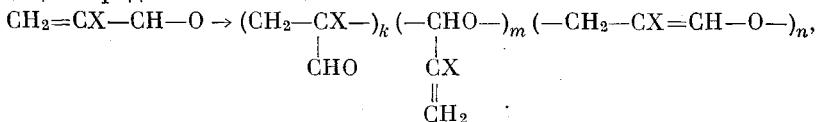
Привитый сополимер, полученный обоими указанными методами, не растворяется в медноаммиачном реагенте, растворяющем целлюлозу, и не изменяется в весе при длительной обработке диметилформамидом, являющимся растворителем для поли-МА, что подтверждает наличие химической связи между целлюлозой и поли-МА.

Нами исследовалось влияние температуры проведения реакции на состав и строение привитого сополимера, полученного обоими методами.

Полученные данные приведены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что почти во всех случаях содержание альдегидных групп в привитых сополимерах, полученных в указанных условиях, значительно ниже, чем можно было ожидать, исходя из предположения, что прививка МА осуществляется только по связям  $C=C$ . Как было показано ранее [2], при радикальной полимеризации как акролеина, так и МА, реакция протекает не только путем раскрытия двойной связи  $C=C$ , но по альдегидной группе с сохранением двойной связи  $C=C$  по

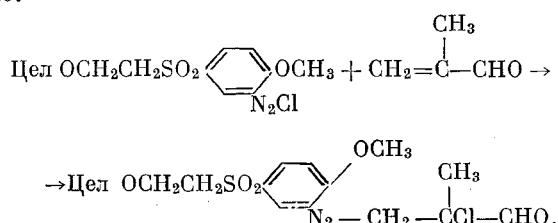
следующей предполагаемой схеме:



где  $X = H, CH_3$ .

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, содержание альдегидных групп в привитом поли-МА в продуктах, полученных при повышенных температурах ( $60$  и  $100^\circ$ ) методом II, практически не отличается от значений, полученных методом I. Однако при осуществлении реакции при комнатной температуре содержание альдегидных групп в полимере, привитом методом II, значительно превышает (примерно в 3 раза) содержание этих групп, достигаемое методом I.

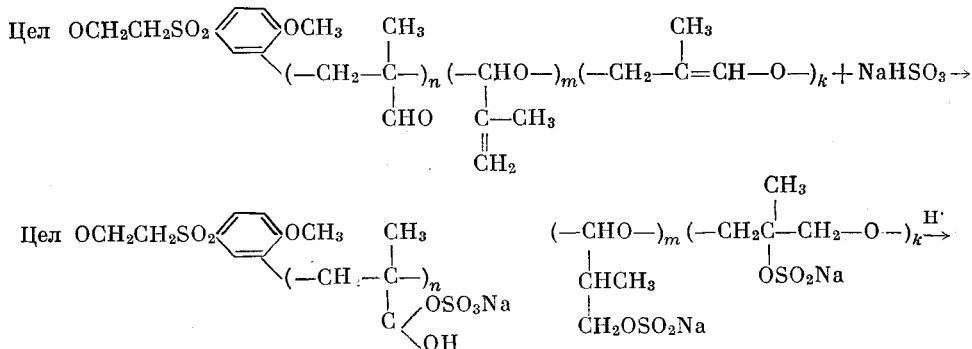
При 0° содержание альдегидных групп в привитом сополимере, полученным методом II, достигает теоретически возможного значения, рассчитанного на основании привеса. По-видимому, это объясняется тем, что при низких температурах происходит присоединение молекулы МА к диазогруппе по схеме:

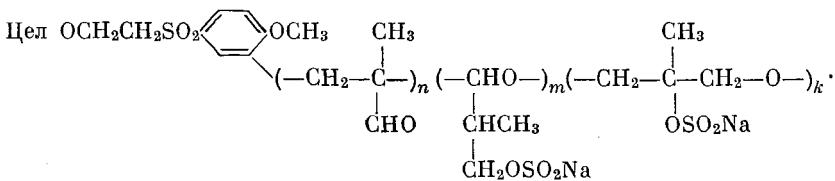


Очевидно, при более высоких температурах такое присоединение проходит в меньшей степени, так как с повышением температуры значительно увеличивается скорость привитой сополимеризации. Предположение о присоединении МА к диазогруппе при низких температурах подтверждается низкими значениями привеса (вычисленное значение привеса при присоединении к каждой диазогруппе молекулы МА составляет 2,5 %).

Количественное определение двойных связей в полученных нами привитых сополимерах методом Кнеппа и Мак-Иллинея затруднено, так как бромирование в данном случае необходимо проводить в гетерогенной среде ввиду нерастворимости привитого сополимера. Однако наличие двойной связи  $C=C$  в привитом сополимере целлюлозы и поли-МА было подтверждено как результатами ИК-спектроскопии (результаты будут опубликованы позднее), так и химическим методом при взаимодействии полученного привитого сополимера с бисульфитом натрия.

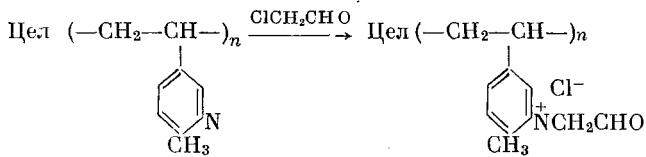
Привитый сополимер, полученный методом II и содержащий 37% поли-МА и 2,5% альдегидных групп, обрабатывали 36,5%-ным водным раствором бисульфита натрия при  $\text{pH} = 5$  и температуре  $100^\circ$  в течение 3 час. Эта реакция протекает, по-видимому, по следующей схеме:





Продукт реакции промывали 3%-ным водным раствором HCl и водой, сушили при 60° и анализировали на содержание S по Шонигеру. Содержание S в полученном продукте составило 3,12%, что соответствует 42,6% от теоретически возможного значения при данном содержании альдегидных групп в привитом сополимере. Как видно из приведенной выше схемы реакции, привитый сополимер, обработанный бисульфитом натрия и кислотой, должен содержать сульфогруппы и, следовательно, обладать катионнообменными свойствами. Была измерена полная ионообменная емкость полученного продукта. Полная обменная емкость по 0,1 н. NaOH составила 0,9 мг-экв/г.

**Синтез привитого сополимера целлюлозы и поли-2-метил-5-винил-N-этаналпиридинийхлорида** \*. Для получения привитого сополимера целлюлозы, содержащего альдегидные группы, была также использована реакция присоединенияmonoхлорацетальдегиды (МХА), содержащего подвижный атом хлора, к привитому сополимеру целлюлозы и поли-2-метил-5-винилпиридины (ПМВП) по схеме:



Привитый сополимер целлюлозы и ПМВП получали по описанной ранее методике [6] при использовании в качестве исходного целлюлозного материала хлопчатобумажной ткани. Содержание N в привитом сополимере составляло 2,54%, что соответствует 21,6% ПМВП. Указанный привитый сополимер обрабатывали водным раствором МХА. В промытом и высушеннем продукте определяли содержание альдегидных групп по медиому числу. Определение содержания альдегидных групп другими методами, в частности по йодному числу и методом оксимирования затруднялось присутствием в продукте пиридиновых групп, которые образуют комплексы с йодом и могут связывать хлористый водород, выделяющийся при взаимодействии альдегидных групп с солянокислым гидроксиламином.

Для выяснения оптимальных условий проведения реакции было исследовано влияние ряда факторов на содержание альдегидных групп в продукте реакций, а именно: температуры реакции, концентрации МХА в растворе и продолжительности реакции.

В табл. 2 приведены результаты, полученные при обработке привитого сополимера целлюлозы и ПМВП 5%-ным водным раствором МХА при различных температурах.

Как видно из этих данных, при повышении температуры от 80 до 100° наблюдается резкое увеличение скорости реакции, и при 100° количество присоединившегося МХА в течение 1 часа почти достигает теоретически возможной величины.

Существенное влияние на скорость реакции оказывает концентрация МХА в растворе. Соответствующие данные приведены в табл. 3.

Увеличение концентрации МХА в растворе с 0,5 до 5% при проведении реакции в одних и тех же условиях повышает количество присоединившегося МХА почти в 2 раза. При использовании 1%-ного водного рас-

\* В работе принимала участие Л. А. Белопольская.

твора МХА, для получения продукта с теоретическим значением количества присоединившегося МХА необходимо увеличить время реакции до 4 час.

На рисунке приведены данные о влиянии продолжительности реакции на количество МХА, присоединившегося к привитому сополимеру целлюлозы и ПМВП при различной концентрации последнего в растворе.

Таблица 2

**Влияние температуры реакции на количество МХА, присоединяющегося к привитому сополимеру целлюлозы и ПМВП**  
(Концентрация МХА в растворе 5%, время 1 час)

Опыт, №	Температура, реакции, °C	Содержание СНО-групп в продукте, %	Количество присоединившегося МХА	
			% от веса продукта	% от теоретически возможного
1	20 *	0	0	0
2	40	0,40	1,08	8,62
3	60	0,70	1,89	15,10
4	80	0,83	2,24	17,90
5	100	4,60	12,48	98,30

\* При увеличении продолжительности обработки при 20° до 48 час. содержание альдегидных групп возрастает до 5,1% от теоретически возможного значения.

Как видно из приведенных данных, реакция сначала протекает с высокой скоростью: за 30 мин. при 100° и концентрации МХА в растворе 5% количество присоединившегося МХА достигает 90% от теоретически возможного значения, затем скорость реакции значительно снижается, и в последующие 30 мин. присоединяется всего 8% МХА от веса исходного привитого сополимера. Такое резкое понижение скорости реакции не

Таблица 3

**Влияние концентрации МХА на количество МХА, присоединяющегося к привитому сополимеру целлюлозы и ПМВП**  
(Температура 100°, время обработки 1 час)

Опыт, %	Концентрация МХА, %	Содержание СНО-групп в продукте, %	Количество присоединившегося МХА	
			% от веса продукта	% от теоретически возможного
1	0,5	2,51	6,78	53,0
2	1,0	3,51	9,47	75,5
3	2,5	3,70	10,00	79,0
4	5,0	4,60	12,48	98,3

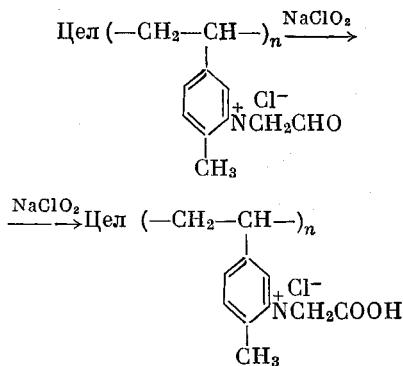
может быть объяснено падением концентрации МХА в растворе, так как количество МХА в реакционной смеси в 6 раз превышало количество этого реагента, теоретически необходимое для присоединения к привитому сополимеру целлюлозы и ПМВП. Полученные результаты согласуются с данными Колемана и Фусса [7], исследовавшими кинетику реакции взаимодействия поливинилипирива с галоидалкилами.

Таким образом, путем взаимодействия привитого сополимера целлюлозы и ПМВП с МХА (для этой цели могут быть использованы и другие галоидзамещенные альдегиды) был синтезирован привитый сополимер целлюлозы и хлорида поли-2-метил-5-винил-N-этанальпирива, содержащий 4,6% альдегидных групп. Содержание альдегидных групп в продукте

реакции может быть увеличено, если в качестве исходного продукта использовать привитый сополимер целлюлозы, содержащий большее количество ПМВП.

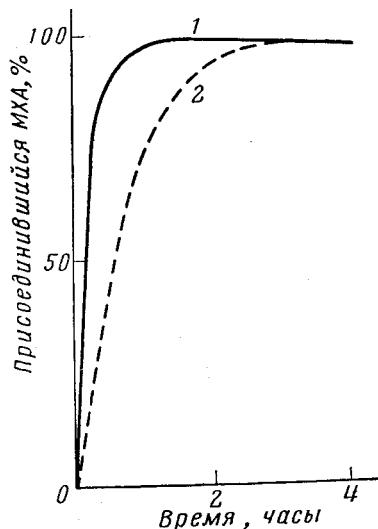
Значительный интерес представляет дальнейшее превращение альдегидных групп полученного продукта. Нами было осуществлено окисление этих групп до карбоксильных в водном растворе хлорита натрия.

Реакция протекала по следующей схеме:



Получение этого продукта путем непосредственного взаимодействия привитого сополимера целлюлозы и ПМВП с монохлоруксусной кислотой затруднено в связи с более низкой подвижностью атома хлора в монохлоруксусной кислоте по сравнению с МХА. При окислении в водном растворе, содержащем 30 г/л хлорита натрия, при  $\text{pH} = 3$  и комнатной температуре содержание  $\text{COOH}$ -групп в продукте, определяемое по кальций-ацетатному методу, в течение 24 час. достигает 5 %, что составляет 75 % от теоретически возможного значения при данном содержании  $\text{CH}_2\text{O}$ -групп в исходном продукте.

Таким образом был синтезирован привитый сополимер целлюлозы с полимерным амфолитом, который, следовательно, обладал как катионо-, так и анионообменными свойствами. Статическая катионообменная емкость продукта, содержащего 5 % карбоксильных групп, составляет 1,1 мг-экв/г, а анионообменная емкость — 1,5 мг-экв/г.



Изменение во времени количества МХА (% от теории), присоединяющегося к привитому сополимеру целлюлозы и ПМВП.

Температура 100°, концентрация МХА  
в растворе: 1 — 5%, 2 — 1%

## Выводы

1. Впервые по свободно-радикальному механизму синтезирован привитый сополимер целлюлозы и поли- $\alpha$ -метилакролеина. Показано, что реакция привитой сополимеризации протекает как по двойной связи C=C, так и по альдегидной группе. Возможно также присоединение молекулы  $\alpha$ -метилакролеина к диазогруппе.
  2. Синтезирован привитый сополимер целлюлозы и поли-2-метил-5-винил-N-этанальпиридинийхлорида путем присоединенияmonoхлорацетальдегида к привитому сополимеру целлюлозы и поли-2-метил-5-винилпиридина. Исследовано влияние некоторых факторов на количество присоединяющегося monoхлорацетальдегида.
  3. Указанные привитые сополимеры были использованы для получения производных целлюлозы, обладающих ионообменными свойствами.

К двойным связям C=C привитого поли- $\alpha$ -метилакролеина присоединяли бисульфит натрия. Полученный продукт содержит до 7,87% SO<sub>3</sub>H

и обладает катионообменной емкостью 0,9 мг-экв/г по 0,1 н. NaOH. С целью получения модифицированной целлюлозы, обладающей амфотерными свойствами, проведено окисление альдегидных групп в привитом поли-2-метил-5-винил-N-этаналъпиридинийхлориде до карбоксильных. Полученный продукт обладает катионообменной емкостью 1,1 мг-экв/г и анионообменной емкостью 1,5 мг-экв/г.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
9 I 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Гальбрейх, В. А. Деревидкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 3, 980, 1961.
2. W. Kern, R. S. Schulz, Angew. Chemie, 69, 153, 1957; W. Kern, Chemiker-Ztg, 82, 71, 1958.
3. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Высокомолек. соед., 4, 1537, 1962.
4. D. J. Bridgeford, Industr. and Engng. Chem., 1, 45, 1962.
5. З. А. Роговин, Сунь Тун, А. Д. Вирник, Н. М. Хвостенко, Высокомолек. соед., 4, 571, 1962.
6. Ю. Г. Крижев, З. А. Роговин, В. В. Черная, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 94.
7. B. D. Coleman, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5472, 1955.

#### SYNTHESIS OF CELLULOSE GRAFT COPOLYMERS CONTAINING ALDEHYDE GROUPS

*A. Ya. Korotkova, Yu. G. Kryazhev, Z. A. Rogovin*

#### Summary

Cellulose graft copolymers containing aldehyde groups have been synthesized by the graft copolymerization of cellulose with  $\alpha$ -methylacrolein and the addition of mono-chloroacetaldehyde to the cellulose-poly-(2-methyl-5-vinylpyridine) graft copolymer. It has been shown that the graft copolymerization of  $\alpha$ -methylacrolein proceeds both at the C=C double bond and at the aldehyde group.