

УДК 541.64+661.728.89+678.01:54

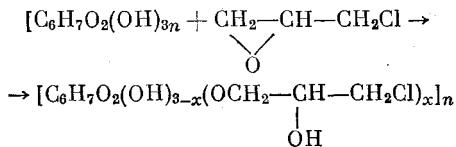
**СИНТЕЗ 2-ОКСИ-3-ХЛОРПРОПИЛОВОГО ЭФИРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
И ЕГО ПОЛИМЕРАНОАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ\***

**E. F. Шаркова, A. D. Вирник, Z. A. Роговин**

Ранее была показана возможность синтеза ряда производных целлюлозы, обладающих ионообменными свойствами путем полимераналогичных превращений привитого сополимера целлюлозы и глицидилметакрилата [1].

Существенный интерес представляет введение эпоксидных групп в макромолекулу целлюлозы не путем синтеза привитого сополимера целлюлозы, а алкилированием гидроксильных групп целлюлозы. Учитывая высокую реакционную способность эпоксидных групп, мы считали целесообразным ввести в макромолекулу целлюлозы эпоксидные группы в «скрытой форме», в виде хлоргидринных группировок.

Хлоргидринная группировка была введена в макромолекулу целлюлозы при обработке вискозного штапельного волокна эпихлоргидрином в присутствии кислого катализатора. Вискозное штапельное волокно обрабатывали 10 мин. при 20° 1—8%-ным раствором  $Zn(BF_4)_2$ , отжимали до 2-кратного привеса и обрабатывали эпихлоргидрином или раствором эпихлоргидрина в органических растворителях в различных условиях, затем волокно промывали последовательно ацетоном, водой, экстрагировали ацетоном и сушили. Для характеристики состава полученного продукта определяли содержание хлора [2] и эпоксидных групп [3]. Проведенные опыты показали, что в указанных условиях реакции в полученных препаратах целлюлозы содержание хлора составляет 1—12%, а содержание эпоксидных групп не превышает 0,52%. Это свидетельствует о том, что взаимодействие эпихлоргидрина с гидроксильными группами целлюлозы протекает в основном с раскрытием  $\alpha$ -окисного цикла по схеме:



В табл. 1 приведены данные о влиянии условий алкилирования целлюлозы на состав полученных продуктов.

Полученные результаты показывают, что с увеличением концентрации катализатора до 5% степень алкилирования гидроксильных групп целлюлозы возрастает; дальнейшее увеличение концентрации катализатора не приводит к значительному увеличению степени алкилирования. При использовании 3%-ного раствора  $Zn(BF_4)_2$  в качестве катализатора и проведении реакции при 100° реакция заканчивается практически полностью

\* 205-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

за 3 часа. Степень алкилирования гидроксильных групп целлюлозы резко уменьшается при понижении температуры реакции. Наличие хлоргидринных группировок в синтезируемом простом эфире целлюлозы доказывалось образованием эпоксидных групп после обработки этого продукта раствором едкого натра.

Для проверки этого предположения эфир целлюлозы с  $\gamma = 55$  обрабатывали раствором едкого натра, содержащим 1,5 моля NaOH на 1 хлоргидринную группу в течение 1 часа. В продукте реакции содержание хлора понижалось до 1,2%, а содержание эпоксидных групп составляло 7,35%. Следовательно, используя полученный нами простой эфир целлюлозы, можно путем несложных обработок синтезировать производные целлюлозы, содержащие свободные эпоксидные группы. При этом не все атомы хлора при обработке синтезированного эфира целлюлозы щелочью отщепляются с образованием  $\alpha$ -окисных циклов; этот факт по-видимому, можно

Таблица 2

Таблица 1

Влияние условий проведения реакции на состав полученных продуктов

| Концентрация Zn (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , % | Температура реакции, °C | Продолжительность реакции, часы | Содержание хлора, % | Степень алкилирования ( $\gamma$ ) |
|---|-------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------------------------|
| 1   | 100                     | 5                               | 0,66                | 3,1                                |
| 3   | 100                     | 5                               | 6,27                | 34,2                               |
| 5   | 100                     | 5                               | 10,19               | 63,2                               |
| 7   | 100                     | 5                               | 11,34               | 73,5                               |
| 9   | 100                     | 5                               | 12,58               | 85,7                               |
| 3   | 100                     | 1                               | 1,87                | 9,0                                |
| 3   | 100                     | 3                               | 5,58                | 29,9                               |
| 3   | 100                     | 5                               | 5,88                | 31,7                               |
| 3   | 100                     | 8                               | 6,71                | 36,8                               |
| 3   | 20                      | 5                               | --                  | --                                 |
| 3   | 40                      | 5                               | 0,2                 | 0,9                                |
| 3   | 60                      | 5                               | 0,5                 | 2,3                                |
| 3   | 80                      | 5                               | 1,3                 | 6,2                                |

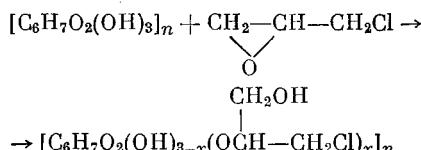
Приложение. Концентрация эпихлоргидрина 100%, модуль ванны 20.

Влияние условий обработки 2-окси-3-хлорпропилового эфира целлюлозы моноэтаноламином на состав полученных продуктов

| Концентрация моноэтаноламина, % | Температура обработки, °C | Время обработки, часы | Содержание азота, % | Степень превращения хлоргидринных группировок *, % |
|---------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|--|
| 5                               | 100                       | 5                     | 1,23                | 55   |
| 10                              | 100                       | 5                     | 1,45                | 65   |
| 20                              | 100                       | 5                     | 1,60                | 71   |
| 50                              | 100                       | 5                     | 2,20                | 98   |
| 50                              | 100                       | 0,25                  | 1,56                | 70   |
| 50                              | 100                       | 0,5                   | 1,85                | 82   |
| 50                              | 100                       | 1                     | 2,01                | 90   |
| 50                              | 100                       | 3                     | 2,12                | 95   |
| 50                              | 80                        | 5                     | 1,92                | 85   |
| 50                              | 60                        | 5                     | 1,56                | 70   |
| 50                              | 40                        | 5                     | 1,44                | 64   |
| 50                              | 20                        | 5                     | 1,32                | 59   |
| 50                              | 20                        | 24                    | 1,54                | 69   |

\* При расчете степени превращения хлоргидринных группировок в реакциях полимеризационных превращений условно принимали, что все атомы хлора входят в состав хлоргидринных группировок.

объяснить тем, что при синтезе простого эфира целлюлозы эпихлоргидрин реагирует не только с гидроксильными группами макромолекулы целлюлозы, но и с гидроксильными группами алкильных остатков, а также тем, что взаимодействие эпихлоргидрина с гидроксильными группами целлюлозы частично может протекать по схеме:

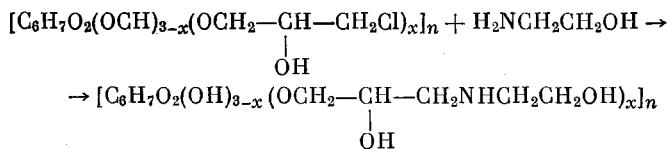


В полученном 2-окси-3-хлорпропиловом эфире целлюлозы (ОХПЭЦ) определяли распределение алкильных групп в элементарном звене макромолекулы целлюлозы. Определение содержания первичных гидроксильных групп в простом эфире целлюлозы методом тритиирования показало, что эпихлоргидрин в принятых нами условиях синтеза не реагирует с первичными гидроксильными группами целлюлозы. Определение содержания гликоловых группировок в макромолекуле синтезированного эфира целлюлозы окислением йодной кислотой [4] показало, что эпихлоргид-

рин реагирует со вторичными гидроксильными группами целлюлозы. Для препаратов простого эфира целлюлозы со значением  $\gamma = 48$  количество свободных гликоловых группировок на 100 элементарных звеньев составляло 70.

Наличие хлоргидринных группировок в синтезированном простом эфире целлюлозы обеспечивает возможность осуществления полимераналогичных превращений при действии различных реагентов. Обработкой ОХПЭЦ моноэтаноламином, диэтиламином, сульфитом натрия, 1-амино-3,6,8-нафталинтрисульфокислотой и антраксиловой кислотой были синтезированы производные целлюлозы, содержащие иминогруппы, третичные атомы азота, сульфогруппы и остатки антраксиловой кислоты.

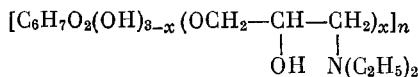
ОХПЭЦ, содержащий 6% хлора ( $\gamma = 32,5$ ), обрабатывали водным раствором моноэтаноламина (модуль 15 : 1). Реакция протекает по схеме:



Данные о влиянии условий обработки на состав образующихся продуктов приведены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что при обработке ОХПЭЦ 50%-ным водным раствором моноэтаноламина в течение 5 час. при 100° происходит практически полное замещение хлора в молекуле эфира целлюлозы на остатки моноэтаноламина. Анионообменная емкость продукта, содержащего 2,2% азота, составляет 1,5 мг-экв/г.

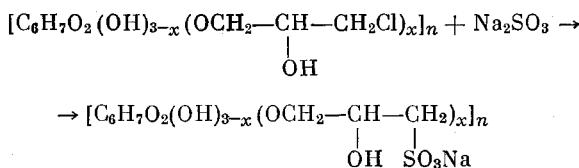
В аналогичных условиях получен продукт взаимодействия ОХПЭЦ с диэтиламином следующего строения:



Проведенные эксперименты показывают, что реакционноспособность диэтиламина в реакции с ОХПЭЦ значительно ниже, чем моноэтаноламина. Так, например, в условиях, в которых взаимодействие ОХПЭЦ с моноэтаноламином протекает полностью, степень превращения хлоргидринных группировок в реакции с диэтиламином не превышает 75%.

Анионообменная емкость продукта, полученного обработкой ОХПЭЦ ( $\gamma = 54$ ) 50%-ным водным раствором диэтиламина при 60° в течение 5 час. и содержащего 2,27% азота, составляет 1,7 мг-экв/г.

Путем полимераналогичных превращений ОХПЭЦ были получены простые эфиры целлюлозы, обладающие катионообменными свойствами. Взаимодействие ОХПЭЦ с сульфитом натрия протекает по схеме:



Образец ОХПЭЦ, содержащий 6% хлора, обрабатывали насыщенным раствором сульфита натрия ( $pH = 9,6$ ). Для характеристики состава полученного продукта определяли содержание серы и обменную емкость. Данные о влиянии условий реакции на состав образующихся продуктов приведены в табл. 3.

Полученные результаты показывают, что при обработке ОХПЭЦ насыщенным раствором сульфита натрия в течение 1 часа при 100° 83%

### Таблица 3

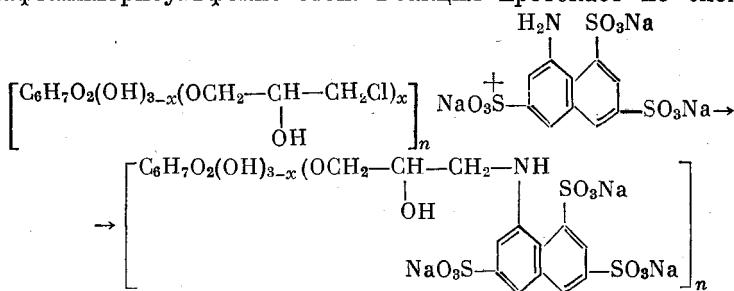
## **Влияние условий обработки 2-окси-3-хлорпропиолового эфира цеплюлозы раствором сульфита натрия на состав полученных продуктов**

| Темпера-<br>тура об-<br>работки,<br>°C | Время обработ-<br>ки, часы | Содержа-<br>ние серы,<br>% | Степень пре-<br>вращения<br>хлоргидрин-<br>ных группи-<br>ровок, % | Темпера-<br>тура об-<br>работки,<br>°C | Время обработ-<br>ки, часы | Содержа-<br>ние серы,<br>% | Степень пре-<br>вращения<br>хлоргидрин-<br>ных группи-<br>ровок, % |
|--|----------------------------|----------------------------|--|--|----------------------------|----------------------------|--|
| 100                                    | 1                          | 4,0                        | 83   | 50                                     | 5                          | 2,13                       | 44   |
| 100                                    | 3                          | 4,10                       | 85   | 20                                     | 10                         | 0,37                       | 7,7  |
| 100                                    | 5                          | 4,47                       | 92   | 20                                     | 48                         | 1,08                       | 22   |
| 100                                    | 10                         | 4,80                       | 99   |  |                            |                            |  |

атомов хлора замещается на сульфогруппы, а полное замещение всех атомов хлора проходит при обработке насыщенным раствором сульфита натрия ( $\text{pH} = 9,6$ ) при  $100^\circ$  в течение 10 час. Катионообменная емкость продукта, содержащего 4,47% серы, составляет 1,52 мг-экв/г.

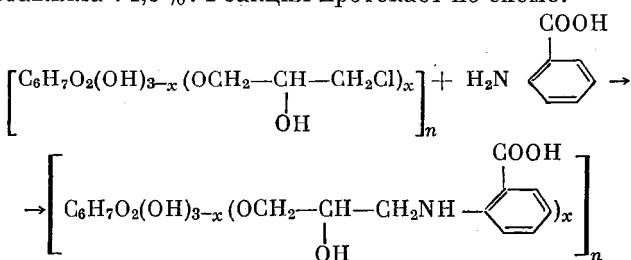
Возможно, что взаимодействие ОХПЭЦ с сульфитом натрия, а также и другие реакции полимераналогичных превращений в щелочной среде протекают с образованием промежуточного продукта, содержащего эпоксидные группы. При проведении реакции с сульфитом натрия при низкой температуре эпоксидные группы сохраняются в течение длительного времени. Так, например, продукт, полученный при обработке ОХПЭЦ насыщенным раствором сульфита натрия в течение 48 час. при 20°, содержит 1,5% эпоксидных групп.

Простой эфир целлюлозы, содержащий сульфогруппы, связанные с ароматическим кольцем, был получен при взаимодействии ОХПЭЦ с 4-амино-3,6,8-нафтилантрисульфокислотой. Реакция протекает по схеме:



При обработке ОХПЭЦ, содержащего 5,7 % хлора, 25%-ным водным раствором натриевой соли 1-амино-3,6,8-нафталантрисульфокислоты в присутствии соды (количество соды эквивалентно содержанию хлоргидрических группировок) получен продукт, содержащий 3,98 % серы и 1,92 % хлора, с катионообменной емкостью 1,4 мг-экв/г. Следовательно, в этих условиях степень замещения атомов хлора составляет 43,5 %.

Путем полимераналогичных превращений были синтезированы также производные целлюлозы, содержащие комплексообразующие группировки. Так, при обработке ОХПЭЦ, содержащего 8,7% хлора, 25%-ным водным раствором антракениевой кислоты при  $\text{pH} = 9$  были синтезированы производные целлюлозы, содержащие 8,9% карбоксильных групп, 2,33% азота и 1,2% хлора. Степень превращения хлоргидринных группировок в этих условиях составляла 74,5%. Реакция протекает по схеме:



## Выводы

1. Синтезирован 2-окси-3-хлорпропиловый эфир целлюлозы взаимодействием целлюлозы с эпихлоргидрином в присутствии кислого катализатора. Максимальная степень замещения полученных эфиров соответствует значению  $\gamma = 85,7$ . Исследовано влияние условий реакции на состав полученных продуктов.

2. При обработке 2-окси-3-хлорпропилового эфира целлюлозы моноэтаноламином и диэтаноламином получены азотсодержащие производные целлюлозы, обладающие анионообменными свойствами.

3. Взаимодействием 2-окси-3-хлорпропилового эфира целлюлозы с сульфитом натрия и 1-амино-3,6,8-нафталантрисульфоникислотой синтезированы производные целлюлозы, содержащие сульфогруппы и обладающие катионообменными свойствами.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
9 VII 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Шаркова, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 951, 1964.
2. К. Ф. Николаева, Н. И. Басаргин, М. Ф. Цыганкова, Ж. аналит. химии, 16, 3, 348, 1961.
3. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и смолы, Госхимиздат, 1962, стр. 918.
4. J. Mahoney, C. Purves, J. Amer. Chem. Soc., 64, 15, 1942.

## SYNTHESIS OF 2-OXY-3-CHLOROPROPYL CELLULOSE ESTER AND ITS POLYMERANALOGOUS TRANSFORMATIONS

*E. F. Sharkova, A. D. Virnik, Z. A. Rogovin*

### Summary

Cellulose ether was synthesized by cellulose interaction with epichlorohydrin in presence of catalyst  $Zn(BF_4)_2$ . It was studied alkyl group distribution in elementary unit of 2-oxy-3-chloropropyl ether of cellulose and the effect of the reaction conditions on the products composition. By means of polymeranalogous transformations of the ether it were obtained cellulose derivatives with iminogroups, tertiary nitrogen atoms sulphogroups and possessing ion exchange properties. Treating the ether with antranyl acid solutions it were prepared cellulose derivatives with antranyl residues.