

СИНТЕЗ α -ХЛОРКАРБОКСИЭТИЛОВОГО ЭФИРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

A. X. Юсупбеков, Ф. А. Магрупов, Т. Абдурашидов

В настоящее время разработаны способы частичного карбоксиметилирования целлюлозы взаимодействием монохлоруксусной кислоты с хлопковым линтом [1], хлопковым волокном [2], целлюлозной тканью [3]. Как отмечено, при степени замещения, равной 12,5, получаемый эфир целлюлозы характеризуется высокой степенью прочности и устойчивости к микробиологическим действиям.

Синтез новых эфиров целлюлозы, подобных карбоксиметилцеллюлозе, имеет большое научное и практическое значение.

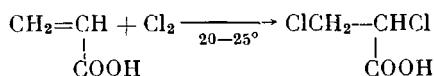
Синтез нового α -хлоркарбоксиэтилового эфира целлюлозы был осуществлен взаимодействием α,β -дихлорпропионовой кислоты с хлопковой целлюлозой в присутствии едкого натра.

Полученная α -хлоркарбоксиэтилцеллюлоза характеризуется содержанием карбоксильных групп и подвижного атома Cl, за счет которых легко можно осуществить различные полимераналогичные превращения.

Цель этого исследования — изучение влияния различных факторов на выход указанного эфира и выбор оптимальных условий проведения реакции этерификации.

Экспериментальная часть

Синтез α,β -дихлорпропионовой кислоты. α,β -Дихлорпропионовую кислоту получали прямым хлорированием акриловой кислоты в присутствии 3—5% диметилформамида в качестве катализатора.



ИК-спектроскопия исходной и полученной кислот показала, что полосы поглощения в области 1640 и 1600 cm^{-1} , соответствующие колебаниям двойных связей акриловой кислоты, отсутствуют в ИК-спектре α,β -дихлорпропионовой кислоты.

Полоса поглощения в области 740 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи C—Cl α,β -дихлорпропионовой кислоты, отсутствует в ИК-спектре акриловой кислоты. ИК-спектры обеих кислот содержат полосы поглощения в области 1720—1710 cm^{-1} , характеризующие валентные колебания карбонильной группы карбоскила [4].

Синтез α -хлоркарбоксиэтилового эфира целлюлозы. 5 г очищенного линта помещали в стакан, смачивали 50%-ным водным раствором α,β -дихлорпропионовой кислоты и выдерживали при 5° и периодическом перемешивании 1 час. После этого приливали 40 мл 36%-ного едкого натра и выдерживали смесь 3 час. при 40°, периодически перемешивая. После окончания реакции образовавшийся эфир целлюлозы

Условия этерификации целлюлозы α,β -дихлорпропионовой кислотой и свойства получаемых эфиров

(Температура кислотной обработки 5°, щелочной 40°; продолжительность кислотной обработки 1 час, щелочной — 3 часа. Модуль ванны (г/мл): щелочной — 1:8; кислотной — 1:2)

Растворитель	Кислотное число	γ по кислотному числу	Содержание хлора, %	
			найдено	вычислено
Вода	24,25	10,5	2,15	10,8
Бензол	26,15	11,4	2,33	11,7
Этиловый спирт	24,7	10,7	2,19	10,9
Пиридин	25,11	10,9	2,26	11,05
Ацетон	25,54	11,1	2,3	11,3
Диоксан	24,4	10,57	2,16	10,8

многократно промывали от щелочи дистиллированной водой до нейтральной реакции на фенолфталеин. Полученную натриевую соль α -хлоркарбоксиэтилцеллюлозы (Наформа) для перевода в Н-форму обрабатывали 5%-ным водным раствором соляной кислоты при модуле ванны 1 : 100 (г/мл) и оставляли на 12 час. После этого эфир

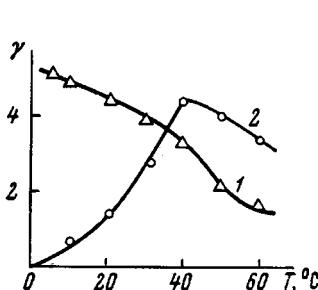


Рис. 1

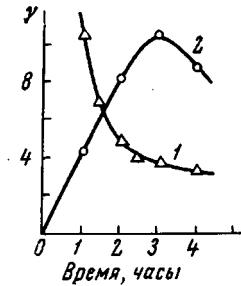


Рис. 2

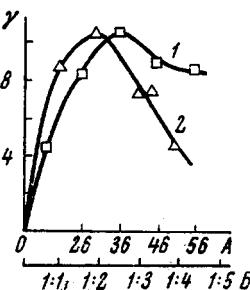


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость степени замещения γ от температуры кислотной (1) и щелочной (2) обработок. Продолжительность обработки 1 час

Рис. 2. Зависимость степени замещения γ от продолжительности кислотной (1) и щелочной (2) обработок. Температура обработки: 1 — 20 и 2 — 40°

Рис. 3. Зависимость степени замещения: 1 — от концентрации щелочи и 2 — от модуля ванны. А — Концентрация NaOH, вес.%; Б — модуль ванны (целлюлоза : кислота или целлюлоза : щелочь), г/мл

промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по конго красному и высушивали до воздушно-сухого состояния.

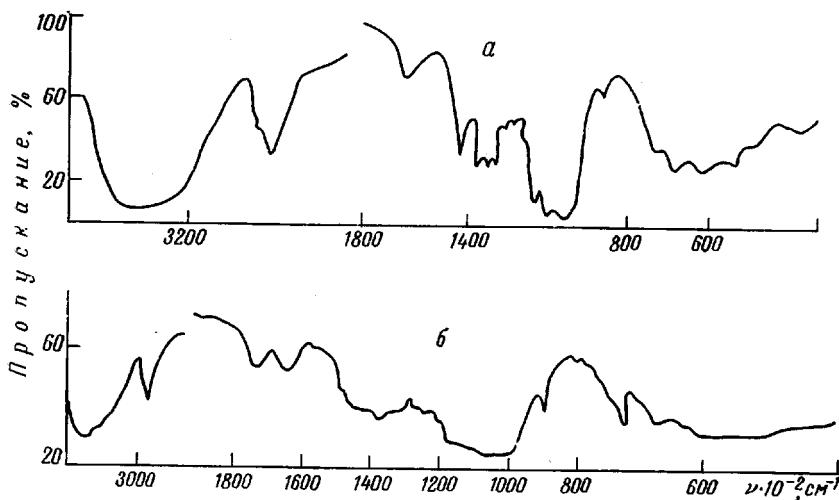
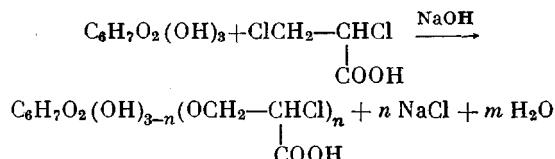


Рис. 4. ИК-спектры поглощения исходной целлюлозы (а) и α -хлоркарбоксиэтилцеллюлозы (б)

В полученном α -хлоркарбоксиэтиловом эфире целлюлозы определяли содержание хлора, кислотное число [5], а также сняли его ИК-спектр. Реакцию α,β -дихлорпропионовой кислоты с целлюлозой можно представить в следующем виде:



Для выяснения влияния температуры обработки целлюлозы α,β -дихлорпропионовой кислотой на степень замещения γ были проведены серии опытов при различных температурах. Полученные результаты приведены на рис. 1, из которого видно, что

в процессе кислотной обработки наибольшая степень замещения достигается при 5°. При щелочной обработке повышение температуры до 40° приводит к увеличению степени замещения. Выше 40° происходит уменьшение степени замещения.

Увеличение продолжительности кислотной обработки (рис. 2) отрицательно влияет на образование эфира, а увеличение времени щелочной обработки до 180 мин. способствует возрастанию степени замещения. Дальнейшее увеличение времени щелочной обработки приводит к снижению степени замещения.

Изучали также влияние на ход этерификации концентрации щелочи и соотношения целлюлозы : кислота. Из рис. 3 видно, что наилучшая концентрация щелочи 36% и модуль ванны 1 : 2. В таблице приведены данные, показывающие, что различные растворители не оказывают существенного влияния на степень замещения. Поэтому дальнейшие опыты проводили в среде воды.

ИК-спектры исходной целлюлозы и полученного эфира (рис. 4) идентичны, но в ИК-спектре α -хлоркарбоксиэтилцеллюлозы появляется полоса поглощения в области 1740 см^{-1} , характерная для валентных колебаний связи C=O в карбоксильной группе.

Выводы

1. Прямым хлорированием акриловой кислоты в присутствии небольших количеств диметилформамида с выходом 76—78% получена α,β -дихлорпропионовая кислота.

2. Взаимодействием целлюлозы с α,β -дихлорпропионовой кислотой в присутствии концентрированного раствора едкого натра впервые получен α -хлоркарбоксиэтиловый эфир целлюлозы.

Найдены оптимальные условия этерификации целлюлозы α,β -дихлорпропионовой кислотой.

3. Показано, что при взаимодействии целлюлозы с α,β -дихлорпропионовой кислотой предварительное смачивание этерифицирующим реагентом до воздействия щелочью уменьшает расход кислоты и заметно ускоряет процесс этерификации.

Ташкентский политехнический
институт

Поступила в редакцию
8 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Reid, G. C. Daul, Text Res. J., 17, 554, 1947.
2. J. N. Grant, A. W. Donald, Text. Res. J., 28, 60, 1958.
3. G. C. Daul, R. M. Reinhard, J. D. Reid, Text Res. J., 22, 787, 1952.
4. И. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Х. У. Усманов, Р. В. Перлина. Узб. хим. ж., 1961, № 4, 22.

УДК 66.095.26:678.762

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОДОНОРНЫХ ДОБАВОК НА МИКРОСТРУКТУРУ ЦЕПИ ПРИ ИНИЦИРОВАНИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА π -КРОТИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ

**Е. А. Мушкина, Т. К. Выдринова, Е. В. Сахарова,
В. А. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск**

Ранее было показано, что различные соли металлов, кислоты Льюиса и другие соединения ускоряют полимеризацию бутадиена в присутствии π -кротильникельхлорида [1].

В ряде случаев наблюдалось усиление стереоспецифичности действия катализитических систем — содержание 1,4-*цис*-звеньев в полибутадиене по-