

УДК 541.64+661.728+678.744

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ПОЛИМЕТИЛВИНИЛКЕТОНА *

*А. Я. Короткова, З. А. Роговин ***

До настоящего времени введение карбонильных групп в макромолекулу целлюлозы осуществляется в основном путем ее окисления. Однако если метод избирательного введения альдегидных групп в макромолекулу целлюлозы (получение так называемой диальдегидцеллюлозы) известен, то метода избирательного введения кетогрупп до настоящего времени не имеется. Эта задача может быть решена различными методами и, в частности, синтезом привитых сополимеров целлюлозы с винильными мономерами, содержащими кетогруппу.

Нами было осуществлено введение кетогрупп в макромолекулу целлюлозы путем синтеза привитого сополимера целлюлозы с полиметилвинилкетоном (ПМВК) ***. При изучении условий получения привитого сополимера целлюлозы с ПМВК была исследована возможность использования следующих методов синтеза привитых сополимеров: I) на окислительно-восстановительной системе, в которой целлюлоза играет роль восстановителя, а окислителем являются соли [1, 2] Ce^{4+} , II) путем разложения перекисных групп, введенных окислением целлюлозы окислительно-восстановительной системой $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ [3], III) по реакции передачи цепи от радикалов, образующихся при разложении H_2O_2 в присутствии Fe^{2+} [4], IV) на окислительно-восстановительной системе, в которой роль восстановителя играет модифицированная целлюлоза, содержащая ароматическую аминогруппу, а окислителем является соединение V^{5+} [5], V) за счет разложения предварительно введенной в целлюлозу диазотированной аминогруппы в присутствии ионов: а) Fe^{2+} и б) Cu^{1+} .

В полученных образцах после экстракции гомополимера ацетоном в аппарате Сокслета (ацетон является растворителем ПМВК) определяли содержание привитого компонента. В табл. 1 приведены данные, характеризующие зависимость состава привитого сополимера целлюлозы с ПМВК от метода прививки.

При использовании методов I, II, III, IV и Va синтез привитого сополимера целлюлозы с ПМВК протекает с одновременным образованием значительного количества гомополимера. Это имеет место даже при использовании метода образования макрорадикала разложением диазотированной ароматической аминогруппы в присутствии соли Fe^{2+} , в то время как синтез всех других типов привитых сополимеров целлюлозы с винильными мономерами при применении этого метода протекает без образования гомо-

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

** В экспериментальной части работы принимала участие В. В. Ларина.

*** Выражаем благодарность Е. Г. Карапетяну за предоставленный мономер.

полимера. Только при использовании в качестве восстановителя солей Cu^{+1} , которые обладают меньшим нормальным электродным окислительно-восстановительным потенциалом, удалось осуществить реакцию синтеза привитого сополимера целлюлозы с ПМВК без одновременного образования гомополимера.

Таблица 1

Влияние метода прививки на состав полученного привитого сополимера

Метод прививки	Условия реакции	Состав привитого сополимера, %	
		целлюлоза	ПМВК
I	0—5°; концентрация МВК 5%; концентрация Ce^{4+} 0,0024 моль/л	100	0
II	80°; концентрация МВК 5%; концентрация Fe^{2+} 0,1%	90,4	9,6
III	Концентрация МВК 5%; концентрация H_2O_2 0,0025%	96,9	3,1
IV	80°; концентрация HVO_3 $9,11 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация МВК 5%	85,5	14,5
Va	80°; концентрация МВК 5%; Fe^{2+} 1 моль/моль NH_2 -групп	94,9	15,7
Vb	80°; концентрация МВК 5%; Cu^{+1} 1 моль/моль NH_2 -групп	82,9	17,1

Было исследовано влияние температуры, концентрации МВК в водном растворе, продолжительности реакции, концентрации восстановителя и модуля ванны на состав получаемого привитого сополимера.

Данные о влиянии температуры реакции на состав получаемого привитого сополимера приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, при повышении температуры до 50° содержание ПМВК в привитом сополимере возрастает. Дальнейшее повышение температуры не дает значительного увеличения содержания привитого компонента.

Таблица 2

Влияние температуры на состав привитого сополимера

(Продолжительность 6 час., [ПМВК] = 5%, $[CuCl]$ = 1 моль/моль NH_2 -групп, содержание азота в алкилированной ткани 0,495%, модуль ванны 50)

Температура, °C	Состав сополимера, %		Содержание CO-групп в привитом сополимере, % *	Содержание CO-групп, % от теоретически возможного содержания **
	целлюлоза	ПМВК		
0	99,1	0,9	0,26	73,0
20	98,8	1,2	0,41	81,5
40	92,2	7,8	2,60	83,0
50	86,0	14,0	4,10	82,9
60	84,9	15,1	4,25	83,1
80	82,9	17,1	5,05	83,0
100	85,7	14,3	4,70	81,5

* Содержание кетогрупп в целлюлозе определяли методом оксимирования. ** Под теоретическим содержанием кетогрупп подразумевается содержание кетогрупп в привитом сополимере при данном количестве привитого ПМВК, если кетогруппы МВК не участвуют в реакции полимеризации.

Данные о влиянии продолжительности реакции на состав привитого сополимера приведены в табл. 3.

Как видно из этих данных, увеличение продолжительности реакции свыше 1 часа в принятых нами условиях проведения процесса не приводит

к повышению содержания ПМВК в привитом сополимере. Существенное влияние на состав привитого сополимера оказывает концентрация мономера в водном растворе при следующих условиях реакции: 80°, время реакции 1 час, модуль ванны 50, $[CuCl] = 1$ моль/моль NH₂-групп, содержание азота в алкилированной целлюлозе 0,495%.

Таблица 3

Влияние продолжительности реакции на состав привитого сополимера

(80°, [МВК] = 5%, $[CuCl] = 1$ моль/моль NH₂-групп, содержание азота в алкилированной целлюлозе 0,495%, модуль ванны 50)

Продолжительность реакции, часы	Состав сополимера, %		Содержание CO-групп в привитом сополимере, %	Содержание CO-групп, % от теоретически возможного содержания
	целлюлоза	ПМВК		
0,5	87,6	12,4	2,10	85,0
1,0	82,9	17,1	5,25	83,0
3,0	83,1	16,9	5,00	82,0
4,0	83,9	16,1	4,50	79,0
5,0	83,6	16,4	4,55	80,0
6,0	82,9	17,1	5,25	83,0

Данные, иллюстрирующие это влияние, приведены ниже:

Концентрация МВК, %	0,5	1,0	3,0	5,0
Состав привитого сополимера, %:				
целлюлоза	99,5	98,5	89,0	82,0
ПМВК	0,5	1,5	11,0	17,1

Изменение концентрации CuCl в растворе от 1 до 3 молей на моль NH₂-группы не влияет на состав получаемого привитого сополимера. Изменение модуля ванны также не оказывает существенного влияния на содержание ПМВК в привитом сополимере.

Было проведено предварительное исследование некоторых свойств привитых сополимеров, в частности светостойкости, термостойкости и устой-

Таблица 4

Влияние прививки ПМВК на изменение прочности привитого сополимера после облучения

Время облучения, часы	Прочность ткани, кГ/см ²	
	исходная	из привитого сополимера
0	8,9	7,0
5	3,2	6,6
10	2,8	5,4
15	2,7	5,2

П р и м е ч а н и е. Для исследования физико-механических свойств привитого сополимера целлюлозы с ПМВК применяли ткань из привитого сополимера следующего состава: целлюлоза 82,9%; ПМВК 17,1%; содержание кетогрупп 5,05%.

чивости к истиранию. Испытание на светостойкость проводили облучением образцов ртутнокварцевой лампой ПРК-2 при 60° и последующим определением разрывной прочности.

Данные о влиянии введения кетогруппы в макромолекулу модифицированной целлюлозы на изменение ее светостойкости приведены в табл. 4.

Таблица 5

Влияние прививки ПМВК на изменение прочности привитого сополимера после прогрева

Продолжительность прогрева, часы	Прочность ткани, кГ/см ²	
	исходная	из привитого сополимера
0	8,9	7,0
76	8,0	1,4
141	7,2	0,9
251	5,7	0,4

Из приведенных данных видно, что в результате введения небольшого количества кетогрупп в макромолекулу целлюлозы светостойкость целлюлозного материала значительно повышается.

Испытание на термостойкость характеризуется необратимыми изменениями прочности после нагревания исследуемого образца в термостате при повышенной температуре. При испытании на термостойкость образцы выдерживали в термостате при 150° в течение различного времени. Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, введение кетогрупп в макромолекулу модифицированной целлюлозы резко снижает устойчивость модифицированной целлюлозной ткани к действию повышенных температур в присутствии кислорода воздуха, что, по-видимому, объясняется большой скоростью окисления этого материала.

Прочность ткани к истиранию характеризовалась на машине ИТ-3 числом циклов нагружения, приводящих к износу ткани. Было установлено, что прочность к истиранию у исходной и привитой ткани приблизительно одинакова.

Следовательно, введение кетогрупп в макромолекулу целлюлозы обуславливает изменение устойчивости этого материала к различным воздействиям, причем введение этого типа функциональных групп повышает устойчивость макромолекулы целлюлозы (светостойкость), стабилизируя макромолекулу к действию световых лучей и понижая ее устойчивость к действию повышенных температур.

Методическая часть *

Получение привитого сополимера целлюлозы с полиметилвинилкетоном. Первой стадией при получении привитого сополимера являлось алкилирование целлюлозы, которое проводили по ранее описанному методу [6]. В качестве исходного целлюлозного материала применяли вискозную липапельную ткань.

Полученный препарат алкилированной целлюлозы помещали в диазотирующую смесь (водный раствор NaNO_2 и HCl). Концентрация нитрита натрия 1,2%, концентрация HCl — 5,85%, модуль ванны 100. Диазотирование проводили при 0—5° в течение 15 мин., затем образец промывали ледяной водой до нейтральной реакции и сразу помещали в раствор мономера. Получение привитого сополимера целлюлозы с ПМВК проводили, применяя 5%-ный водный раствор МВК. В качестве восстановителя использовали CuCl в количестве, эквивалентном содержанию аминогрупп в алкилпроизводном целлюлозы.

После окончания прививки образец ткани экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета, затем промывали для удаления мономера и других реагентов. В тщательно промытом и высушеннем образце определяли содержание карбонильных групп методом оксимирования.

Определение содержания кетогрупп в привитом сополимере целлюлозы и ПМВК. Навеску вещества (0,15 г) помещают в колбу с притертой пробкой и заливают раствором свежеперекристаллизованного $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (концентрация $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 43 г/л; pH 5 вследствие добавления 207 мл 0,5 NaOH на 1 л раствора $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). Модуль ванны 1 : 100, время обработки 1,5 часа. Затем отбирают 10 мл исходного раствора и титруют 0,1 н. раствором H_2SO_4 по бромфеноловому синему. Одновременно ставят глухой опыт.

Выводы

1. Впервые получено производное целлюлозы, содержащее кетогруппы, синтезом привитого сополимера целлюлозы с полиметилвинилкетоном.
2. Исследовано влияние различных факторов на процесс привитой сополимеризации и состав получаемого сополимера. Определены условия синтеза привитого сополимера без одновременного образования гомополимера.

* Методическая часть дана для получения привитого сополимера целлюлозы с ПМВК без одновременного образования гомополимера.

3. Показано, что введение кетогрупп в макромолекулу целлюлозы заметно повышает светостойкость и резко снижает термостойкость такой модифицированной целлюлозы.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
17 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. U. Kamagawa, U. Sekia, Text. Res. J., 31, 585, 1961; Ф. Ида, Ю. Такаяма, РЖХим, 14, Р98, 1961.
2. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 12.
3. Б. П. Морин, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1455, 1965.
4. D. J. Bridgeford, Industr. and Engng Chem., 1, 45, 1962.
5. Р. М. Лившиц, Д. А. Предводитель, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 60.
6. З. А. Роговин, Сунь Туй, А. Д. Вирник, Н. М. Хвостенко, Высокомолек. соед., 4, 571, 1962.

SYNTHESIS OF CELLULOSE-POLYMETHYLVINYLKETONE GRAFT COPOLYMERS

A. Ya. Korotkova, Z. A. Rogovin

Summary

A cellulose graft copolymer containing keto groups has been synthesized. It has been shown that the graft copolymerization may proceed both with and without homopolymer formation. A preliminary study of some properties of the graft copolymers, in particular, light resistance, thermostability and wear resistance has been made.
