

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 2

УДК 541.64+661.728.82+678.746

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА *

*Р. И. Кавалюнас, Г. Д. Шершнева, Р. М. Лившиц,
З. А. Роговин*

Для придания изделиям из ацетатов целлюлозы (АЦ) ряда практически ценных свойств (антистатических, ионообменных, повышенной адгезии и др.) их целесообразно модифицировать полимерами, содержащими ионогенные группы, и, в частности, поли-2-метил-5-винилпиримидином (ПМВП). Принципиально решение этой задачи возможно путем механического смешения вторичных (ВАЦ) или триацетатов целлюлозы (ТАЦ) с ПМВП. Однако ВАЦ и особенно ТАЦ плохо совмещаются с ПМВП, что в большинстве случаев приводит к невозможности использования таких смесей. Учитывая, что одним из основных преимуществ, реализуемых при модификации полимерных материалов путем прививки, является достижение совместимости двух несовмещающихся гомополимеров при смешении их с привитым сополимером [1], мы считали целесообразным исследовать возможность модификации ВАЦ и ТАЦ путем прививки ПМВП.

Ниже приведены основные результаты, полученные при синтезе и исследовании некоторых свойств привитых сополимеров ВАЦ и ТАЦ с ПМВП.

Синтез привитых сополимеров ВАЦ с ПМВП. В настоящей работе мы не ставили цели разработать практически приемлемый метод синтеза привитых сополимеров. Привитую сополимеризацию осуществляли по разработанному в нашей лаборатории методу, основанному на разложении в присутствии восстановителя предварительно введенных в макромолекулу эфиров целлюлозы перекисных групп [2]. Характерной особенностью этого метода является введение перекисных групп путем окисления полимеров системой $H_2O_2 - Fe^{2+}$ (или Fe^{3+}).

Окисление предварительно набухших в 30%-ной уксусной кислоте ВАЦ (содержание связанной уксусной кислоты — 54,85%) и ТАЦ (содержание связанной уксусной кислоты — 62,44%) осуществляли при 30° окислительно-восстановительной системой $H_2O_2 - Fe^{3+}$. Привитую сополимеризацию проводили в 15%-ном (по МВП) водном растворе фосфорнокислой соли МВП при 20°. В принятых условиях проведения реакции удается получать продукты, содержащие до 30% ПМВП от веса АЦ. Содержание ПМВП в продукте привитой сополимеризации определяется главным образом продолжительностью прививки и содержанием активного кислорода в исходных эфирах целлюлозы, т. е. концентрацией H_2O_2 и продолжительностью окисления. Некоторые данные, подтверждающие эти выводы для синтеза привитых сополимеров на основе ВАЦ, приведены на рис. 1 и 2.

Характеристика и некоторые свойства привитого сополимера. В результате привитой сополимеризации получали продукт, состоящий из АЦ,

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

фосфорнокислой соли ПМВП ($\text{PMVP}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$) и привитого сополимера ВАЦ (или ТАЦ) и ПМВП· H_3PO_4 (продукт (1), см. схему). Для извлечения не вошедшего в состав привитого сополимера АЦ проводили экстракцию ацетоном (в случае ВАЦ) или метиленхлоридом (при прививке к ТАЦ). Предварительно было показано, что механическая смесь АЦ и ПМВП· H_3PO_4 в принятых условиях экстракции полностью разделяется на составляющие гомополимеры. После выделения гомополимера АЦ (продукт (3)) из оставшегося полимера (продукт (2)) вытесняли H_3PO_4 обработкой NaHCO_3 и экстракцией продукта (4) метанолом извлекали гомо-ПМВП (продукт (5)). Для доказательства полноты фракционирования

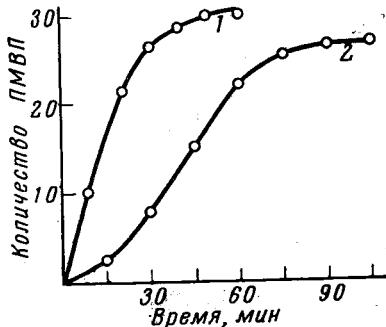


Рис. 1

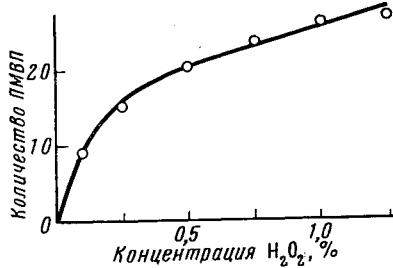


Рис. 2

Рис. 1. Влияние продолжительности окисления и прививки сополимеризации на количество ПМВП (% от веса ацетата целлюлозы) в продукте привитой сополимеризации:

1 — при окислении, 2 — при прививке.

Условия реакции: $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1\%$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\%$; температура при окислении 30° , при прививке 20° ; концентрация мономера 15%.

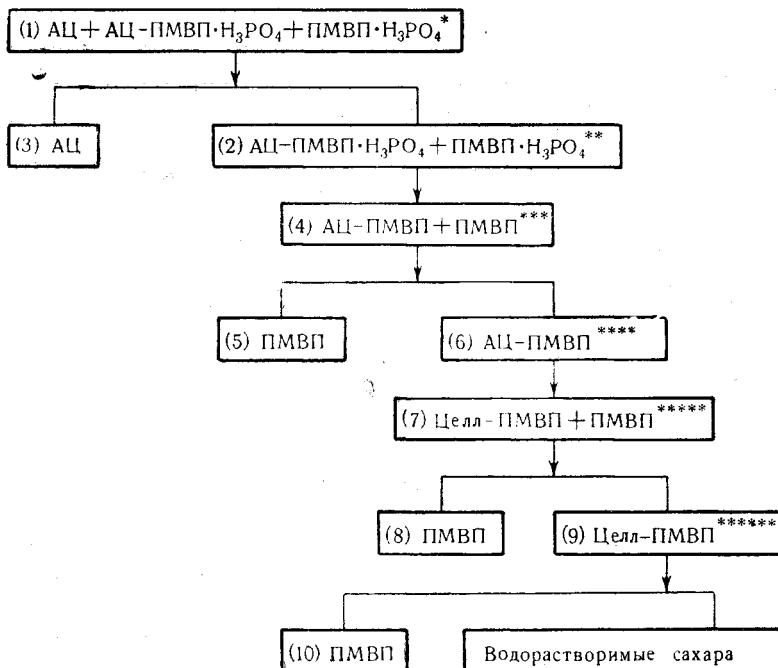
Рис. 2. Влияние концентрации H_2O_2 на количество ПМВП (% от веса ацетата целлюлозы) в продукте привитой сополимеризации

Условия реакции: $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1\%$; температура при окислении 30° , при прививке 20° ; концентрация мономера 15%; продолжительность окисления 30 мин., продолжительность прививки 90 мин.

выделенный привитый сополимер (продукт (6)) трижды переосаждали из ацетона (привитый сополимер ВАЦ) или метиленхлорида (привитый сополимер ТАЦ) в метанол, являющийся растворителем ПМВП, и после каждого переосаждения анализировали на содержание азота по Дюма. Состав продукта при указанной обработке не изменяется. При проведении настоящего исследования представляло интерес выяснить, связан ли ПМВП непосредственно с пирановым циклом макромолекулы целлюлозы или эта связь осуществляется через сложноэфирные группы. Для выяснения этого вопроса привитый сополимер обрабатывали 0,5 н. NaOH в условиях, принятых для омыления АЦ [3], и затем экстракцией метанолом выделяли ПМВП, связанный со сложноэфирными группами АЦ (продукт (8)). Гидролизом целлюлозы, входящей в состав привитого сополимера (продукт (9) — 72%-ной H_2SO_4), выделяли ПМВП, привитый непосредственно на целлюлозу (продукт (10)).

В условиях фракционирования могло иметь место растворение наряду с гомополимером и некоторого количества привитого сополимера, обогащенного одним компонентом [4]. Поэтому выделенные в результате экстракции гомо-АЦ (продукт (3)) и гомо-ПМВП (продукт (5)) анализировали на содержание азота.

Схема фракционирования и характеристики продуктов привитой сополимеризации



* Экстракция ацетоном (метиленхлоридом). ** Обработка NaHCO₃. *** Экстракция метанолом. **** Омыление NaOH. ***** Экстракция метанолом. ***** Гидролиз 72%-ной H₂SO₄.

Примечание. В продукте (4) содержание фосфора равно нулю; содержание азота в продукте (10) составляет 11,6%.

Было установлено, что содержание азота в продукте (3) составляет 0,45, а в продукте (5) — 11,5% * (теоретическое содержание азота в ПМВП — 11,76%). Более низкое содержание азота в продукте (5) нельзя объяснить ошибкой анализа, так как в выделенном путем омыления АЦ, привитом ПМВП (продукт (8)), было найдено 11,7% азота. Наличие азота в продукте (3) и заниженное содержание азота в продукте (5) указывают на то, что в условиях экстракции гомополимеров имеет место растворение некоторого количества привитого сополимера. Этот факт является дополнительным доказательством наличия химической связи между АЦ и ПМВП.

Ниже приведены некоторые характеристики продуктов привитой сополимеризации:

Продукт привитой сополимеризации	ВАЦ	ТАЦ
Количество ПМВП в продукте привитой сополимеризации (% от веса АЦ)	26,5	44,5
Количество АЦ, не вошедшего в реакцию (% от исходного (3)) *	74,1	68,5
Количество привитого ПМВП (% от про-реагировавшего мономера)	61,5	64,1
Распределение привитого ПМВП: связанного с эфирными группами (8) связанного с макромолекулой целлюло- зы (10)	18,9 81,1	43,0 57,0

* Анализу подвергали переосажденные из оптически прозрачных растворов препараты.

Молекулярный вес**:			
гомополимера ПМВП (5)	26	620	33 100
ПМВП, связанного с эфирными группами (8)	45	360	44 670
ПМВП, связанного с макромолекулой целлюлозы (10)	52	140	47 320
исходного АЦ	128	200	151 460
продукта (3)	75	180	71 450
привитого сополимера (6), осмотический	116	460	136 000
Состав сополимера, %:			
ПМВП	38,6	48,3	
АЦ	61,4	51,7	
Число привитых цепей, приходящихся на 1 макромолекулу АЦ	0,93	1,45	

Причесания. 1) Условия получения продукта привитой сополимеризации см. рис. 1, кривая 2; время прививки 90 мин. 2) Мол. вес ПМВП определяли вискосиметрически в диметилформамиде при 25°. Расчет вели по формуле: $[\eta] = 1,3 \cdot 10^{-4} M^{0.76}$ [5]. 3) Мол. вес ВАЦ определяли вискосиметрически в ацетоне при 25°. Расчет вели по формуле: $[\eta] = 2,8 \cdot 10^{-4} M^{0.78}$ [6]. 4) Мол. вес ТАЦ определяли вискосиметрически в смеси метиленхлорид-этанол 80 : 20 при 25°. Расчет вели по формуле: $[\eta] = 0,0156 (K\eta)^{0.834}$ [7].

* Цифры в скобках соответствуют номерам продуктов на схеме.

** При расчете за молекулярный вес основной цепи принимали молекулярный вес продукта (3), а молекулярный вес привитой цепи рассчитывали по формуле: $aM_1 + bM_2 = M$, где M — мол. вес привитой цепи, a и b — весовые доли ПМВП, привитого на ацетильные группы и макромолекулу целлюлозы, а M_1 и M_2 — мол. веса соответствующих продуктов (8) и (10).

Из приведенных данных видно, что как при прививке к ВАЦ, так и при синтезе привитых сополимеров ТАЦ в принятых условиях реакции удается получать привитые сополимеры с высоким содержанием привитого ПМВП. Большая часть исходного АЦ (~70%) не вступает в привитую сополимеризацию.

Характерной особенностью прививки к АЦ является получение привитых сополимеров, значительное количество привитого компонента в которых связано с ацетильными группами, причем это количество увеличивается с возрастанием степени этерификации исходного полимера.

Молекулярные веса привитых на ВАЦ или ТАЦ цепей ПМВП при одинаковых условиях проведения привитой сополимеризации близки. В обоих случаях молекулярный вес привитых цепей приблизительно вдвое выше молекулярного веса гомополимера. Этот факт, отмечавшийся и ранее при исследовании гетерогенной привитой сополимеризации [8], объясняется затруднением обрыва растущей привитой цепи в высоковязкой среде. Число привитых цепей на одну макромолекулу в привитых сополимерах, не содержащих обоих гомополимеров, в выбранных нами примерах близко к единице.

Однако следует подчеркнуть, что при расчете числа привитых цепей, приходящихся на 1 макромолекулу исходного полимера, необходимо пользоваться среднечисленными молекулярными весами, в то время как в настоящей работе молекулярные веса определяли вискосиметрически. Определить молекулярные веса осмотическим методом не удалось из-за наличия в привитом ПМВП низкомолекулярной фракции, проходящей через мембранны. Это обстоятельство приводит к выводу, что приведенные выше молекулярные веса являются завышенными и, следовательно, степень разветвленности привитого сополимера несколько выше, чем это показано.

Привитые сополимеры растворяются в общих для составляющих их гомополимеров растворителях (диметилформамид, пиридин, диоксан, диметилсульфоксид — привитые сополимеры ВАЦ; метиленхлорид, хлороформ — привитые сополимеры ТАЦ), но не растворяются в селективных для ПМВП растворителях (метанол, бензол, четыреххлористый углерод).

С целью получения некоторых данных о растворимости привитых сополимеров проводили турбидиметрическое титрование ПМВП, ВАЦ, привитого сополимера ВАЦ — ПМВП и механической смеси ВАЦ и ПМВП того

же состава, что и привитый сополимер *. Результаты этого исследования приведены на рис. 3.

Из приведенных данных видно, что кривая для привитого сополимера отличается от кривой для механической смеси, что указывает на различную природу исследуемых продуктов.

Заслуживает внимания тот факт, что если растворимость механической смеси является промежуточной по сравнению с растворимостью отдельных

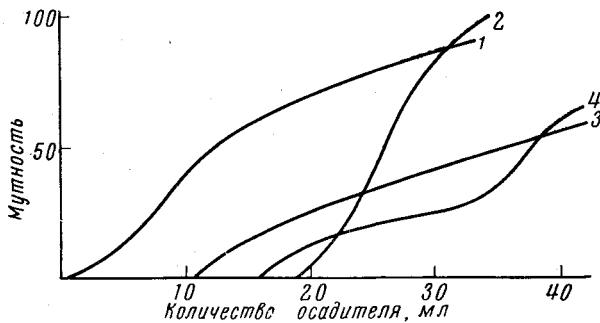


Рис. 3. Зависимость мутности от количества осадителя.

Осадитель — петролейный эфир; концентрация исходного раствора 0,005 г/мл; температура 25°; подача раствора — 0,2 мл на 1 цикл. Рабочий цикл 170 сек. Количество исходного раствора 50 мл. 1 — привитый сополимер, 2 — ПМВП, 3 — ВАЦ, 4 — механическая смесь ВАЦ и ПМВП

гомополимеров (порог осаждения механической смеси — 15,8 мл при порогах осаждения ВАЦ и ПМВП — 10,6 и 18,8 мл соответственно), привитый сополимер начинает осаждаться уже при добавлении 3,4 мл осадителя. Понижение растворимости при прививке даже в тех случаях, когда отдельные гомополимеры привитого сополимера имеют общий растворитель, отмечавшееся и ранее при исследовании привитых сополимеров нитратов целлюлозы и полибутилметакрилата [9], обусловлено изменением полярности продуктов при прививке и специфическим взаимодействием основной и привитой цепи.

Дополнительные данные о некоторых свойствах растворов привитых сополимеров, составляющих их гомополимеров, механической смеси гомополимеров и смеси гомополимеров и привитого сополимера приведены в таблице.

Из приведенных в таблице данных видно, что если $[\eta]$ механической смеси гомополимеров является промежуточной между показателями для АЦ и ПМВП, вязкость привитых сополимеров значительно выше вязкости любого гомополимера, причем при близких молекулярных весах величина $[\eta]$ тем больше, чем менее совместимы гомополимеры, составляющие привитый сополимер ($[\eta]$ значительно выше в случае привитых сополимеров ТАЦ).

Приведенные в таблице данные показывают, что введение привитого сополимера в раствор механической смеси двух несовместимых гомополимеров позволяет получать стабильные растворы. Сопоставление вязкости и стабильности растворов привитых сополимеров и продуктов привитой сополимеризации приводит к выводу, что в некоторых случаях более целесообразно использовать смеси, состоящие из двух гомополимеров и привитого сополимера, чем чистый привитый сополимер. Следовательно, при синтезе привитых сополимеров, предназначенных для последующей пере-

* Турбидиметрическое титрование проведено в проблемной лаборатории МТИМП Г. И. Волковой, которой авторы выражают глубокую благодарность.

Некоторые свойства растворов

№ п. п.	Образец	[η] *, дл/г	Стабильность растворов
1	Привитый сополимер ВАЦ и ПМВП (6) **, состав 61,4/38,6	2,13	+
2	ВАЦ (3)	1,69	+
3	ПМВП (8)	0,45	+
4	Механическая смесь ВАЦ (3) и ПМВП (8), состав 61,4/38,6	1,26	7%-ные растворы в диметилформамиде расслаиваются через 24 часа при 20°. Пленки мутные
5	Механическая смесь ВАЦ (3), ПМВП (8) и привитого сополимера ВАЦ и ПМВП (6) Состав: ВАЦ 58,5%; ПМВП 7,43% и привитый сополимер 34,07%	1,87	+
6	Привитый сополимер ТАЦ и ПМВП (6), состав 51,7/48,3	3,0	+
7	ТАЦ (3)	1,55	+
8	ПМВП (8)	0,44	+
9	Механическая смесь ТАЦ (3) и ПМВП (8), состав 51,7/48,3	1,35	3%-ные растворы в метиленхлориде расслаиваются через 24 часа при 20°. Пленки получить не удается
10	Механическая смесь ТАЦ (3), ПМВП (8) и привитого сополимера ТАЦ — ПМВП (6) Состав: ТАЦ 47,4%; ПМВП 11,1%; привитый сополимер 41,5%	2,23	+

* [η] для образцов 1—5 определяли в диметилформамиде при 25°, а для образцов 6—10 — в смеси метиленхлорид — этанол (30 : 20) при 25°.

** Цифры в скобках соответствуют номерам продуктов приведенных на схеме + означает, что 12%-ные растворы не расслаиваются при хранении при 20° в течение 3 месяцев, а пленки, отлитые из таких растворов, прозрачны и удовлетворительны по механическим показателям.

работки в изделия из раствора, образование наряду с привитым сополимером и некоторого количества гомополимеров в ряде случаев не является недостатком.

Выводы

1. Путем разложения предварительно введенных в макромолекулу эфиров целлюлозы перекисных групп синтезированы привитые сополимеры вторичных и триацетатов целлюлозы с поли-2-метил-5-винилициридином.
2. Выделены и охарактеризованы привитые сополимеры, не содержащие обоих гомополимеров.
3. Исследованы некоторые свойства растворов привитых сополимеров. Показано, что введение привитого сополимера в раствор механической смеси несовместимых гомополимеров приводит к получению стабильных растворов.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
25 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Н. А. Ивенкова, А. А. Фролова, Р. М. Лившиц, А. А. Мовсун-Заде, А. А. Конкин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 1965, 1964.
2. Б. П. Морин, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1463, 1965.

3. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, Гизлэгпром, 1957, стр. 228.
 4. Р. М. Лившиц, А. А. Фролова, П. В. Козлов, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 1922, 1964.
 5. Н. Сато, Т. Ямamoto, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 80, 1393, 1959.
 6. W. R. Moore, B. M. Tidswell, J. Appl. Chem., 4, 232, 1958.
 7. E. E. Cumbebridge, W. G. Harland, J. Text. Inst., 49, T679, 1958.
 8. В. Станнет, У. Веллонс, Х. Ясуда, Химия и технол. полимеров, 12, 58, 1963.
 9. Я. Л. Раскин, Р. М. Лившиц, А. А. Берлин, Лакокрасочные материалы и их применение, 4, 8, 1960.
-

**SYNTHESIS, SOME CHARACTERISTICS AND PROPERTIES
OF CELLULOSE ACETATE AND POLY-2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE
GRAFT-COPOLYMERS**

*R. I. Kavalunas, G. D. Shereshneva, R. M. Livshits,
Z. A. Rogovin*

Summary

Graft-copolymers of cellulose secondary and tri-acetates with poly-2-methyl-5-vinyl-pyridine were synthesized by thermal decomposition of peroxide groups preintroduced into cellulose esters macromolecules. Copolymers freed of both homopolymers were separated and characterized. It was shown that addition of the graft-copolymer into solution of the mechanical mixture of homopolymers results in getting stable solutions.