

УДК 541.64+661.728.89+678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
И ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА \*

*Е. Ф. Шаркова, А. Д. Вирник, З. А. Роговин \*\**

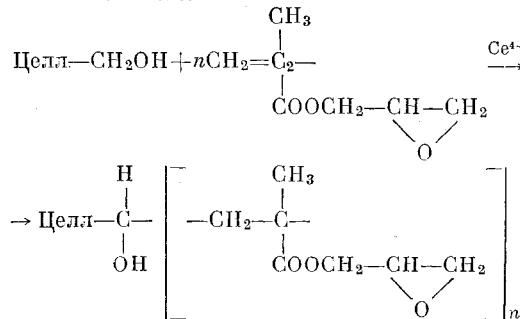
Одним из основных методов модификации свойств целлюлозных материалов является синтез привитых сополимеров целлюлозы. Большой интерес представляет синтез привитых сополимеров целлюлозы, содержащих в макромолекуле реакционноспособные группы, используя которые можно осуществить дальнейшую модификацию привитых сополимеров целлюлозы.

Настоящая работа посвящена исследованию полимераналогичных превращений привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата \*\*\*. Наличие в привитом сополимере целлюлозы и полиглицидилметакрилата эпоксидных групп позволяет осуществить ряд полимераналогичных превращений. Некоторые из возможных полимераналогичных превращений привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата были нами изучены. Мы исследовали реакции привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата с бисульфитом натрия, сульфитом натрия, аммиаком,monoэтаноламином и диэтиламином.

Для синтеза привитого сополимера целлюлозы с полиглицидилметакрилатом использовали метод привитой сополимеризации, основанный на образовании макрорадикалов в окислительно-восстановительных системах, в которых полимер играет роль восстановителя, а окислителями служат соли металлов переменной валентности [2, 3].

Привитый сополимер целлюлозы с полиглицидилметакрилатом был получен в окислительно-восстановительной системе, в которой целлюлоза играла роль восстановителя, а окислителем служила соль четырехвалентного церия — церийаммонийнитрат.

Реакция протекает по схеме



\* 150-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

\*\* Экспериментальная часть работы выполнена при участии К. К. Шеваровой.

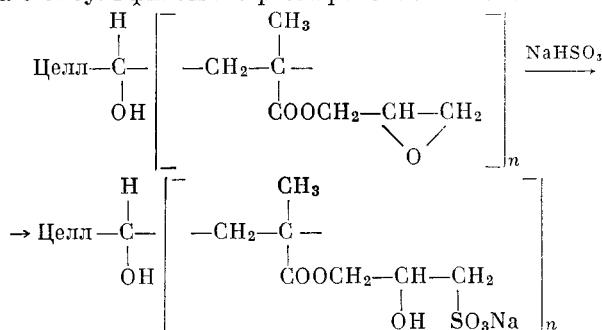
\*\*\* Когда настоящая работа заканчивалась, в печати появилось сообщение о работе Курасаки и Ивакура, которые синтезировали привитый сополимер целлюлозы и полиглицидилметакрилата, и в результате взаимодействия эпоксидных групп этого сополимера с аминогруппами красителя получили химически окрашенное волокно [1].

Известно [4], что при использовании солей церия для синтеза привитых сополимеров гомополимеризация мономера начинается после определенного индукционного периода, в то время как привитая сополимеризация протекает практически без индукционного периода. Синтез привитых сополимеров целлюлозы и полиглицидилметакрилата в настоящей работе во всех случаях проводили в течение времени, меньшего индукционного периода гомополимеризации глицидилметакрилата. Это позволило синтезировать привитый сополимер без одновременного образования гомополимера.

В качестве исходного материала была использована вискозная штапельная ткань. Условия прививки: концентрация глицидилметакрилата 0,14 моль/л, концентрация  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$   $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, концентрация  $\text{HNO}_3$   $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л, температура  $+5^\circ$ , модуль ванны 1:50, продолжительность реакции 30—70 мин. В указанных условиях были получены препараты привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата, содержащие 13—23% привитого полимера и 4—7% эпоксидных групп.

Известно [5], что  $\alpha$ -окиси олефинов могут реагировать с бисульфитом и сульфитом натрия, образуя при этом натриевые соли оксиалкилсульфоновых кислот. Так, например, окись пропилена при встряхивании с концентрированным раствором бисульфита натрия образует натриевую соль 2-оксипропилсульфоновой кислоты. Однако в большинстве случаев бисульфит натрия реагирует с  $\alpha$ -окисями только при нагревании до  $100$ — $110^\circ$ .

Взаимодействие привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата с бисульфитом натрия протекает по схеме:



Для исследования взаимодействия привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата с бисульфитом натрия препараты привитого сополимера, содержащие 6,07% эпоксидных групп, обрабатывали 33%-ным водным раствором бисульфита натрия при различных температурах.

Таблица 1

Влияние температуры и продолжительности реакции на состав полученных продуктов

Для характеристики полученного продукта определяли содержание серы и обменную емкость. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что с повышением температуры и продолжительности реакции закономерно возрастает степень превращения эпоксидных групп в привитом сополимере целлюлозы и полиглицидилметакрилата. Обменная емкость продукта, полученного в результате обработки привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата 33%-ным водным

Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Продолжи- тельность реакции, часы	Содержание серы в полу- ченном про- дукте, %	Степень пре- вращения эпоксидных групп, %
20	10	0,58	12
20	24	0,61	13
20	48	0,93	20
50	1	0,23	5
50	5	1,33	29
50	10	1,87	41
100	1	1,82	40
100	10	2,44	54

раствором бисульфита натрия в течение 10 час. при  $100^\circ$ , составляет 0,76 мг-экв/г. Влияние продолжительности обработки привитого сополи-

мера целлюлозы и полиглицидилметакрилата 50%-ным раствором бисульфита натрия на состав полученного продукта показано в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что увеличение продолжительности реакции свыше 5 час. не сопровождается увеличением степени превращения эпоксидных групп. Зависимость степени превращения эпоксидных групп в привитом сополимере целлюлозы и полиглицидилметакрилате от продолжительности и температуры обработки 27%-ным раствором сульфита натрия показана на рис. 1.

Как видно из приведенных данных, с повышением температуры увеличивается скорость реакции эпоксидных групп привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата с сульфитом натрия. Максимальная степень превращения эпоксидных групп (95%) может быть достигнута за 1 час при 100° (содержание серы в полученном препарате 4,36%, обменная емкость 1,36 мг-экв/г). Увеличение продолжительности обработки свыше одного часа сопровождается понижением содержания серы в полученным продукте, что, по-видимому, может быть объяснено частичным омылением сложноэфирных связей в боковых цепях привитого сополимера.

В табл. 3 приведены данные о влиянии концентрации сульфита натрия на состав получаемых продуктов.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что понижение концентрации сульфита натрия приводит к уменьшению степени превращения эпоксидных групп.

Красуский [6] и Кнорре [7] установили, что в присутствии небольшого количества воды взаимодействие окиси этилена и аммиака протекает легко; в результате этой реакции образуется смесь оксиэтиламинов. Присоединение аммиака к замещенным окисям олефинов протекает преимущественно с образованием аминоспиртов, содержащих оксигруппу у наименее гидрогенизированного атома углерода. Аналогично с α-окисями олефинов реагируют первичные и вторичные амины.

Реакция привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата с аммиаком должна протекать по схеме

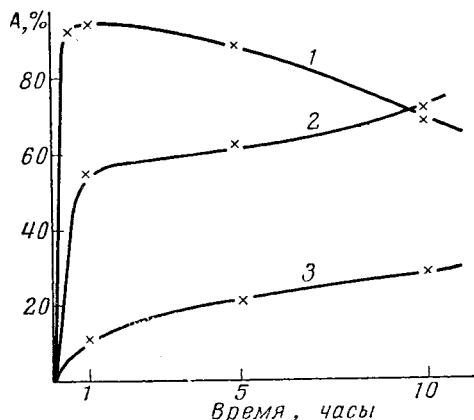
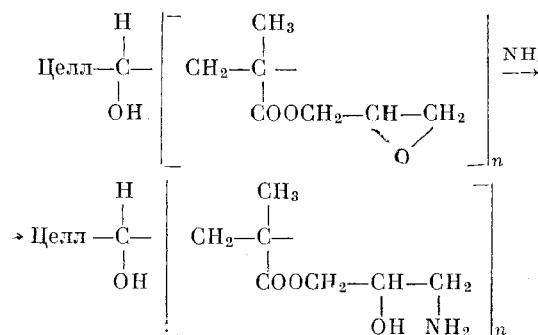


Рис. 1. Зависимость степени превращения эпоксидных групп в привитом сополимере целлюлозы и полиглицидилметакрилата от продолжительности и температуры обработки 27%-ным раствором сульфита натрия.

A — Степень превращения эпоксидных групп:  
1 — 100°; 2 — 50°; 3 — 20°.  
Привитый сополимер целлюлозы и полиглицидилметакрилата содержал 6,2% эпоксидных групп

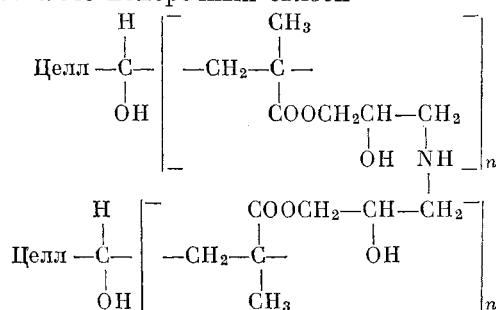
Таблица 2

Влияние продолжительности обработки 50%-ным раствором бисульфита натрия на состав полученного продукта \*

Продолжительность реакции, часы	Содержание серы в полученном продукте, %	Степень превращения эпоксидных групп, %
1	1,42	44,3
5	2,15	67,4
10	2,13	66,5

\* Привитый сополимер целлюлозы и полиглицидилметакрилата содержал 4,9% эпоксидных групп, температура реакции 100°, модуль ванны 1 : 50.

Однако возможно, что первичная аминогруппа будет взаимодействовать с другими эпоксидными группами привитого сополимера, в результате происходит образование поперечных связей



Для исследования взаимодействия привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата с аммиаком были использованы препараты привитого сополимера, содержащие 6,67% эпоксидных групп. Влияние продолжительности обработки привитого сополимера 25%-ным раствором аммиака при 20° на состав получаемого продукта показано в табл. 4.

Таблица 4

Влияние продолжительности обработки привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата 25%-ным аммиаком на состав получаемого продукта

Продолжительность реакции, часы	Содержание азота в полученном продукте, %	Степень превращения эпоксидных групп, %
2	0,36	16
10	0,51	23
24	0,83	37
48	0,82	36

Таблица 3

Влияние концентрации сульфита натрия на состав получаемого продукта \*

Концентрация раствора сульфита натрия, %	Продолжительность реакции, часы	Содержание серы в полученном продукте, %	Степень превращения эпоксидных групп, %
5	1	2,18	71
10	1	2,50	85
10	10	2,18	71
27	1	2,69	95

\* Привитый сополимер целлюлозы и полиглицидилметакрилата содержал 4,01% эпоксидных групп; температура реакции 100°, модуль ванны 1 : 50.

Таблица 5

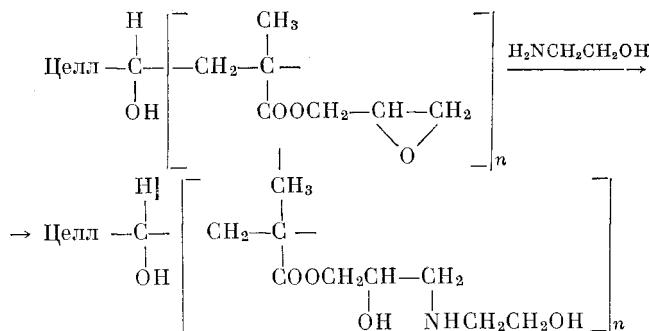
Влияние концентрации диэтиламина на степень превращения эпоксидных групп в привитом сополимере целлюлозы и полиглицидилметакрилата

Концентрация диэтиламина в растворе, %	Содержание азота в полученном продукте, %	Степень превращения эпоксидных групп, %
5	0,9	43
10	1,19	56
20	1,42	67
50	1,43	68
80	1,43	68
100	1,44	68

Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что увеличение продолжительности реакции выше 24 час. не сопровождается увеличением степени превращения эпоксидных групп. Обменная емкость продукта, полученного при обработке привитого сополимера 25%-ным раствором аммиака в течение 24 час. составляла 0,61 мг-экв/г. Определение содержания аминного азота по методу Ван-Слайка показало, что в этом продукте содержится всего 25% первичных аминогрупп от теоретически возможного. Таким

образом, реакция между аммиаком и привитым сополимером целлюлозы и полиглицидилметакрилата протекает в основном с образованием поперечных связей, а действительная степень превращения эпоксидных групп превышает 70%.

Реакция привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата сmonoэтаноламином должна протекать по следующей схеме

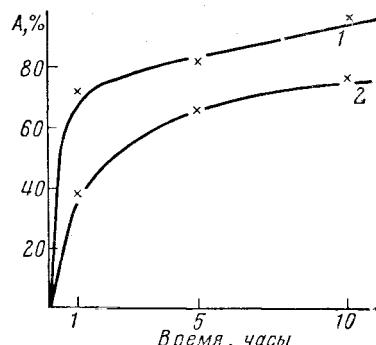


Для осуществления этого превращения привитый сополимер целлюлозы и полиглицидилметакрилата, содержащий 5,6% эпоксидных групп, обрабатывали в течение 10 час. кипящим ацетоновым раствором monoэтаноламина. Для характеристики состава полученного продукта определяли содержание азота. Влияние продолжительности реакции и концентрации monoэтаноламина на степень превращения эпоксидных групп в привитом сополимере показано на рис. 2.

Из приведенных данных видно, что с увеличением продолжительности реакции и концентрации monoэтаноламина степень превращения эпоксидных групп закономерно увеличивается. Максимальная степень превращения эпоксидных групп составляла 92%. Полученные результаты показывают, что при обработке привитого сополимера целлюлозы и

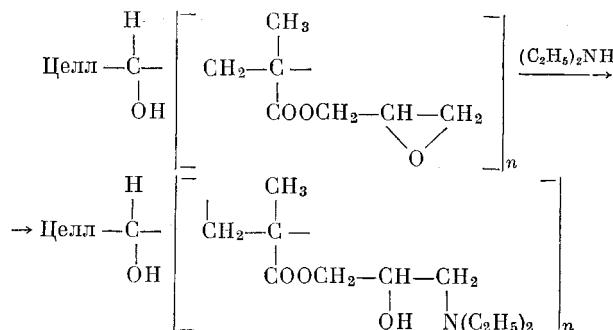
Рис. 2. Влияние продолжительности реакции и концентрации monoэтаноламина на степень превращения эпоксидных групп в привитом сополимере целлюлозы и полиглицидилметакрилата.

*A* — Степень превращения эпоксидных групп: 1 — 50%-ный раствор monoэтаноламина; 2 — 10%-ный раствор monoэтаноламина



полиглицидилметакрилата концентрированными растворами monoэтаноламина образование поперечных связей практически не имеет места.

Реакция привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата с диэтиламином протекает по схеме:



Препараты привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата, содержащие 6,43% эпоксидных групп, обрабатывали в течение 10 час. кипящим ацетоновым раствором диэтиламина различной концентрации. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что с увеличением концентрации диэтиламина до 20% содержание азота в полученном продукте возрастает. Увеличение концентрации диэтиламина выше 20% не сопровождается увеличением степени превращения эпоксидных групп. Обменная емкость продукта, полученного при обработке привитого сополимера 20%-ным раствором диэтиламина, составляет 1,0 мг-экв/г.

### Выводы

1. Синтезирован привитый сополимер целлюлозы и полиглицидилметакрилата и исследована возможность его полимераналогичных превращений.
2. Привитый сополимер целлюлозы, содержащий сульфогруппы и обладающий катионообменными свойствами, синтезирован взаимодействием привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата с сульфитом и бисульфитом натрия.
3. Взаимодействием привитого сополимера с аммиаком, моноэтаноламином и диэтиламином синтезированы привитые сополимеры целлюлозы, содержащие алифатические аминогруппы, иминогруппы и третичные атомы азота и обладающие анионообменными свойствами.
4. Исследовано влияние различных факторов на степень превращения эпоксидных групп и состав получаемого продукта при взаимодействии привитого сополимера целлюлозы и полиглицидилметакрилата с указанными реагентами.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
2 VII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Куроаки, Е. Ивакура, Симпозиум по высокомолекулярным соединениям, Токио, 1961, Химия и технол. полимеров, 1963, № 1, 65.
2. G. Mino, S. Kaiserman, E. Rasmussen, J. Polymer Sci., 31, 242, 1958.
3. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Сб.: Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 12.
4. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, 1961, стр. 204.
5. К. А. Красуский, ЖРХО, 34, 281, 1902.
6. L. Knorr, Ber., 30, 909, 1897.

### POLYMERANALOGIC CONVERSIONS

### OF CELLULOSE—POLYGLYCIDYL METHACRYLATE GRAFT COPOLYMER

E. F. Sharkova, A. D. Virnits, Z. A. Rogovin

#### Summary

Cellulose-polyglycidylmethacrylate graft copolymer has been synthesized and the possibility of its polymeranalogic conversions has been investigated. By the action of this copolymer with sodium sulfite and bisulfite sulfonater graft copolymers of cellulose have been obtained. Reaction with ammonia, monoethanolamine and diethylamine led to cellulose graft copolymers with aliphatic amino groups, imino groups and tertiary nitrogen atoms.