

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

VI. СИНТЕЗ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ХЛОРАЛКАНОВЫМИ КИСЛОТАМИ¹

Чжан Вэй-ган, З. А. Роговин²

В последние годы в Советском Союзе разработан метод синтеза различных ω -аминокислот, применяемых в качестве исходных продуктов для получения разнообразных волокнообразующих полимеров [1]. Использование реакций теломеризации для синтеза этих соединений обеспечивает возможность их получения из доступного сырья и тем самым создает необходимые предпосылки для широкого практического применения этих мономеров. Однако характерной особенностью реакции теломеризации (реакция оборванной цепной полимеризации) является, как известно, невозможность получения индивидуального продукта строго определенного состава, так как при этом методе всегда образуется смесь различных соединений, каждое из которых должно получить достаточно квалифицированное и экономически обоснованное использование.

Так, например, при синтезе по этой схеме аминоэнантовой кислоты, являющейся исходным продуктом для синтеза полиамидного волокна энант, одновременно образуются в значительных количествах аминопеларгоновая и аминоундекановая кислоты, которые могут быть использованы для синтеза волокнообразующих полиамидов, а также аминовалериановая кислота, из которой получение полиамидов пока не представляется возможным. В условиях, применяемых для проведения поликонденсации ω -аминокислот, происходит циклизация аминовалериановой кислоты с образованием устойчивого шестичленного лактамного кольца. Поэтому проблема рационального использования аминовалериановой кислоты, выход которой составляет ~ 20 —30% от количества всех ω -аминокислот, образующихся при реакции теломеризации, или, что является более целесообразным, промежуточного продукта при ее получении,— хлорвалериановой кислоты имеет большое значение для повышения эффективности метода производства новых типов полиамидов и синтетических волокон.

Одним из интересных и перспективных направлений в использовании хлоралкановых кислот, образующихся в качестве промежуточных продуктов при синтезе ω -аминокислот [1] и, в частности хлорвалериановой кислоты, является использование их для синтеза новых эфиров целлюлозы. Наличие в молекуле хлоралкановых кислот значительного числа метиленовых групп, а также на конце молекулы атома хлора, достаточно устойчивого к действию различных химических реагентов, создает возможность синтеза производных целлюлозы, обладающих новыми, технически ценными свойствами.

¹ 88-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее эфиров».

² Экспериментальная часть выполнена при участии Н. Хвостенко.

Наибольший интерес, по нашему мнению, для модификации свойств целлюлозы представляет использование хлоралкановых кислот в следующих направлениях:

- синтез смешанных эфиров целлюлозы — в частности эфиров целлюлозы с уксусной и хлоралкановой кислотами;
- синтез высокозамещенных эфиров целлюлозы с хлоралкановыми кислотами;
- поверхностная этерификация целлюлозы хлоралкановой кислотой.

В качестве исходных реагентов для получения этих производных целлюлозы нами были использованы хлорвалериановая, а в ряде опытов хлорэнантовая кислоты.

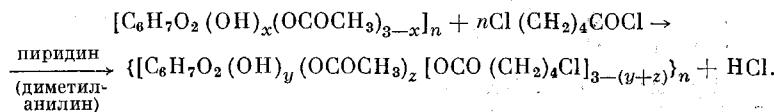
Результаты, полученные при синтезе этого типа эфиров целлюлозы, кратко излагаются в данной статье. Дополнительные данные о свойствах этих новых материалов будут приведены в дальнейших сообщениях.

Синтез смешанных эфиров целлюлозы с уксусной и хлорвалериановой (или хлорэнантовой) кислотами

Как известно, ацетаты целлюлозы, получаемые из вполне доступного сырья, являются наиболее распространенным и перспективным типом эфиров целлюлозы для производства волокон, пленок и пластмасс. Однако в настоящее время в связи с новыми требованиями к качеству пленок и пластмасс использование триацетата целлюлозы, обладающего строгого регулярной структурой и плохо совмещающегося с пластификаторами, уже не может в ряде случаев обеспечить выполнение этих требований. Низкомолекулярные пластификаторы, вводимые в состав композиции, постепенно мигрируют из полученного изделия, что приводит к снижению комплекса ценных свойств (так называемый процесс старения). Наиболее целесообразным и перспективным методом устранения этого недостатка является осуществление процесса так называемой внутренней пластификации [2] — получение смешанных эфиров целлюлозы, обладающих менее регулярной структурой, чем ацетаты целлюлозы. При изготовлении из смешанных эфиров целлюлозы изделий с необходимой эластичностью и устойчивостью к многократным деформациям требуется значительно меньше пластификаторов, а для ряда смешанных эфиров применение низкомолекулярного пластификатора вообще излишне. В настоящее время практическое применение получил в основном ацетобутират целлюлозы. Малым [3] предложил получать смешанные эфиры целлюлозы с уксусной и хлоруксусной кислотами действием ангидрида хлоруксусной кислоты на вторичный ацетат целлюлозы. Однако этот метод сравнительно сложен, получаемые смешанные эфиры заметно не отличаются по свойствам от ацетата целлюлозы и поэтому этот тип смешанных эфиров целлюлозы не получил практического применения.

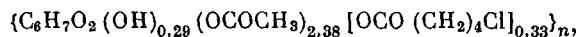
Синтез смешанных эфиров целлюлозы с уксусной и хлоралкановой кислотами осуществлялся нами двумя методами.

а) Действием хлорангидрида хлорвалериановой кислоты на раствор вторичного ацетата целлюлозы в ацетоне по схеме:



Обработку проводили в следующих условиях: 5 %-ный раствор вторичного ацетата целлюлозы в ацетоне обрабатывали смесью хлорангидрида, хлорвалериановой кислоты и органического основания, взятых в эквимолярных количествах. Модуль ванны 25, время обработки 12 час. при 20°. Полученный смешанный эфир целлюлозы высаживали из раствора, промывали и сушили.

Был получен смешанный эфир целлюлозы следующего состава:



полностью растворимый в ацетоне. Однако этот метод получения смешанного эфира сложен и не может рассчитывать на практическое применение.

б) Действием на целлюлозу уксусного ангидрида в присутствии различных количеств хлорвалериановой кислоты.

Этот метод синтеза смешанных эфиров целлюлозы, примененный ранее одним из нас для синтеза ацетобутиратов целлюлозы [4], значительно более прост, обеспечивает возможность получения смешанных эфиров целлюлозы путем обработки в одну стадию и поэтому может представить существенный практический интерес. Для этерификации применяли отбеленный хлопковый пух, предварительно активированный путем замачивания в уксусной кислоте. Активацию проводили 98%-ной уксусной кислотой при модуле 30, в течение 24 час. при 20° и последующем отжиме избытка уксусной кислоты. После отжима целлюлоза содержала 100% (от веса целлюлозы) уксусной кислоты. Затем добавляли этерифицирующую смесь, содержащую уксусный ангидрид и хлорвалериановую кислоту в различных соотношениях и катализатор (H_2SO_4). Обработку проводили в течение различного времени от 2 до 7 час. при 30—38°. Образующийся смешанный эфир целлюлозы растворяется в этерифицирующей смеси. По окончании процесса этерификации образующийся сироп выливают в воду или при повышенном содержании в смеси хлоралкановой кислоты, нерастворимой в воде, высаживание производят в смесь метилового спирта и воды. Состав образующихся эфиров определяют по содержанию хлора и суммарному количеству связанных кислот (омывление спиртовым раствором щелочи) [5].

Состав и свойства получаемых смешанных эфиров целлюлозы зависят от ряда факторов, в частности от соотношения компонентов этерифицирующей смеси, времени и температуры реакции.

Таблица 1

Влияние соотношения компонентов в ацетилирующей смеси на состав смешанного эфира целлюлозы

Состав этерифицирующей смеси (% от веса целлюлозы)		Время, часы	Состав эфира			Растворимость в ацетоне
			Значение γ:			
уксусный ангидрид	хлорвалериановая кислота		OCOCH ₃	OCO(CH ₂) ₄ Cl	ОН	
300	600	7	270	30,7	—	+
300	400	7	275	25,0	—	+
300	400	7	275	25	—	+
300	400	2	242	22,5	35,5	—
300	400	2	242	22,5	35,5	—
300	300	2	246	18	36	—

П р и м е ч а н и е. Количество катализатора (H_2SO_4)— 10% от веса целлюлозы, температура реакции 38°.

В табл. 1 приведены данные о влиянии соотношения уксусного ангидрида и хлорвалериановой кислоты в смеси на состав смешанного эфира и на растворимость его в ацетоне.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, введение в состав смешанного эфира 11—12% остатков хлорвалериановой кислоты (от общего

количества замещенных гидроксильных групп) обеспечивает получение трехзамещенного эфира целлюлозы, полностью растворимого в ацетоне. Количество остатков высших жирных кислот, вводимых в молекулу смешанного эфира целлюлозы с уксусной кислотой и другими кислотами, необходимое для получения ацетонорастворимого эфира целлюлозы, тем меньше, чем выше молекулярный вес этой кислоты (табл. 2).

Таблица 2

**Минимальное количество жирной кислоты, вводимой
в состав смешанного эфира целлюлозы для получения
ацетонорастворимого продукта**

Название смешанного эфира		Минимальное значение γ
Ацетобутират целлюлозы	Масляная кислота	35
Ацетохлорвалерианат целлюлозы	Хлорвалериановая кислота	27
Ацетохлорэнант целлюлозы	Хлорэнантовая кислота	15

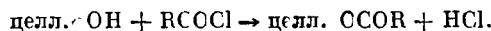
Приложение. Данные приводятся для практически полностью замещенных эфиров целлюлозы. Значение $\gamma_{OH} = 3-9$.

Поэтому при замене хлорвалерьяновой кислоты в этерифицирующей смеси на хлорэнантовую кислоту количество хлоралкановой кислоты, необходимое для получения ацетонорастворимого трехзамещенного эфира целлюлозы, может быть уменьшено с 400 (от веса целлюлозы) до 100%.

Время этерификации и количество катализатора, вводимого в состав смеси, в значительной степени влияют на молекулярный вес получаемого смешанного эфира целлюлозы (при одинаковом химическом составе). Для различных областей применения этого эфира (получение пленок, лаков, пластмасс) требуется материал различного молекулярного веса; соответственно должны изменяться и основные параметры процесса этерификации — время, температура и количество катализатора.

**Синтез высокозамещенных эфиров целлюлозы
хлоралкановыми кислотами**

Как известно, при синтезе высокозамещенных эфиров целлюлозы с высшими жирными кислотами использование в качестве этерифицирующих реагентов ангидридов кислот пока не представляется возможным [6]. Для получения этого продукта обычно используют хлорангидриды соответствующих кислот в присутствии органических оснований, связывающих HCl, выделяющийся в процессе этерификации по схеме:



Этот общий метод этерификации и был использован нами при получении высокозамещенных эфиров целлюлозы с хлоралкановой кислотой. Синтез этих эфиров представляет существенный интерес для дальнейшей модификации свойств производных целлюлозы и получения новых типов эфиров целлюлозы, обладающих повышенной гидрофобностью и пластичностью. Изделия, изготавляемые из этих эфиров целлюлозы, можно будет, по-видимому, использовать без применения низкомолекулярных пластификаторов.

Для получения этих эфиров целлюлозы в качестве этерифицирующих реагентов нами применялись хлорангидриды хлорвалериановой и хлорэнантовой кислот. Эти реагенты получали путем взаимодействия соответствующих хлоралкановых кислот с тионилхлоридом в течение 1,5 часа при 78° (температура кипения тионилхлорида). Количество тионил-

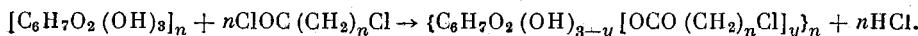
хлорида составило 500 % от теоретически необходимого. По окончании реакции избыток тионилхлорида отгоняют и образующийся хлорангидрид хлоралкановой кислоты перегоняют под вакуумом.

Полученный хлорангидрид хлорвалериановой кислоты $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$ перегонялся при 90° при остаточном давлении 20 мм; содержание легкоотщепляемого хлора в хлорангидриде 22,5%; теоретически 22,9%.

Хлорангидрид хлорэнантовой кислоты $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{COCl}$ перегонялся при $120-121^\circ$ при остаточном давлении 14 мм; содержание легкоотщепляемого хлора в хлорангидриде 19,1%, теоретически 19,4%.

Смесь, применяемая для этерификации, содержала хлорангидрид хлоралкановой кислоты, органическое основание и разбавитель для обеспечения необходимого модуля ванны. Соотношение компонентов в этерифицирующей смеси: хлорангидрида хлоралкановой кислоты 40%, органического основания 30%, разбавителя 30%.

В качестве исходного продукта для этерификации применяли инклюдированную хлопковую целлюлозу. Однако дальнейшие опыты показали, что при проведении процесса этерификации при повышенной температуре ($90-100^\circ$) инклюдирование целлюлозы не является необходимым и степень замещения получаемых эфиров целлюлозы при использовании как инклюдированной, так и неинклюдированной хлопковой целлюлозы примерно одинакова. Этетификацию целлюлозы проводили при различных температурах в интервале $40-100^\circ$ в течение 6 час. при перемешивании. Модуль ванны 20. Получаемый высокозамещенный эфир целлюлозы с хлоралкановыми кислотами растворим в этерифицирующей смеси. Следовательно, реакция этерификации начинается в гетерогенной и заканчивается в гомогенной среде. Наличие в составе этерифицирующей смеси органических оснований обусловливает образование окрашенных эфиров целлюлозы, что, по-видимому, объясняется протеканием в незначительной степени побочной реакции окисления этих оснований, причем образующийся продукт окисления прочно удерживается эфиром целлюлозы. Так, например, при наличии в этерифицирующей смеси пиридина получаемый эфир целлюлозы окрашен в желтый цвет, при наличии хинолина — в красный цвет, при наличии диметиланилина — в зеленоватый цвет. Эфиры целлюлозы с хлоралкановыми кислотами со значением γ ниже 200 сохраняют волокнистую структуру, эфир целлюлозы с $\gamma = 280-290$ представляет собой пластичные резиноподобные материалы. Определение степени этерификации полученных эфиров целлюлозы производили по содержанию хлора. Реакция образования эфиров целлюлозы с хлоралкановыми кислотами протекает по схеме:



Изменяя состав этерифицирующей смеси и условия проведения реакции, можно варьировать в широких пределах степень этерификации получаемых эфиров целлюлозы. Максимальное значение γ полученных нами эфиров целлюлозы составляло 290.

Существенное влияние на степень этерификации получаемых эфиров целлюлозы оказывает температура реакции, а также характер применяемого основания. Некоторые данные, подтверждающие эти выводы, приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, наиболее высокая степень этерификации при проведении процесса в одних и тех же условиях достигается при применении в качестве органического основания — пиридина, несмотря на то, что в начальной стадии процесса пиридин образует осадок с хлорангидридами хлоралкановых кислот, который постепенно растворяется в процессе этерификации. Особенно отчетливое влияние характера основания на степень этерификации имеет место при проведении процесса этерификации при пониженных температурах (40°).

Аналогичные данные о большой эффективности использования пиридина по сравнению с другими органическими основаниями в процессе этерификации.

Таблица 3

Влияние температуры реакции и характера органического основания, входящего в состав этерифицирующей смеси, на степень этерификации получаемых эфиров целлюлозы

Темпера- тура, °C	Характер основания	Степень этерифи- кации (значение γ)	Темпера- тура, °C	Характер основания	Степень этерифи- кации (значение γ)
100	Пиридин	289	100	Диметиланилин	220
70		276			162
40		260			46,6
100	Хинолин	280	100	Без органического ос- нования	80,7
70		206			
40		53,7			

Примечание. Состав этерифицирующей смеси: хлорангидрид хлорвалериановой кислоты 40%, органическое основание (диметиланилин) 30%, диоксан 30%. Время обработки 6 час.

рификации целлюлозы хлорангидридами высших жирных кислот были получены ранее другими исследователями.

Высокозамещенные эфиры целлюлозы с хлорвалериановой кислотой, не подвергнутые сушке, полностью растворяются как в ацетоне, так и в бензоле, однако после переосаждения из раствора и последующей сушки при 100° эти препараты уже не растворяются, а только набухают в указанных растворителях. Это явление, имеющее место и для других полимеров, содержащих полярные группы (например, свежепереосажденные препараты целлюлозы), объясняется, по-видимому, образованием в процессе сушки водородных связей между макромолекулами полимера.

Большой интерес представляет выяснение возможности получения эфиров целлюлозы с хлоралкановыми кислотами путем использования в качестве этерифицирующего реагента не хлорангидрида, а ангидрида хлоралкановых кислот. Осуществление этого метода значительно упрощает получение этого нового класса эфиров целлюлозы и создает дополнительные возможности для их практического использования. Исследования в этом направлении проводятся нами в настоящее время. Полученные результаты будут изложены дополнительно, так же как и данные о получении целлюлозных волокон и тканей, обладающих в результате поверхностной этерификации хлоралкановыми кислотами гидрофобными и водоотталкивающими свойствами.

Выводы

- Исследовалась возможность использования хлоралкановых кислот для синтеза новых классов эфиров целлюлозы.
- Синтезирован новый класс смешанных эфиров целлюлозы с уксусной и хлоралкановой кислотами (хлорвалериановая и хлорэнантовая кислоты), содержащий различное количество остатков хлоралкановых кислот.
- Синтезирован новый класс высокозамещенных сложных эфиров целлюлозы с хлоралкановыми кислотами (хлорвалериановая и хлорэнантовая кислоты). Исследовано влияние различных факторов на состав получаемых эфиров целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, Химическая наука и пром-сть, 2, 2, 1957; А. Н. Несмейнов, Л. И. Захаренко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 224; Р. Х. Фрейдлина, Ш. А. Карапетян, Теломеризация и новые синтетические материалы. Изд. АН СССР, 1959; А. Н. Несмейнов и др., Chemische Technologie, 9, 139, 1957.
2. З. А. Роговин и В. А. Кагрич, Химическая наука и пром-сть, 4, 690, 1959.
3. C. J. Malm, I. W. Mench, R. F. Williams, G. D. Hiatt, Ind. Eng. Chem., 42, 1547, 1950.
4. З. А. Роговин, М. С. Свердлин, Химическая пром-сть, 1946, № 1—2, 26.
5. L. B. Genung, R. C. Mallath, Industr. and Eng. Chem., Anal. Edit., 13, 369, 1941.
6. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, ГХТИ, 1953, стр. 445.

SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE DERIVATIVES.

VI. SYNTHESIS OF THE ESTERS OF CELLULOSE AND CHLOROALKANE ACIDS

Chang Wei-kang, Z. A. Rogovin

S u m m a r y

The possibility of utilizing chloroalkane acids for the synthesis of new types of cellulose esters has been explored. A new class of mixed esters of cellulose and acetic and chloroalkane acids with varying amounts of chloroalkane acid residues has been synthesized. Also the synthesis was performed of another new class of cellulose esters with high amounts of chloroalkane substituents (chlorovaleric and chloroenanthic acids).

The influence of various factors on the composition of the resultant esters has been studied.