

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
И ДРУГИХ ПОЛИСАХАРИДОВ**

**XII. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ЭТЕРИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ<sup>1</sup>**

*Сунь Тун, Чжан Вей-ган, З. А. Роговин*

Как известно, в последние годы в результате работ Уитбекера [1] и других исследователей [2] разработан метод синтеза гетероцепочных полимеров путем осуществления реакции взаимодействия бифункциональных мономеров на поверхности раздела фаз. Этот оригинальный и интересный метод синтеза, основанный на использовании реакции Шоттен — Баумана, имеет свои преимущества и недостатки, на которых в данном сообщении нет необходимости останавливаться. Укажем только, что к специфическим преимуществам этого метода относится возможность проведения реакции поликонденсации в течение очень короткого времени при низких температурах, что обеспечивает возможность получения высокомолекулярных препаратов.

Использование этого принципа осуществления реакции поликонденсации, а следовательно, и конденсации может представить существенный интерес и при синтезе новых производных целлюлозы. Это направление имеет большое значение для проводимых в настоящее время в нашей лаборатории исследований по модификации свойств целлюлозы и ее производных. Специфической особенностью проведения реакции этерификации в этих условиях является то, что эта реакция на поверхности раздела фаз проводится не путем взаимодействия молекул мономера в низковязком растворе, а молекула мономера реагирует с молекулами полимера, находящимися в сравнительно высоковязком растворе. Это и обуславливает, как показано ниже, некоторые отличия в условиях проведения реакции. Результаты, полученные нами при разработке этого нового метода этерификации целлюлозы, вкратце излагаются в данной статье.

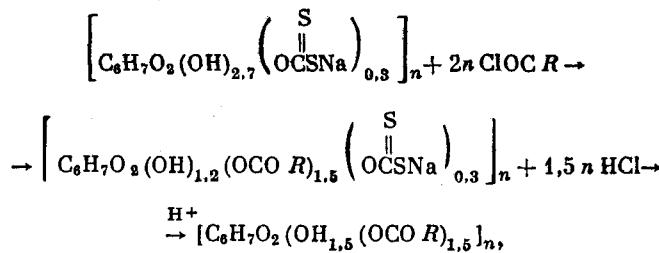
Так же как при реакции поликонденсации или ступенчатой полимеризации на границе раздела фаз, при этерификации целлюлозы на границе раздела фаз необходимо наличие двух реагирующих компонентов, один из которых растворим в воде или в водном растворе щелочи, а другой — в не смешивающемся с водой органическом растворителе (бензол, толуол, хлороформ и т. д.). Исходя из этого требования, мы применяли в качестве этерифицирующего реагента хлорангидриды органических кислот, растворимые в указанных выше органических растворителях, например хлорангидрид *n*-нитробензойной кислоты, хлорангидрид хлоралкановой кислоты, хлористый ацетил.

В качестве второго компонента, растворимого в воде или в разбавленном растворе NaOH, использовали препараты низко этерифицированной карбоксиметилцеллюлозы или ксантогената целлюлозы. Применение ксантогената целлюлозы более целесообразно, так как после обработки образующегося смешанного эфира целлюлозы разбавленным раствором

<sup>1</sup> 94-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

серной кислоты происходит быстрое омыление лабильной тиокарбоновой группы и конечным продуктом реакции является сложный эфир целлюлозы с соответствующей органической кислотой.

Следовательно, реакция синтеза сложных эфиров целлюлозы на поверхности раздела фаз осуществлялась по следующей схеме:



где  $R$  — остаток органической кислоты, входящей в состав эфира целлюлозы.

Этерификацию целлюлозы на границе раздела фаз проводили в следующих условиях: к разбавленному раствору растворимого эфира целлюлозы в воде или в растворе NaOH добавляли при непрерывном интенсивном перемешивании раствор этерифицирующего реагента в соответствующем органическом растворителе. Связывание HCl, выделяющегося в процессе этерификации, производили щелочью, находящейся в водной фазе. Образующийся эфир целлюлозы сразу выпадает на поверхности раздела фаз и может непрерывно отводиться из реакционной среды в виде пленки или нити. Так же как при осуществлении реакции синтеза полимера на границе раздела фаз, этерификация целлюлозы в указанных выше условиях проводится в течение непродолжительного времени при низкой температуре. Так, например, если в обычных условиях проведения реакции этерификации целлюлозы в гетерогенной среде синтез эфира целлюлозы с *n*-нитробензойной кислотой сравнительно высокой степени этерификации осуществляется в течение 2 час. при 80° [3], а эфиров целлюлозы с хлорвалерьяновой кислотой — в течение 6 час. при 70° [4], то синтез аналогичных эфиров целлюлозы с  $\gamma = 150$  на границе раздела фаз завершается в течение 5—10 мин. при 0°.

Основными факторами, определяющими состав эфира целлюлозы, получаемого путем этерификации на поверхности раздела фаз, являются: 1) условия проведения процесса, в частности количество хлорангидрида органической кислоты в растворе и концентрация полимера (водорастворимое производное целлюлозы) в водной фазе; 2) химический состав этерифицирующего реагента; 3) химическое строение полисахарида, используемого для этерификации.

Экспериментальные данные, характеризующие влияние концентрации реагирующих компонентов в растворе на состав получаемых эфиров целлюлозы, приведены в табл. 1 и 2.

При применении 30 молей хлорангидрида *n*-нитробензойной кислоты на элементарное звено карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) были получены следующие результаты: при концентрации КМЦ в водном растворе, равной 1%, был получен эфир целлюлозы, содержащий 5,0% N,  $\gamma = 135$ ; при концентрации КМЦ, равной 2%, содержание азота в продукте реакции составляло 4,6%, а  $\gamma$  была равна 115. Исходная КМЦ имела  $\gamma = 25$ ; концентрация NaOH в водной фазе после этерификации составляла 2%; температура реакции 0°; время 10 мин.; концентрация хлорангидрида в бензole была равна 15%; интенсивность перемешивания 3000 об/мин.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что при повышении концентрации полимера в растворе до определенного предела (1—2%) сте-

шень этерификации эфира целлюлозы, получаемого при проведении реакции в одних и тех же условиях, несколько повышается. Это объясняется, по-видимому, тем, что при повышении концентрации полимера в растворе скорость побочного процесса (гидролиза хлорангидрида кислоты) понижается. Соответственно увеличивается молярное количество

Таблица 1  
Влияние концентрации ксантогената целлюлозы в растворе на степень замещения эфира целлюлозы с органическими кислотами

Концентрация ксантогената целлюлозы (считая на $\alpha$ -целлюлозу) в водном растворе, %	Этерифицирующий реагент	Получаемый эфир целлюлозы содержит, %		Значение $\gamma$
		N	Cl	
0,5	Хлорангидрид <i>n</i> -нитробензойной кислоты	4,9	—	119
1,0	—	5,5	—	150
2,0	—	5,2	—	135
3,0	—	5,05	—	127
4,0	—	5,0	—	124
1,0	Хлорангидрид хлорвалерьяновой кислоты	—	12,35	96
2,0	—	—	16,10	159
3,0	—	—	15,45	146
4,0	—	—	13,8	117

Примечание. Условия этерификации см. экспериментальную часть. Количество этерифицирующего реагента — 30 молей на одно элементарное звено макромолекулы ксантогената целлюлозы. Концентрация хлорангидрида в бензоле — 15 % (для хлорангидрида *n*-нитробензойной кислоты) и 30 % (для хлорангидрида хлорвалерьяновой кислоты). Концентрация NaOH в водной фазе после этерификации 2 %.

Таблица 2  
Влияние количества хлорангидрида на степень замещения эфиров целлюлозы

Концентрация ксантогената целлюлозы (считая на $\alpha$ -целлюлозу) в растворе, %	Этерифицирующий реагент	Количество этерифицирующего реагента (молей на элементарное звено макромолекулы ксантогената целлюлозы)	Получаемый эфир целлюлозы содержит, %		
			N	Cl	Значение $\gamma$
1	Хлорангидрид <i>n</i> -нитробензойной кислоты	60	5,5	—	150
1	—	30	5,5	—	150
1	—	15	5,1	—	130
1	—	3	2,0	—	30
2	Хлорангидрид хлорвалерьяновой кислоты	30	—	16,1	159
2	—	15	—	10,84	78
2	—	3	—	6,54	38

Примечание. Условия проведения процесса те же, что в табл. 1.

этерифицирующего реагента, расходуемого на основную реакцию. Однако при дальнейшем повышении концентрации ксантогената целлюлозы в растворе и, соответственно, при увеличении его вязкости затрудняется диффузия этерифицирующего реагента в полимер. По-видимому, оптимальная концентрация полимера в растворе в значительной степени зависит от гидрофобности и устойчивости к гидролизу этерифицирующего реагента.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что увеличение молярного отношения этерифицирующего реагента к  $\alpha$ -целлюлозе выше определенного предела (15—20 молей на элементарное звено макромолекулы целлюлозы или ксантогената целлюлозы) не приводит к заметному повышению степени этерификации и поэтому нецелесообразно. Значительное сниже-

ние количества этерифицирующего реагента (до 3—5 молей на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы) приводит к заметному снижению степени этерификации образующегося эфира целлюлозы.

Химический состав хлорангидрида, применяемого для этерификации целлюлозы на поверхности раздела фаз, является одним из основных факторов, обуславливающих условия проведения реакции и состав получаемого эфира целлюлозы. Для выяснения этого вопроса, кроме описанных выше хлорангидридов органических кислот, нами были использованы в качестве этерифицирующих реагентов хлористый ацетил и *n*-толуолсульфохлорид.

Особенностью хлористого ацетила по сравнению с хлорангидридами других жирных кислот более высокого молекулярного веса и, соответственно, более гидрофобных является повышенная растворимость хлористого ацетила в воде. Это приводит к значительно более интенсивному протеканию побочного процесса гидролиза хлористого ацетила водой и, соответственно, к резкому уменьшению его расхода на реакцию ацетилирования ксантогената целлюлозы. Поэтому при проведении ацетилирования целлюлозы хлористым ацетилом в тех же условиях, в которых осуществлялась нами этерификация целлюлозы (или точнее — ксантогената целлюлозы) хлорангидридами хлорвалерьяновой или *n*-нитробензойной кислоты, получались ацетаты значительно более низкой степени замещения (значение  $\gamma = 15—20$ ). Изменение условий проведения реакции (температура, условия перемешивания, количество хлористого ацетила) не привело к заметному повышению значения  $\gamma$ . Следовательно, использование легко гидролизующихся хлорангидридов карбоновых кислот для этерификации полисахаридов на поверхности раздела фаз нецелесообразно. Аналогичная закономерность имеет место и при осуществлении реакции поликонденсации на границе раздела фаз [5].

Попытка использовать *n*-толуолсульфохлорид для осуществления реакции тозилирования целлюлозы на поверхности раздела фаз также не привела к положительным результатам. В различных условиях проведения реакции получались тозиловые эфиры целлюлозы очень низкой степени замещения ( $\gamma = 2—5$ ). Это объясняется тем, что хлорангидрид *n*-толуолсульфокислоты в реакции Шоттен — Баумана значительно менее реакционноспособен, чем хлорангидриды карбоновых кислот. Поэтому в применяемых нами мягких условиях проведения процесса взаимодействие OH-групп целлюлозы с хлорангидридами сульфокислот не имеет места.

Следовательно, для реакции этерификации целлюлозы на границе раздела фаз могут быть использованы не все хлорангидриды, а только хлорангидриды кислот, удовлетворяющие следующим требованиям: а) достаточно высокая реакционная способность в реакции Шоттен — Баумана; б) оптимальный коэффициент распределения между двумя фазами — водой и неполярными органическими растворителями (минимальная растворимость в воде).

Еще большее влияние на состав получаемого эфира имеет химическое строение полисахарида, используемого для реакции этерификации. Как видно из приведенных в табл. 1 и 2 данных, максимальное значение  $\gamma$  полученных нами эфиров целлюлозы с хлорвалерьяновой и *n*-нитробензойной кислотами при использовании нового метода этерификации не превышало 150, в то время как при применении обычных методов этерификации были получены аналогичные эфиры целлюлозы со значением  $\gamma = 250—280$  [3—4]. Следовательно, при синтезе этих эфиров целлюлозы в определенных условиях проведения процесса могут реагировать как первичные, так и вторичные OH-группы элементарного звена макромолекулы целлюлозы. Однако при любых изменениях условий этерификации целлюлозы на поверхности раздела фаз не удалось получить соответствующий эфир целлюлозы со значением  $\gamma > 150$ . Этот, на первый взгляд,

неожиданный факт становится понятным, если учесть химическое строение макромолекулы целлюлозы и, в частности, пространственное расположение реакционноспособных OH-групп в элементарных звеньях макромолекул. Согласно современным представлениям о пространственной

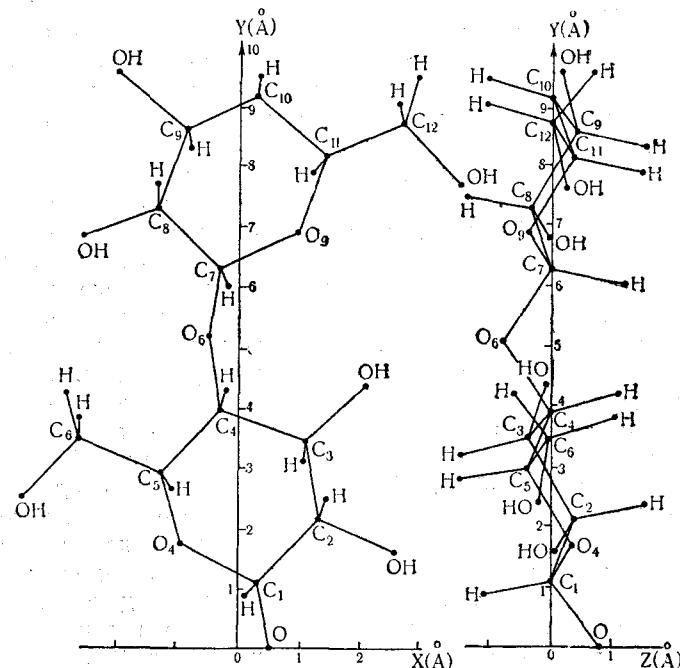


Рис. 1. Пространственная конфигурация макромолекулы целлюлозы (схема)

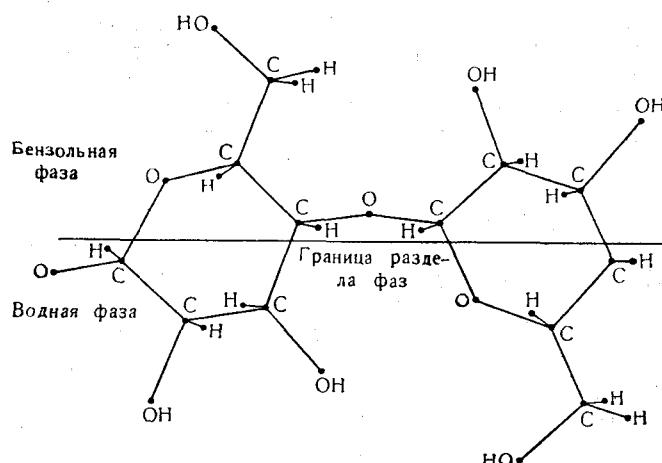


Рис. 2. Пространственное расположение элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы при этерификации на поверхности раздела фаз (схема)

конфигурации макромолекулы целлюлозы, элементарные звенья имеют конфигурацию «кресла», а OH-группы расположены не перпендикулярно, а вдоль плоскости циклического цикла (рис. 1).

Принимая, что при этерификации на поверхности раздела фаз плоскость звеньев макромолекулы целлюлозы расположена перпендикулярно к поверхности раздела фаз (рис. 2), очевидно, что только 50% от общего

количества OH-групп находится в фазе органического растворителя, а остальные 50% — в водной фазе. По-видимому, этифицироваться хлорангидридами, находящимися в фазе органического растворителя, могут только OH-группы макромолекулы целлюлозы, которые находятся в этой фазе. Следовательно, максимальное значение  $\gamma$  для производного целлюлозы, этифицированного на поверхности раздела фаз, должно составлять  $\sim 150$ .

Если это предположение правильно, то другие полисахариды, у которых геометрическое расположение OH-групп будет иное, должны в тех же условиях этификации образовывать соответствующие эфиры с другими предельными значениями  $\gamma$ . Наиболее интересно с этой точки зрения исследовать процесс этификации полимануроновой (альгиновой) кислоты. Как известно [7], в макромолекуле полимануроновой кислоты поворот звеньев не имеет места и две OH-группы, находящиеся в каждом элементарном звене макромолекулы, должны быть расположены по одну сторону, а COOH-группы — по другую сторону пиранового цикла. Если гидрофильные OH-группы при этификации на границе раздела фаз находятся в водной фазе, а карбоксильные группы — в фазе органического растворителя, то этификация альгиновой кислоты не должна иметь места. Если, наоборот, в водной фазе находятся карбоксильные группы, а все OH-группы находятся в фазе неполярного органического растворителя (что является маловероятным), то должны быть получены эфиры альгиновой кислоты с максимальным значением  $\gamma = 200$ .

Проведенные нами опыты по этификации альгиновой кислоты хлорангидридами хлорвалерьяновой кислоты и *n*-нитробензойной кислоты на поверхности раздела фаз в различных условиях привели к отрицательным результатам. Ни в одном из опытов нам не удалось получить эфир альгиновой кислоты с указанными кислотами, хотя при этификации альгиновой кислоты, например, хлорангидридом *n*-нитробензойной кислоты в обычных условиях в гетерогенной среде были получены соответствующие эфиры альгиновой кислоты с  $\gamma = 70^1$ .

Эти результаты являются достаточно наглядным подтверждением приведенного выше предположения о пространственном расположении OH-групп в макромолекуле альгиновой кислоты. На основании этих результатов можно сделать вывод, что все OH-группы в элементарных звеньях макромолекулы альгиновой кислоты находятся в водной фазе, вследствие чего взаимодействие их с соответствующими хлорангидридами кислот не представляется возможным.

Следовательно, строение макромолекул полисахаридов и пространственное расположение в них реакционноспособных групп является основным фактором, определяющим предельную степень замещения получаемых эфиров, синтезированных методом этификации на поверхности раздела фаз. Наоборот, определение предельного значения  $\gamma$  эфиров полисахаридов, полученных путем этификации на поверхности раздела фаз, дает возможность сделать вывод о структурном различии полисахаридов и о пространственном расположении в них OH-групп.

Как известно, целлюлоза и полностью замещенные эфиры целлюлозы являются типичными стереорегулярными (изотактическими) полимерами. Однако до последнего времени не было метода синтеза частично замещенных эфиров целлюлозы и других полисахаридов, обладающих стереорегулярной структурой, в которых имелось бы строго фиксированное пространственное расположение эфирных групп в элементарном звене макромолекулы целлюлозы. Синтез частично замещенных эфиров целлюлозы путем этификации на поверхности раздела фаз впервые дает возможность получения таких производных. По-видимому, стереорегу-

<sup>1</sup> Сравнительно невысокое значение  $\gamma$  объясняется тем, что в условиях этификации имеет место частичная лактонизация альгиновой кислоты.

лярные, частично замещенные эфиры целлюлозы с  $\gamma = 150$  будут существенно отличаться по строению и свойствам от аналогичных эфиров целлюлозы такой же средней степени замещения, синтезированных обычными методами. Исследования этого интересного вопроса проводятся в настоящее время в нашей лаборатории.

В заключение необходимо отметить, что метод этерификации на поверхности раздела фаз может быть применен и для модификации свойств (этерификации) других водно- и щелочнорастворимых полимеров, содержащих реакционноспособные OH-группы, в частности, крахмала, амилозы и поливинилового спирта.

### Экспериментальная часть

**Этерификация производных целлюлозы на поверхности раздела фаз.** Раствор ксантогената целлюлозы с  $\gamma = 25$  (содержание  $\alpha$ -целлюлозы 8%, NaOH 6—8%) или КМЦ ( $\gamma = 25$ ) разбавляют водным раствором щелочи до требуемой концентрации полимера в растворе с тем, чтобы концентрация щелочи в водном растворе после этерификации составила 2%. Требуемое количество хлорангидрида кислоты растворяют в определенном количестве органического растворителя, не смешивающегося с водой.

Этерификацию проводят при 0° следующим образом: в баню с ледяной водой помещают стакан, в который заливают требуемое количество раствора ксантогената целлюлозы. Раствор перемешивают мешалкой с числом оборотов 3000 об/мин., затем сразу же добавляют определенное количество раствора хлорангидрида кислоты и смесь перемешивают в течение 10 мин. Сразу после начала реакции из раствора выпадает образующийся эфир целлюлозы. Затем смесь бензола и воды сливают. Образовавшийся эфир целлюлозы обрабатывают в течение 2 час. при 20° 2%-ным раствором серной кислоты (при применении в качестве исходного продукта ксантогената целлюлозы), затем промывают водой до нейтральной реакции и кипятят в воде несколько раз. Для очистки полученных эфиров целлюлозы от образовавшихся побочных продуктов проводят экстракцию в аппарате Сокслета метанолом, а затем ацетоном. Эфир целлюлозы сушат при 100° и подвергают анализу.

Эфиры альгиновой кислоты с *n*-нитробензойной кислотой в гетерогенной среде в присутствии пиридина получают по описанному ранее методу, использованному нами для синтеза эфира целлюлозы с *n*-нитробензойной кислотой [3].

### Выходы

1. Показана возможность этерификации целлюлозы и других полисахаридов на границе раздела фаз и, следовательно, возможность использования этой реакции для модификации свойств полимеров путем взаимодействия полимера с мономерами.

2. Впервые синтезированы частично замещенные эфиры целлюлозы с *n*-нитробензойной и хлоралкановой кислотами путем этерификации в мягких условиях на поверхности раздела фаз. Этетификация осуществлялась взаимодействием водного или слабощелочного раствора ксантогената целлюлозы и растворов хлорангидридов соответствующих кислот в неполярных органических растворителях. Исследовано влияние различных факторов на состав получаемых эфиров целлюлозы.

3. Показано влияние химического строения хлорангидрида кислоты и полисахарида на степень замещения получаемых эфиров целлюлозы. Показана невозможность использования метода этерификации на поверхности раздела фаз для получения высокозамещенных эфиров целлюлозы со значением  $\gamma > 150$ . Приведено объяснение этого факта.

4. Указана целесообразность использования реакции этерификации на поверхности раздела фаз для установления конфигурации и пространственного расположения OH-групп в макромолекулах различных полисахаридов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Wittbecker, P. W. Morgan, J. Polymer Sci., **40**, 289, 1959.
2. I. R. Schaeffgen, F. H. Koontz, R. E. Tietz, J. Polymer Sci., **40**, 377, 1959, и доклады других исследователей, прочитанные на конференции Американского химического общества в 1958 г. и опубликованные в J. Polymer Sci., **40**, № 137, 1959. Переводы этих докладов см. «Химия и технология полимеров», **4**, 6, 1960.
3. Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **2**, 1768, 1960.
4. Чжан Вей-гай, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **2**, 456, 1960.
5. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., **40**, 299, 1959.
6. Д. Я. Цваккин, Кандидатская диссертация, ИНЭОС, 1959.
7. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, 1953, стр. 546, ГХТИ.

**SYNTHESIS OF NEW CELLULOSE AND OTHER POLYSACCHARIDE  
DERIVATIVES. XII. DEVELOPMENT OF A METHOD  
FOR THE INTERFACIAL ESTERIFICATION OF CELLULOSE**

***Sun Tun, John Vey gan, Z. A. Rogovin***

Summary

A method of interfacial esterification of cellulose has been developed, based on the interaction of water or alkali soluble cellulose derivatives with an acyl chloride solution in a non-polar solvent. The effect of the chemical structure of the acyl chloride and of the polysaccharide on the conditions of esterification and the degree of substitution of the resultant ester has been elucidated.