

Pfropfcopolymerisation von Cellulose mit zwei Vinylmonomeren*

Von

Marius Rebek, Josef Schurz, Walter Stöger und Wolfgang Popp

Aus dem vormaligen Institut für die Chemie und chemische Technologie des Papiers und des Zellstoffes der Technischen Hochschule in Graz und dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingegangen am 23. November 1968)

Die vorliegende Arbeit stellt eine Beschreibung von Experimenten dar, die die Erhöhung der Pfropfbereitschaft von trägen Komponenten durch Beimischung von aktiveren zum Ziele hatten.

Das Trägermolekül war in allen Fällen Cellulose in Form von hochgradig gereinigtem Zellstoff. Durch die Verwendung von Mischsystemen aus Styrol und Methylmethacrylat gelang es, das trägere Styrol in bedeutend größerer Menge auf die Cellulose aufzupropfen, als es bei Abwesenheit des aktiven Methylmethacrylats der Fall war.

Grafting Polymerization of Cellulose with Two Vinyl Monomers

This paper describes experiments to increase the grafting of cellulose with components of poor reactivity by mixing them with highly reactive ones. A highly purified wood pulp was used as backbone. Using combinations of styrene and methyl methacrylate it was possible to graft considerably higher amounts of the poorly reacting styrene than in the absence of the highly reactive methyl methacrylate.

* Nach einem Vortrag, den der erstgenannte der Autoren im Rahmen der Arbeitstagung des Vereins Österreichischer Chemiker am 27. September 1968 in Wien gehalten hat.

Einleitung

Im Zuge unserer Untersuchungen zur Herstellung von Pfcropfcopolymerisaten der Cellulose mit Vinylmonomeren^{1, 2} konnten wir feststellen, daß die einzelnen Vinylverbindungen bei bestimmten Verfahren starke Unterschiede in der Neigung zur Aufpfropfung auf das Rückgratpolymere (in diesem Falle Cellulose) zeigen. Während sich über oxydativ erzeugte Radikale Pfcropfprodukte mit Methylmethacrylat leicht in guter Ausbeute gewinnen ließen, sanken die Ausbeuten bei Pfcropfungen mit Acrylnitril stark ab; mit Styrol erreichten sie nur nach besonderer Behandlung (Inklusionsverfahren) nennenswerte Beträge. Da nun das Inkludieren eine kostspielige und zeitraubende Operation darstellt, erscheinen Versuche zu seiner Umgehung jedenfalls sinnvoll.

Wir stellten deshalb Versuche an, ob sich bestimmte Monomerenmischungen anders verhielten, daß sich etwa der träge Propfpartner Styrol in Anwesenheit eines pfcropffreudigen Monomeren, welches vielleicht wie ein Schrittmacher wirkte, in größerer Menge auf die Cellulose aufbringen ließe. Wir berichten in knapper Form über das Erreichte.

Das angewandte Pfcropfverfahren war die von uns so benannte „Bleichpfropfung“². Es hat sich herausgestellt, daß die Bleiche in ihren verschiedenen Formen die Cellulose pfcropfbereit macht, wohl durch oxydative Erzeugung von radikalischen Gruppen, die den Molekülen des Vinylmonomeren zur Koppelung mit dem Trägermolekül dienen. Im Monomerenmilieu und unter geeigneten Bedingungen setzt dann das Kettenwachstum ein und führt zu Pfcropfprodukten. Nun kann man prinzipiell Bleiche und Pfcropfung hintereinander oder nebeneinander durchführen: das letztere wäre die simultane Bleiche und Pfcropfung — eben die Bleichpfropfung. Es ist klar, daß sich ein derartiges Verfahren, bei sonst gleichen Verhältnissen, als ökonomischer herausstellen muß. Und für Probleme mit so betonten praktischen Aspekten wie das Pfcropfen ist die Wirtschaftlichkeit der Verfahren von vordringlichem Interesse.

Bleichpfropfung mit den einzelnen Monomeren

Der trocken aufgeschlagene Zellstoff wurde mit dem Monomeren getränkt und in die Bleichlösung (NaClO₂-Lösung mit 7,6% aktivem Chlor, bez. auf Zellstoff) eingelegt; Temp. und pH wurden eingestellt. Zur Abtrennung des Monomeren folgte auf die Bleiche die Extraktion mit Methanol, das Absaugen und Trocknen. Hernach trennte man das Homopolymerisat mittels Benzol und Toluol von gepfcropftem Zellstoff (bei 60° C). Die Verluste an Zellstoff während der Bleichpfropfung sind sehr gering (0,3%).

¹ M. Rebek, J. Schurz und W. Jacob, *Mh. Chem.* **97**, 1142 (1966); M. Rebek, J. Schurz und W. Popp, *Holzforschung* **21**, 2, 58 (1967); M. Rebek und J. Schurz, *Österr. Chemiker-Ztg.* **68**, 376 (1967).

² J. Schurz und M. Rebek, *Das Papier* **20**, 10 A, 664 (1966).

³ E. Hägglund und L. C. Bratt, *Svensk kem. Tidskr.* **48**, 125 (1936).

Man kann die Bleiche des Zellstoffes bei pH 6 bzw. bei pH 9 beginnen. Eine Verschiebung des pH nach niedrigeren Werten während der Bleiche kann durch Pufferung hintangehalten werden.

Statt mit NaClO_2 kann die Bleichpfropfung auch mit H_2O_2 durchgeführt werden. Auch hier ist der Faserverlust sehr gering, die Resultate der Pfropfung liegen sogar günstiger.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Pfropfausbeuten als

$$A = \frac{G - Z}{Z}$$

dargestellt, wobei G das Gewicht des Pfropfproduktes und Z das Gewicht der vorgelegten Cellulose bedeuten. H steht für Homopolymerisat, H' für Gramm Homopolymerisat je Gramm Monomeres. Beide Größen werden gewöhnlich in Prozenten wiedergegeben. Als Monomere dienten uns vor allem das träge Styrol (St) und das pfropffreudige Methylmethacrylat (MA).

Zunächst sollen die Resultate der Pfropfung von Cellulose mit den einzelnen Monomeren beschrieben werden.

Bleichpfropfung mit NaClO_2

Tabelle 1. Cellulose + Styrol

Styrol 15 g, Zellstoff 1,5 g, Bleiche: NaClO_2 -Lösung, pH 6, 7,6% akt. Cl (d. h. 7,6 g pro 100 g Zellstoff), Temp. 90° C, Reaktionsdauer 48 Stdn.

A , %	H' , %
4	25
10	35

Tabelle 2. Cellulose + Acrylnitril

Acrylnitril 15 g, Zellstoff 1,5 g, Bleiche: NaClO_2 -Lösung, pH 9, mit 7,6% akt. Cl, bez. auf Zellstoff, Temp. 60° C, Reaktionsdauer 48 Stdn.

A , %	H' , %
11	3

Bei gleichen Bedingungen wie oben, aber bei pH 6.

A , %	H' , %
12	47

Bei gleichen Bedingungen wie oben, aber bei 75° C.

A , %	H' , %
14	37

Tabelle 3. Cellulose + Methylacrylat (MA)

MA 15 g, Zellstoff 1,5 g, Bleiche: NaClO_2 -Lösung, pH 6, mit 7,6% akt. Cl, auf Zellstoff bez., Temp. 75° C, Reaktionsdauer 42 Stdn.

A , %	H' , %
330	42

Bei gleichen Bedingungen wie oben, aber Reaktionsdauer 17 Stdn.

A , %	H' , %
111	40

Bei gleichen Bedingungen wie oben, aber akt. Chlor 3,8%, auf Zellstoff bezogen:

<i>A</i> , %	<i>H'</i> , %
108	34

Tabelle 4. Cellulose + Methylmethacrylat (*MMA*)

MMA 15 g, Zellstoff 1,5 g, Bleiche: NaClO₂-Lösung pH 6, mit 7,6% akt. Cl, bez. auf Zellstoff, Temp. 60° C

Reaktionsdauer, Stdn.	<i>A</i> , %	<i>H'</i> , %
2	12	4
25	37	40
35	44	54
45	84	75

Reaktionsdauer, Stdn.	<i>A</i> , %	<i>H'</i> , %
2	24	13
25	108	58
35	103	70
45	124	70

Man sieht, daß Methylacrylat und Methylmethacrylat ungleich größere Pfpfropfausbeuten erzielen lassen als Styrol oder Acrylnitril.

Wir hofften nun, durch entsprechende Monomerenmischungen, etwa Styrol + Methylacrylat bzw. Styrol + Methylmethacrylat, eine günstige Beeinflussung der trägeren Komponente durch die aktivere zu erreichen.

Durch Bleichpfpfropfung von Komponentenmischungen ließen sich folgende Resultate gewinnen (Tab. 5 und 6).

Tabelle 5. Cellulose + Styrol + Methylacrylat 50:50 bzw. 90:10
Styrol 7,5 g, Methylacrylat 7,5 g, Zellstoff 1,5 g, Bleiche: NaClO₂-Lösung mit 7,6% akt. Cl, Temp. 75° C, Reaktionsdauer 25 Stdn.

<i>A</i> , %	<i>H'</i> , %
27	33

Bei gleichen Bedingungen wie oben, jedoch Styrol 13,5 g, Methylacrylat 1,5 g.

<i>A</i> , %	<i>H'</i> , %
8	29

Tabelle 6. Cellulose + Styrol + Methylmethacrylat 50:50 bzw. 90:10

Styrol 7,5 g, Methylmethacrylat 7,5 g, Zellstoff 1,5 g, Bleiche: NaClO₂-Lösung mit 7,6% akt. Cl auf Zellstoff bez., Temp. 90° C

Versuch Nr.	Reaktionsdauer, Stdn.	<i>A</i> , %	<i>H'</i> , %
1	5	7	11
2	10	10	12
3	15	30	55
4	20	31	54
5	25	34	58
6	30	33	52

Bei gleichen Bedingungen wie oben, jedoch Styrol 13,5 g, Methylmethacrylat 1,5 g.

Versuch Nr.	Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
7	5	6	14
8	10	9	16
9	15	19	48
10	20	18	52
11	25	27	64
12	30	32	62

Bleichpfropfung mit H₂O₂

Tabelle 7. Cellulose + Styrol

Styrol 15 g, Zellstoff 1,5 g, Bleiche: H₂O₂-Lösung mit 1% H₂O₂, auf Zellstoff bezogen, pH 12—13, Temp. 60° C

Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
22	6	17

Bei gleichen Bedingungen wie oben, aber Temp. 90° C.

Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
25	8	25

Bei gleichen Bedingungen wie oben, aber erhöhter Reaktionsdauer.

Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
47	15	40

Tabelle 8. Cellulose + Styrol

Styrol 15 g, Zellstoff 1,5 g, Bleiche: H₂O₂ 3% auf den Zellstoff bez., pH 12—13; Temp. 60° C

Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
25	6	10

Bei gleichen Bedingungen wie oben, aber Temp. 90° C.

Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
25	12	30

Tabelle 9. Cellulose + Methylmethacrylat

MMA 15 g, Zellstoff 1,5 g, Bleiche: H₂O₂ 1% auf Zellstoff bez., pH 12—13, Temp. 60° C

Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
22	56	74

Bei gleichen Bedingungen wie oben, aber Temp. 90° C.

Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
25	115	75

Bei gleichen Bedingungen wie oben, aber Reaktionsdauer 47 Stdn.

A, %	H', %
141	78

Tabelle 10. Cellulose + Methylmethacrylat

MMA 15 g, Zellstoff 1,5 g, Bleiche: H_2O_2 3% bez. auf den Zellstoff, pH 12—13
Temp. 60° C

Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
25	50	73

Bei gleichen Bedingungen wie oben, aber Temp. 90° C.

Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
25	126	68

Tabelle 11. Cellulose + Methylmethacrylat + Styrol 50:50

MMA 7,5 g, Styrol 7,5 g, Zellstoff 1,5 g, Bleiche: H_2O_2 1% auf Zellstoff bez.,
pH 12—13, Temp. 60° C

Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
22	14	27

Bei gleichen Bedingungen wie vorher, aber bei Temp. 90° C.

Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
25	28	60

Bei gleichen Bedingungen wie oben, aber bei verlängerter Reaktionsdauer.

Reaktionsdauer, Stdn.	A, %	H', %
47	37	75

Vergleicht man die Bleichpfropfung der Cellulose mit den einzelnen Monomeren (*St*, *MA* und *MMA*) und mit den Monomerenpaaren *St* + *MA* und *St* + *MMA*, so zeigt sich, daß sich in allen Fällen bei Pfropfungen mit den Monomerenpaaren ganz beachtliche Ausbeuten ergaben, die allerdings lange nicht an jene mit den einzelnen Monomeren *MA* und *MMA* heranreichen. Es scheint, daß die Beigabe von Styrol die Pfropffreudigkeit der Acrylate (*MA* und *MMA*) stark herabsetzt, und es könnte sehr wohl sein, daß Monomerenpaare wie *St* + *MA* bzw. *St* + *MMA* Pfropfprodukte entstehen ließen, die nur ganz kleine Mengen oder vielleicht auch gar kein Styrol enthielten. Diese Frage soll nun geklärt werden.

Eine bequeme Methode zur Styrolbestimmung gründet sich auf der Ultraviolettabsorption des Benzolringes im Styrol. Dazu muß aber das Styrol bzw. Polystyrol in löslicher Form vorliegen. Das Pfropfprodukt soll daher durch den vollständigen Abbau des Celluloseanteiles seine aufgepfropften, an sich in organischen Lösungsmitteln löslichen, polymeren Ketten freigeben. Dieser Abbau des Celluloseanteiles läßt sich durch seine Totalhydrolyse mit H_2SO_4 in zwei Stufen — zunächst mit kalter, konz., hierauf mit warmer, verd. — bewerkstelligen³. Die wasserlöslichen Anteile werden abgossen und der Rückstand in $CHCl_3$ gelöst und wiederholt mit Methanol umgefällt. Das resultierende, rein weiße Produkt wird getrocknet und ein Teil davon in $CHCl_3$ -Lösung zur Messung gebracht.

Das Homopolymerisat aus den entsprechenden Versuchen wird durch Umfällen gereinigt und ebenfalls auf den Styrolgehalt untersucht.

Tabelle 12

Versuch Nr. 2 aus Tab. 6: $St/MMA = 50 : 50$, Temp. $90^{\circ} C$, Reaktionsdauer 10 Stdn., A 10%, H' 12%

	% <i>St</i>	% <i>MMA</i>
Pfropfprodukt	49	51
Homopolymerisat	42	58

Tabelle 13

Versuch Nr. 5 aus Tab. 6: $St/MMA = 50 : 50$, Temp. $90^{\circ} C$, Reaktionsdauer 25 Stdn., A 34%, H' 58%

	% <i>St</i>	% <i>MMA</i>
Pfropfprodukt	52	48
Homopolymerisat	48	52

Tabelle 14

Versuch Nr. 8 aus Tab. 6: $St/MMA = 90 : 10$, Temp. $90^{\circ} C$, Reaktionsdauer 10 Stdn., A 9%, H' 16%

	% <i>St</i>	% <i>MMA</i>
Pfropfprodukt	48	52
Homopolymerisat	52	48

Die Zahlen in Tab. 12 und 13 zeigen deutlich, daß das Verhältnis der Monomeren in der vorgelegten Mischung sowohl im Pfropfprodukt wie im Homopolymerisat wiederkehrt. Überraschenderweise äußert es sich aber auch im Experiment der Tab. 14, wo das Verhältnis der Monomeren im Pfropfprodukt wie im Homopolymerisat etwa 1 : 1 ist, obwohl die vorgelegte Monomerenmischung im Verhältnis $St/MMA = 90 : 10$ stand. Da die Reaktionsdauer des Versuches bloß 10 Stdn. betrug, unternahmen wir es, den Versuch bei sonst gleichen Bedingungen 48 Stdn. laufen zu lassen. Wir erhielten 45% Ausbeute und 61% Homopolymerisat. Die Werte der Analyse siehe Tab. 15 (S. 539).

Wir sehen somit eine starke Verarmung des Homopolymerisats an *MMA* bei gleichbleibendem Verhältnis, etwa 1 : 1, der beiden Monomeren im Pfropfprodukt.

Tabelle 15

St/MMA = 90 : 10, Temp. 90° C, Reaktionsdauer 48 Stdn., *A* 45%, *H'* 61%

	% <i>St</i>	% <i>MMA</i>
Pfcropfprodukt	45	55
Homopolymerisat	89	11

Wenn auch unsere Erwartungen nur zum Teil erfüllt wurden, läßt sich Styrol immerhin in Gegenwart von Methylmethacrylat in bedeutend größerer Menge auf Cellulose aufpfropfen als ohne diesen Hilfsstoff.