

NEUE METHODEN DER CHEMISCHEN MODIFIZIERUNG VON ACETYLCELLULOSE

Z. A. ROGOVIN

*Das Textilinstitut von Moskau, Kafedra Isskustw. Volokna,
Ul. Doaskaja 62, Moskau, U.R.S.S.*

EINLEITUNG

Die Acetylcellulose ist einer der wichtigsten Ester der Cellulose, der eine breite Verwendung gefunden hat. In den letzten Jahren hat man wichtige Ergebnisse in Richtung zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften verschiedener Produkte, die aus Acetylcellulose hergestellt werden, erzielt. Das betrifft vor allem Acetatfasern, besonders Triacetatfasern und Triacetatfolien, sowie die Rationalisierung der Produktionsmethoden.

Aber bis heute weisen die Acetatfasern erhebliche Nachteile auf, die die Steigerung der Herstellung und Anwendung dieser billigen und hochwertigen künstlichen Fasern hemmen. Zu diesen Nachteilen gehören: niedrige Festigkeit, erhebliche Schwierigkeiten beim Färben, niedrige Reibungsbeständigkeit und leichte Elektrisierbarkeit des Fertigproduktes.

Auch ist es nötig, die Eigenschaften der Triacetatfolien zu verbessern. Das bezieht sich besonders auf die Erhöhung der Elastizität, Hydrofobizität, Verminderung der Schrumpfung, Erhöhung der Adhäsion zur Unterschicht, was für die Herstellung von Kinofilmen wichtig ist.

Einige dieser Nachteile können durch die sogenannte Strukturmodifizierung behoben werden. Durch Erhöhung des Molekulargewichts der Acetylcellulose und besonders durch Änderung der Spinnbedingungen kann eine erhebliche Steigerung der Festigkeit der Fasern sowie in bestimmtem Ausmasse auch der Elastizität der Folien erzielt werden.

Aber diese interessanten Fragen der Strukturmodifizierung bilden nicht das Thema dieses Vortrags und werden deshalb im folgenden nicht besprochen. Die Anwendung der Methoden für die chemische Modifizierung der Acetylcellulose für die vorbestimmte Veränderung der chemischen Struktur und somit der Eigenschaften der Acetylcellulose können von grosser Bedeutung für die Beseitigung der oben erwähnten Nachteile und für die Herstellung von Fasern und Folien mit wichtigen technischen Eigenschaften sein.

Unter den verschiedenen Methoden der chemischen Modifizierung der Acetylcellulose sind folgende unserer Meinung nach am interessantesten: (a) die Synthese von neuen Typen gemischter Celluloseester; (b) die Herstellung von Fasern und wahrscheinlich auch von Folien aus Lösungen der Mischungen der Acetylcellulose mit einigen synthetischen Polymeren; (c) die Synthese von Pfropfcopolymeren der Acetylcellulose.

Ein bestimmtes Interesse für die Erzielung einer echten Färbung der Acetylcellulose und aus ihr hergestellter Fertigwaren hat eine in der UdSSR

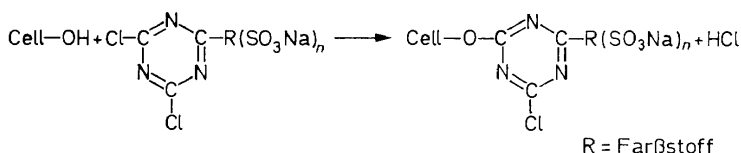
ausgearbeitete Methode der Herstellung der Acetylcellulose aus chemisch gefärbter Cellulose.

Wir fassen in diesem Vortrag die Ergebnisse kurz zusammen, die bei der Untersuchung der oben erwähnten Acetylcellulose erzielt wurden.

HERSTELLUNG DER CHEMISCH GEFÄRBTEN ACETYLCELLULOSE UND ACETATFASERN

Bekanntlich sind in den letzten Jahren Methoden der chemischen Färbung der Cellulosefasern ausgearbeitet worden, die eine grosse praktische Anwendung gefunden haben. Diese Methoden beruhen auf einer chemischen Reaktion von Farbstoffmolekülen mit reaktionsfähigen Gruppen von Cellulosemakromolekülen (OH-Gruppen).

Diese Reaktion verläuft nach folgendem Schema, gezeigt am Beispiel des Zusammenwirkens der Cellulose mit sogenannten Proziionsfarbstoffen:



Das Reaktionsprodukt der Cellulose mit diesen Farbstoffen ist genügend beständig und zersetzt sich bei der nachfolgenden Acetylierung der gefärbten Cellulose weder in heterogenem noch in homogenem Medium¹. Bei der Veresterung verfärbt sich das Reaktionsgemisch nicht, was beweist, dass der Farbstoff bei dieser Bearbeitung auch in kleinsten Mengen nicht von den Fasern abgetrennt wird. Einige Farbstoffe, die bestimmte funktionelle Gruppen besitzen, die mit dem Acetylierungsgemisch reagieren, z.B. aromatische Amino- und Imino-gruppen, ändern ihre Farbe bei der Veresterung der Cellulose. Im Laufe von systematischen Untersuchungen ist es gelungen, ungefähr 30 Farbstoffe auszuwählen, die das ganze Spektrum der erforderlichen Farben decken. Diese Farbstoffe ändern nicht ihre Farbe bei Acetylierung und nachfolgender Verarbeitung der gefärbten Acetylcellulose zu Fasern. Wie zu erwarten war, haben die hergestellten gefärbten Acetatfasern eine sehr grosse Farbbeständigkeit bei verschiedenen Nassbehandlungen, Reibungen und Belichtung. Wahrscheinlich kann diese Methode der Herstellung von gefärbten Acetatfasern, die keine spezielle Apparatur fordert, eine praktische Anwendung besonders bei der Herstellung von Acetatstapelfasern finden. Die chemische Färbung kann in Rollen durchgeführt werden, direkt nach der Bleiche und dem Waschen der Baumwolle und der Zellstoffcellulose. Die gleiche Herstellungsmethode gefärbter Acetylcellulose wurde auch in Westdeutschland vorgeschlagen².

DIE SYNTHESE VON EINIGEN NEUEN TYPEN DER CELLULOSEESTER DER ESSIGSÄURE UND ANDERER SÄUREN

Aus der grossen Zahl von verschiedenen Typen gemischter Celluloseester möchte ich nur zwei neue erwähnen. Die Anwendung dieser Ester ist von

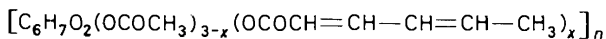
Interesse für die weitere Verbesserung der Eigenschaften von Acetatcellulosefolien.

Ein gemischter Ester von Cellulose und Essigsäure sowie Hexafluor-isobuttersäure wird durch Umsetzung von teilweise hydrolysiertes Acetylcellulose mit Hexafluordimethylketen hergestellt. Diese Reaktion verläuft nach folgendem Schema³:



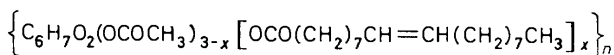
Dieser gemischte Celluloseester löst sich in Aceton und Dimethylformamid. Die Folien, die aus diesem Celluloseester hergestellt werden, haben im Vergleich mit Triacetatfolien eine erheblich niedrigere Hydrophilität (Wasseraufnahme 0,3 Prozent, im Falle der Triacetatfolien 1,2 Prozent). Diese Eigenschaft hat eine grosse Bedeutung bei der Herstellung von Folien, die ihre Dimensionen bei starken Feuchtigkeitsschwankungen nicht ändern.

Ein bestimmtes Interesse hat auch die Synthese von gemischten Celluloseestern mit Essigsäure und höheren Fettsäuren, besonders ungesättigten Säuren, wie z.B. Acetooleaten von Cellulose. Solcher Celluloseester wird durch Zugabe von 10–20 Prozent (vom Gewicht des Gemisches) der bestimmten höheren ungesättigten Fettsäure zum Acetylierungsgemisch hergestellt⁴. Solche gemischten Celluloseester haben folgende Struktur:



$$x = 0,02 - 0,2$$

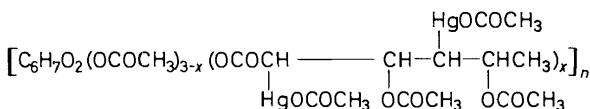
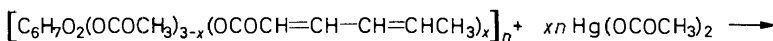
Celluloseacetosorbat



$$x = 0,05 - 0,1$$

Celluloseacetooleat

Die Einführung geringerer Mengen der Reste von höheren Fettsäuren in das Makromolekül der Celluloseester bewirkt in bestimmten Grenzen die innere Plastifizierung von Folien. Insbesondere haben solche Folien im Vergleich mit Triacetatfolien, die ohne Zugabe von Plastifikatoren hergestellt werden, eine erhöhte Beständigkeit gegenüber mehrfachen Deformationen. Die Einführung kleiner Mengen von Doppelbindungen in das Cellulosemolekül eröffnet die Möglichkeit, weitere Umsetzungen dieser Cellulosederivate sowie der aus ihnen hergestellten Fasern und Folien durchzuführen. So wird zum Beispiel durch Einwirkung von wässrigen oder alkoholischen Lösungen von Quecksilberacetat ein Quecksilberderivat der Acetylcellulose hergestellt, das deutlich ausgedrückte bakterizide Eigenschaften besitzt. Diese Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Auf gleicher Weise kann man auch die Anlagerung an die Doppelbindung von Halogenen sowie auch von Rodan und anderen funktionalen Gruppen erreichen.

HERSTELLUNG VON FASERN AUS LÖSUNGEN DER GEMISCHE DER ACETYLCELLULOSE MIT DEN SYNTHETISCHEN POLYMEREN

Diese Modifizierungsmethode der Acetylcellulose hat ein bestimmtes Interesse, obwohl sie bis heute keine breite Anwendung gefunden hat. Es sind einige Ergebnisse veröffentlicht worden⁵ über das Spinnen von Fasern aus Lösungen der Gemische von Acetylcellulose und Polyacrylonitril in Dimethylformamid nach dem Trockenspinnverfahren. Die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Fasern sind additiv. Aber andere Eigenschaften dieser Fasern, insbesondere Reibungswiderstand und Elastizität, sind nicht eingehend beschrieben.

Sowjetische Forscher haben das Herstellungsverfahren aus Lösungen des Gemisches aus 80–85 Prozent chloriertem Polyvinylchlorid und 20–15 Prozent Acetylcellulose in Aceton vorgeschlagen⁶—die sogenannten Acetochlorin—fasern.

Aber diese Fasern, die verhältnismässig kleine Mengen von Acetylcellulose enthalten, können hauptsächlich als eine Modifizierung von chlorierten Polyvinylchloridfasern (besonders zur Erhöhung der Thermostabilität der Fasern) betrachtet werden.

Ein erheblicher Nachteil der Herstellungsmethoden von Fasern aus Lösungen der Polymergemische besteht in der schlechten Verträglichkeit dieser Polymere in Lösung, auch im Fall von gemeinsamem Lösungsmittel. Das bewirkt eine niedrige Stabilität, Teilung der Lösung in zwei Schichten, was die Anwendung solcher Lösungen zur Herstellung von Fasern bedeutend erschwert⁷. Dieser Nachteil wird bei Herstellung von Fasern der gepfropften Acetylcellulosecopolymeren vollkommen beseitigt.

DIE SYNTHESE VON PFROPFCOPOLYMEREN DER ACETYLCELLULOSE

Diese Methode der Modifizierung der chemischen Zusammensetzung und der Eigenschaften von Polymeren ist eine der perspektivsten, die in Labors verschiedener Länder bearbeitet wird. Höchstwahrscheinlich wird die chemische Modifizierung von Polymeren, besonders die der Cellulose und ihrer Derivate, durch die Synthese von gepfropften Copolymeren in aller nächster Zeit praktische Anwendung in halbtechnischem und dann im Betriebsmasstabe finden.

Im vorliegenden Vortrag werden verschiedene Methoden der Synthese von gepfropften Copolymeren nicht behandelt. Es sei nur hingewiesen, dass für die praktische Anwendung die Synthese von gepfropften Copolymeren durch Radikalpolymerisation am geeignetesten sein kann, was durch Bildung von Makroradikalen der Cellulose oder ihrer Derivate auf verschiedene Weise erreicht wird.

Die Synthese von gepfropften Copolymeren der Cellulose oder ihrer Derivate, besonders die der Acetylcellulose, kann auf zwei Wegen durch-

geführt werden: (a) durch Pfropfung auf fertigen Erzeugnissen (Fasern, Gewebe, Folien); (b) durch Pfropfung auf Ausgangspolymeren, aus deren Lösungen Fasern und Folien erzeugt werden.

Die zweite Methode hat eine Reihe bestimmter Vorteile. Bei Formierung einer übermolekularen Struktur bei Erzeugung von Fasern oder Folien nehmen in diesem Fall nicht nur die Ausgangspolymere, sondern auch die Ketten der gepfropften Polymere teil. Dadurch wird die Gleichmässigkeit der Struktur erhöht sowie die mechanischen Eigenschaften hergestellter Fasern verbessert. Ausserdem ist in diesem Fall die Bildung grösserer oder kleinerer Menge des Homopolymers kein Nachteil. Die Bildung von gepfropften Copolymeren schafft eine gute Verträglichkeit in der Lösung der beiden Polymere (Ausgangspolymere und Homopolymer), welche bei Abwesenheit der gepfropften Copolymere in einigen Fällen überhaupt nicht verträglich sind oder labile und sich leicht abscheidende Lösungen bilden.

Die Ausnutzung dieser Variante für die Modifizierung künstlicher Hydratcellulosefasern, besonders Viskosefasern, ist zur Zeit nicht möglich. Das gepfropfte Copolymer der Cellulose und das Vinylpolymer mit 30–40 Prozent des gepfropften Polymers sind in keinem Lösungsmittel löslich, in welchem die Cellulose oder das Vinylpolymer löslich sind. Aus diesem Grunde kann die Modifizierung von Viskosefasern durch die Synthese der gepfropften Copolymere nur bei Durchführung dieses Prozesses auf fertigen Erzeugnissen und besonders auf Viskosestapelfasern erreicht werden.

Bei der Modifizierung der Acetylcellulose kann man durch die entsprechende Wahl der zu pflöpfenden Monomeren gepfropfte Copolymere herstellen, die in organischen Lösungsmitteln völlig löslich sind, wobei stabile verdünnte sowie konzentrierte Lösungen entstehen können. Deshalb ist es zweckmässiger und aussichtsreicher, die Pflöpfung nicht auf fertigen Erzeugnissen, sondern auf Ausgangsacetylcellulose zu realisieren. Aus diesem Grunde wird unter diesen Bedingungen der Synthese von gepfropften Polymeren für die Herstellung von Fasern oder Folien aus Lösungen der modifizierten Acetylcellulose eine Mischung von drei Komponenten: (1) Ausgangsacetylcellulose, die bei der Pflöpfung nicht reagiert. (2) Synthetisches Homopolymer, das sich bei dieser Reaktion in grösserer oder kleinerer Menge bildet. (3) Gepfropftes Copolymer.

Die Bestimmung der Verhältnisse dieser Komponenten im Reaktionsprodukt sowie die Bestimmung des Molekulargewichtes des gepfropften Copolymers ist notwendig für die genaue Charakterisierung der Polymerenmischung, die für die Herstellung der Fasern verwendet wird, sowie auch für die Feststellung eines Zusammenhangs zwischen der Komposition des Polymerengemisches und den Eigenschaften der erhaltenen Fasern und Folien.

Für die Synthese der gepfropften Copolymere der Acetylcellulose (Triacetylcellulose sowie auch sekundäre Acetylcellulose) haben wir zwei Monomere, die ionogene Gruppen enthalten, ausgenutzt: (a) ein Monomere mit basischen Eigenschaften (2-methyl-5-vinyl-pyridin). (b) ein Monomere mit Säureeigenschaften (Methacrylsäure).

Die Einführung dieser funktionalen Gruppen in die Moleküle der modifizierten Acetylcellulose zeigt sich in neuen Eigenschaften: Verbesserung

der Färbung, Erhöhung von Hydrophilität, Adhäsion, antistatischen Eigenschaften usw.

Dadurch werden die oben erwähnten Nachteile beseitigt, was eine breitere Anwendung der Waren aus Acetylcellulose ermöglicht.

Die Synthese der gepfropften Copolymere der Acetylcellulose kann auf zweierlei Weise realisiert werden: (a) durch Pfropfung eines synthetischen Polymers auf Cellulose und die nachfolgende Acetylierung des gepfropften Copolymers. (b) durch Pfropfung eines synthetischen Polymers unmittelbar auf Triacetylcellulose oder sekundärer Acetylcellulose.

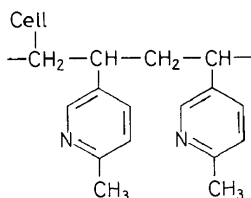
DIE SYNTHESE DER GEPFROPFTEN COPOLYMERE DER ACETYLCELLULOSE MIT POLY-2-METHYL-5-VINYLPYRIDIN

Die Herstellung von Fasern und Folien aus Lösungen eines Gemisches aus Triacetylcellulose und Polymethylvinylpyridin, was die Möglichkeit gäbe, einige technisch wichtige Eigenschaften zu verbessern, ist praktisch nicht möglich. Diese Polymere vertragen sich nicht, obwohl sie ein gemeinsames Lösungsmittel haben (Chloroform, Methylenchlorid). Um diese Nachteile zu vermeiden, ist es notwendig, in das Gemisch der oben genannten Polymere grössere oder kleinere Mengen von gepfropftem Polymer einzuführen. Die Synthese des Pfropfpolymeres wurde auf zwei verschiedene Weise durchgeführt: (a) die Pfropfung von Methylvinylpyridin auf Cellulose und nachfolgende Acetylierung des gepfropften Copolymers⁹. (b) die Pfropfung von PMVP auf Triacetylcellulose oder sekundären Acetylcellulosemolekülen.

DIE PFROPFUNG VON METHYLVINYLPYRIDIN AUF CELLULOSE UND NACHFOLGENDE ACETYLIERUNG DES GEPFROPFTEN COPOLYMERS

Die Pfropfung von 2-methyl-5-vinylpyridin auf Cellulose wird nach der Methode von Bridgeford¹⁰ mittels der Kettenübertragungsreaktion von Initiatorradikalen an das Redoxsystem: Cellulose + Fe²⁺ + H₂O₂ durchgeführt. Diese Methode ist eine der perspektivsten für die praktische Anwendung.

Das erhaltene Produkt enthält nach den Reaktionsbedingungen 20 bis 50 Prozent Polymethylvinylpyridine (PMVP) (vom Cellulosegewicht) und hat folgende Zusammensetzung:



Das erhaltene gepfropfte Copolymer der Cellulose wurde acetyliert. Die Durchführung dieser Reaktion in homogenem Medium ist unmöglich, da die Salze des PMVP mit Perchlor- oder Schwefelsäure, die als Katalysatoren wirken, im Acetylierungsgemisch unlöslich sind. Darum ist

METHODEN DER CHEMISCHEN MODIFIZIERUNG VON ACETYLCELLULOSE

das gefropfte Copolymer der Cellulose, das diese gefropften Seitenketten enthält, auch unlöslich. Die Acetylierung des gefropften Copolymers der Cellulose wurde in heterogenem Medium in Anwesenheit von CCl_4 als Verdünnungsmittel durchgeführt. Das erhaltene Produkt wurde nach folgendem Schema fraktioniert:

1. Durch Extraktion mit Methylenchlorid wurde die nicht gefropfte Triacetylcellulose isoliert.
2. Das übrige Produkt wurde mit Bicarbonatlösung bearbeitet, um PMVP in den freien Zustand überzuführen (im Gegensatz zu Salzen von PMVP mit Mineralsäuren ist das freie PMVP in Methanol löslich).
3. Durch Extraktion mit Methanol wurde das Homopolymer PMVP isoliert.
4. Das verbliebene gefropfte Copolymer wurde mit 75 prozentiger Schwefelsäurelösung bearbeitet. Unter diesen Bedingungen wird das Molekül von Triacetylcellulose (TAC) vollständig verseift und hydrolysiert und die gefropfte Kette von PMVP ausgeschieden.

Die erzielten Resultate haben bewiesen, dass unter angenommenen Reaktionsbedingungen 70–75 Prozent Cellulose und folglich daraus erhaltener Triacetylcellulose in die Pfpfungsreaktion nicht eintrat. Das nach der Pfpfung erhaltene Polymerengemisch hat folgende Zusammensetzung: 55 Prozent TAC, 5 Prozent PMVP, 40 Prozent des gefropften Polymers (Komposition: 50–70 Prozent TAC, 50–30 Prozent des gefropften PMVP). Das Molekulargewicht der Pfpfkette von PMVP ist ziemlich hoch. Im gefropften Copolymer, welches unter obengenannten Bedingungen hergestellt wurde, ist das Molekulargewicht 180 000–200 000, ungefähr zweimal so hoch wie das von Homopolymer PMVP, das unter denselben Reaktionsbedingungen erhalten wurde. Diese Tatsache, die als Regel immer bei Reaktionen der Pfpfpolymerisation verschiedener Vinylmonomere auf Cellulose oder ihrer Derivate beobachtet wird, kann wahrscheinlich durch den erschwerten Kettenabbruch in viskosem Medium (im Wasser gequollene Cellulose) erklärt werden.

DIE PFPFUNG VON PMVP AUF TRIACETYLCELLULOSE ODER SEKUNDÄREN ACETYLCELLULOSEMOLEKÜLEN

Bei Ausnutzung dieser Methode wird die Pfpfung von PMVP durch Bildung von Makroradikalen im Acetylcellulosemolekül durch Zersetzung in Gegenwart eines Reduktionsmittels von Peroxydgruppen, die in das Acetylcellulosemolekül eingeführt wurden, gebildet¹¹. Für die Pfpfung wurde 15 prozentige wässrige Lösung des Salzes von PMVP mit Phosphorsäure benutzt.

Der spezifische Unterschied der Pfpfreaktion unmittelbar auf Celluloseestern besteht darin, dass die gefropfte Kette sich unmittelbar an das Makromolekül der Cellulose oder die Estergruppe anschliessen kann. Folglich enthält das Reaktionsprodukt, das nach diesem Schema erhalten wurde, folgende Substanzen: (a) Ausgangsacetylcellulose (primäre oder sekundäre). (b) gefropftes Copolymer: (i) Pfpfung auf die Estergruppe; (ii) Pfpfung auf das Makromolekül der Cellulose. (c) Homopolymer PMVP.

Um die Stelle der Pffropfung beim PMVP festzustellen, wird das gepfropfte Copolymer, welches durch das fraktionierte Lösen von Ausgangsacetylcellulose und synthetischem Homopolymer abgetrennt wurde, mit 0,5 N Lösung von NaOH bearbeitet. Durch solche Behandlung wurden die Estergruppen verseift und die mit diesen Gruppen verbundenen Ketten von PMVP entfernt. Die Menge des PMVP, das mit diesen Estergruppen verbunden war, wurde durch die Extraktion mit Methanol bestimmt.

Das Schema der Aufteilung des Gemisches von Reaktionsprodukten, die sich bei der Pffropfung von PMVP auf TAC bilden, wird in *Abbildung 1*

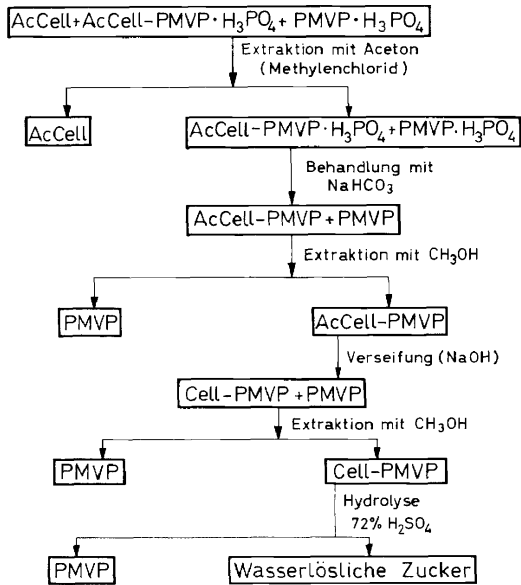


Abbildung 1. Das Schema der Aufteilung der Reaktionsprodukte nach der Pffropfung von PMVP auf TAC

dargestellt. Die Zusammensetzung der Produkte, die sich bei der Pffropfcopolymerisation bilden, wird in *Tabellen 1* und *2* angegeben.

Die gepfropften Copolymerer sind in denselben Lösungsmitteln löslich, in welchen jedes der Homopolymere löslich ist. So sind z.B. die gepfropften

Tabelle 1. Die Zusammensetzung der Produkte, die sich bei der Pffropfung von PMVP auf TAC bilden

Produkt	Gehalt (% vom Gemischgewicht)	Molekulargewicht
1. Triacetylcellulose	47,5	71 500
2. Homopolymer	11,0	33 000
3. Gepfropftes Copolymer	41,5	136 000
1. Sekundäre Acetylcellulose	38,5	75 000
2. Homopolymer	8,0	26 500
3. gepfropftes Copolymer	33,5	116 000

METHODEN DER CHEMISCHEN MODIFIZIERUNG VON ACETYLCELLULOSE

Copolymerer von TAC und PMVP in Methylenchlorid und Chloroform löslich und das gefropfte Copolymer der Sekundären Acetylcellulose in Aceton und Dimethylformamid.

Table 2. Die Zusammensetzung des gefropften Copolymerer

<i>Produkt</i>	<i>Gehalt (in % vom Gewicht des gefropften Copolymerer)</i>	<i>Molekulargewicht</i>
I. Das gefropfte Copolymer der TAC und PMVP		
(a) TAC	51,7	71 500
(b) PMVP	48,3	45 000
1. Daraus gefropft auf Acetylgruppe	27,0	
2. Gefropft auf das Acetylcellulosemoleküle	21,3	
II. Das gefropfte Copolymer der sekundären Acetylcellulose und PMVP		
(a) sekundäre Acetylcellulose	61,4	116 400
(b) PMVP	38,6	75 000
1. gefropft auf Acetylgruppe	7,8	48 000
2. gefropft auf das Acetylcellulosemolekül	30,8	

Wenn es im Gemisch von Homopolymeren 15–20 Prozent des gefropften Copolymerer (vom Polymerengemischgewicht) gibt, sind die entstehenden konzentrierten Lösungen völlig stabil und verteilen sich nicht für eine längere Zeit (3 Monate) in Schichten, während sich die 3 prozentige Methylenchloridlösungen des Gemisches von TAC und PMVP, die keine Zugabe des gefropften Copolymerer enthalten, nach 24 Stunden in Schichten trennen wie auch die 7 prozentigen Lösungen des Gemisches der sekundären Acetylcellulose und des PMVP in Dimethylformamid.

Eine erhebliche Erhöhung der Stabilität der konzentrierten Lösungen der nicht verträglichen Polymerengemische durch Zugabe von kleinen Mengen des gefropften Copolymerer und die infolgedessen erzielte Möglichkeit, aus diesen Lösungen Fasern und Folien, die eine einheitliche Struktur haben, herzustellen, ist eine der Hauptvorteile der Ausnutzung von Pfropfcopolymeren in Gemisch mit mehreren Homopolymeren.

DIE SYNTHESE DER PFROPFCOPOLYMERER VON ACETYLCELLULOSE UND POLYMETHACRYLSÄURE

Wie schon oben erwähnt wurde, übt die Einführung der hydrophilen, Karboxylenthaltenden Gruppen in das Molekül von modifizierter Acetylcellulose einen grossen Einfluss auf die Verminderung der Elektrisierbarkeit der hergestellten Erzeugnisse sowie auf die Erhöhung des Reibungswiderstandes aus. Man kann dieses Problem durch Mischung von Polymeren der Acetylcellulose und Polymethacrylsäure (PMAC) nicht lösen, da diese Polymere keine allgemeinen Lösungsmittel haben.

Durch die Synthese von Pfropfcopolymeren, die auch die beiden oben erwähnten Polymere enthalten, kann man bei bestimmten Verhältnissen der beiden Komponenten ein Reaktionsprodukt herstellen, das sich vollständig in einem Lösungsmittel löst, in welchem nur eine Komponente der Reaktion, insbesondere Acetylcellulose, löslich ist. So ist z.B. das gefropfte

Copolymer der sekundären Acetylcellulose mit PMAS, das 40–70 Prozent PMAS enthält (vom Copolymergewicht), in Lösungsmitteln der sekundären Acetylcellulose (Dimethylformamidaceton) sowie in Lösungsmitteln für PMAS (Wasser, Methanol) unlöslich. Aber sie sind vollständig löslich und bilden konzentrierte Lösungen im Wasser–Aceton–Gemisch bei den Verhältnissen 80:20 oder 90:10.

Die Pflropfcopolymere der TAC und PMAS, die bis 5 Prozent des ziemlich niedermolekularen PMAS (Molekulargewicht 4000–8000) enthalten, sind in Lösungsmitteln für TAC unlöslich, lösen sich jedoch in einem Gemisch von Methylenchlorid mit Methanol (10–15 Prozent Methanol). Die Pflropfcopolymere der Triacetylcellulose, die mehr als 10 Prozent PMAS enthalten, sind schon in Lösungsmitteln für TAC sowie im Gemisch mit anderen Reagenten unlöslich. Darum ist es viel schwieriger, die Pflropfung von PMAS für die Modifizierung der Eigenschaften der TAC auszunutzen als für die Modifizierung sekundärer Acetylcellulose.

Die Produkte, die durch Pflropfung von PMAS auf sekundärer Acetylcellulose hergestellt werden, haben eine Zusammensetzung, die in *Tabellen 3* und *4* aufgeführt wird.

Tabelle 3. Die Zusammensetzung von Produkten, die durch Pflropfung von PMAS auf sekundärer Acetylcellulose hergestellt sind

<i>Produkt</i>	<i>Gehalt (in % von Gemischgewicht)</i>
1. Sekundäre Acetylcellulose	68,0
2. Das gepflropfte Copolymer	22,6
3. Homopolymer PMAS	9,2

Tabelle 4. Die Zusammensetzung des gepflropften Copolymeres

<i>Produkt</i>	<i>Gehalt (in % vom Copolymergewicht)</i>	<i>Molekulargewicht</i>
1. Sekundäre Acetylcellulose	40,8	60 000
2. PMAS	59,2	186 000

Eine Zugabe kleiner Mengen des Regulators während der Pflropfung gibt die Möglichkeit, in ziemlich weiten Grenzen das Molekulargewicht der zu pflropfenden Kette zu variieren. So wird z.B. das Molekulargewicht der zu pflropfenden Kette bei Zugabe von 3 Prozent des Regulators (vom Monomergewicht) von 45 000–50 000 bis 4000–6000 herabgesetzt. Die Möglichkeit, die Kettenlänge zu variieren, hat eine beträchtliche Bedeutung bei Änderung der Eigenschaften der aus gepflropften Copolymer der Acetylcellulose hergestellten Erzeugnisse in erwünschten Richtungen.

Die Menge der Acetylcellulose, die bei der Pflropfpolymerisation reagiert, hängt in hohem Masse von Pflropfungsbedingungen ab, je nach dem, ob diese Reaktion in einem homogenen oder heterogenen Medium durchgeführt wird. So werden z.B. bei Durchführung der Pflropfreaktion von PMAS auf sekundärer Acetylcellulose in heterogenem Medium in der Reaktion nur

METHODEN DER CHEMISCHEN MODIFIZIERUNG VON ACETYLCELLULOSE

12–14 Prozent von der Gesamtmenge der sekundären Acetylcellulose reagieren. Bei der Pfropfung in homogenem Medium wird die Menge der reagierenden Acetylcellulose stark erhöht und die Menge der Acetylcellulose, die bei der Pfropfung reagiert, erreicht etwa 70 Prozent der Gesamtmenge der Ausgangsacetylcellulose.

Die oben erwähnten Resultate muss man in Betracht ziehen bei der Ausarbeitung einer rationellen Methode der Synthese der Pfropfpolymere, einer der effektivsten Methoden der chemischen Modifizierung von Acetylcellulose, die die Herstellung von Materialien mit neuen, von vornherein gegebenen Eigenschaften ermöglicht.

Literatur

- ¹ L. S. Gal'braj, M. A. Čekalin, u. Z. A. Rogovin. *Zh. Prikl. Khim.* 1825 (1962).
- ² U. Einsele. *Melliand Textilber.* **42**, 427 (1961).
- ³ L. S. Sletkina, N. D. Bagramoa, u. Z. A. Rogovin. *Celljuloza i ee proizvodnye*, s. 55. Herausgegeben von Wissenschaftsakademie von UdSSR. (1963).
- ⁴ E. Z. Bernštejn, B. Z. Aihadzaev, u. Ju. L. Pogoso. *Khimiya i fizičeskaja himija prirodnyh polimerov 2*. Herausgegeben von "Nauka", Taškent (1964).
- ⁵ D. Cates u. H. Whirte. *J. Polymer. Sci.* **20**, 155, 161 (1956).
- ⁶ N. V. Mihajlov, Z. V. Uhanova, u. T. V. Karetina. *Khim. Volokna* **5**, 71 (1963).
- ⁷ Z. A. Rogovin. *Osnovy himii i tehnologii khimičeskikh volokon*. Herausgegeben von "Khimiya", II, 224 (1964).
- ⁸ R. M. Livšic u. Z. A. Rogovin. *Usp. Khim.* **34**, 1090 (1965).
- ⁹ R. Z. Kovaljunis, R. M. Livšic, u. Z. A. Rogovin. *Khim. Volokna* **4**, (1966).
- ¹⁰ D. J. Bridgford. *Ind. Eng. Chem., Proc. Res., Dev.*, I, NI, 45 (1962).
- ¹¹ R. Z. Kovaljunis, C. D. Šeršneva, R. M. Livšic, u. Z. A. Rogovin. *Vysokomolekul Soedin* **8**, 240 (1966).