

УДК 678.01.54:661.723.89

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДИГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ**

Н. И. Носова, О. П. Голова

Вопрос строения целлюлозы, модифицированной бифункциональными соединениями, является весьма важной проблемой в химии целлюлозы. Нами было показано, что обработка целлюлозы бифункциональными соединениями, кроме известных изменений физико-механических свойств, приводит также к повышению устойчивости целлюлозы к окислению кислородом воздуха в щелочной среде [1, 2].

На основании изменения физических и механических свойств целлюлозы, главным образом потери растворимости в растворителях целлюлозы и понижения набухания в воде и растворах щелочей [3—5], а также электронно-микроскопических наблюдений изменения структуры целлюлозы [6, 7] принято считать, что при обработке целлюлозы бифункциональными соединениями происходит образование поперечных связей между макромолекулами целлюлозы — спивка. Однако эти наблюдения являются косвенным доказательством и до настоящего времени не было показано химическими методами, что действительно происходит образование поперечных связей между макромолекулами целлюлозы. В литературе только недавно появилась работа [8], в которой было показано, что при обработке целлюлозы дивинилсульфоном происходит образование поперечных химических связей между ее макромолекулами.

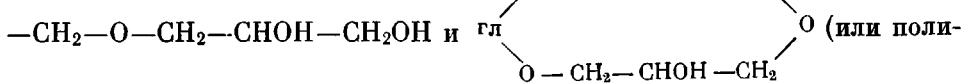
Цель этой работы — изучение химического строения целлюлозы, модифицированной бифункциональными соединениями, на примере реакции ее с диглицидиловым эфиром.

Большинство бифункциональных соединений, применяемых для спивки целлюлозы, способны полимеризоваться в условиях взаимодействия их с целлюлозой. При действии на целлюлозу бифункциональных соединений реакция может протекать в нескольких направлениях с образованием: поперечных связей между макромолекулами целлюлозы; связей между ангидроглюкозными звеньями одной макромолекулы целлюлозы и между различными гидроксильными группами одной и той же ангидроглюкозной единицы; эфира или привитого сополимера целлюлозы, а также гомополимера, который отлагается внутри целлюлозного волокна. Поперечные связи могут представлять собой мономерные или полимерные фрагменты. Химическое строение полученной модифицированной целлюлозы будет зависеть от направления реакций, протекающих при обработке целлюлозы бифункциональными соединениями.

Для исследования химического строения целлюлозы, модифицированной диглицидиловым эфиром, мы применили метод гидролиза с последующим препаративным разделением продуктов гидролиза и идентификацией выделенных соединений.

При гидролизе модифицированной целлюлозы в соответствии с направлениями реакций, происходивших при модификации, могут образоваться следующие соединения: глюкоза из неизмененных ангидроглюкозных

звеньев, глюкозные диэфиры диглицерина — гл — O — CH₂ — CHON — CH₂ — O — CH₂ — CHON — CH₂ — O — гл (или полиглицерина) из «сшитых фрагментов», глюкозные моноэфиры диглицерина — гл — O — CH₂ — CHON — CH₂



глицерина) из эфиров целлюлозы и «привитых фрагментов». Можно было ожидать, что состав глюкозных диэфиров и моноэфиров диглицерина будет очень сложным вследствие возможности образования эфирной связи при различных атомах углерода ангидроглюкозной единицы — C₍₂₎, C₍₃₎ и C₍₆₎.

Для препаративного разделения продуктов гидролиза был использован хроматографический метод: разделение на угольно-целлитной колонке с последующим разделением выделенных фракций при помощи бумажной хроматографии.

Продукты гидролиза и выделенные фракции характеризовали содержанием альдегидных групп, диксигидроксигрупп — —O—CH₂—CHON—CH₂— —O—CH₂—CHON—CH₂— —O—(ДПГ), а также анализировали при помощи хроматографии на бумаге.

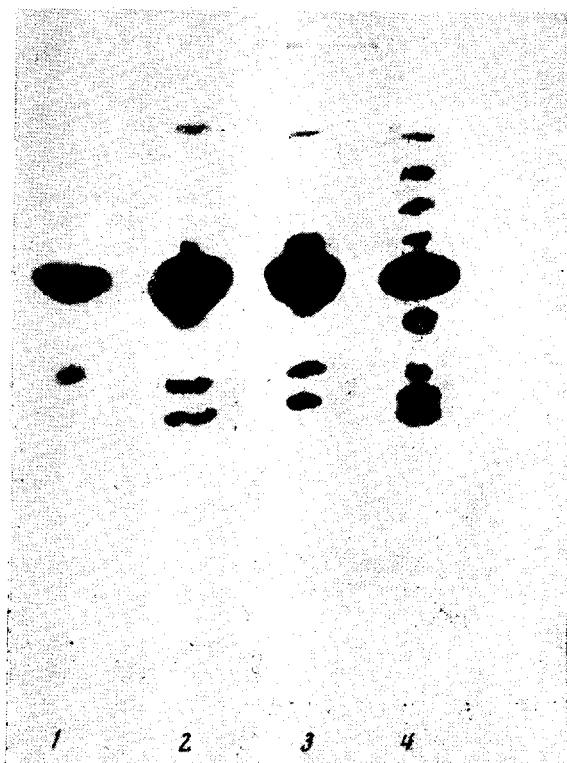
Поскольку при гидролизе модифицированной целлюлозы неизбежны некоторые вторичные превращения образующейся глюкозы и глюкозных эфиров диглицерина под влиянием кислоты [9—12], то для суждения о хроматографическом поведении этих продуктов превращения параллельно гидролизовали модифицированную и исходную целлюлозу и в таких же условиях обрабатывали глюкозу. Подобной обработке кислотой подвергали специально полученный полимер диглицидилового эфира. Однако нам не удалось подобрать реагенты для обнаружения полимеров диглицидилового эфира и продуктов его превращения на бумажных хроматограммах.

Рис. 1. Хроматограммы гидролизата исходной целлюлозы и целлюлозы, модифицированной диглицидиловым эфиром:

1 — глюкоза и целлюбиоза; 2 — глюкоза, обработанная серной кислотой; 3 — гидролизат исходной целлюлозы; 4 — гидролизат модифицированной целлюлозы

На бумажных хроматограммах гидролизата модифицированной целлюлозы кроме пятен, имеющихся на хроматограммах гидролизата исходной целлюлозы и глюкозы, имелись два дополнительных пятна с величинами R_f, меньшими, чем R_f глюкозы, и два дополнительных пятна с величинами R_f, большими, чем R_f глюкозы (рис. 1).

При разделении гидролизата модифицированной целлюлозы на угольно-целлитной колонке получены фракции 2—5 (табл. 1 и рис. 2), состоящие в основном из глюкозы и, возможно, продуктов превращения глюкозы



при гидролизе, и фракции 6—10 (табл. 1), в состав которых входят глюкозные моно- и диэфиры диглицерина. Первые фракции содержат небольшое, последующие — значительное количество ДПГ. На бумажных хроматограммах последних имеются пятна выше и ниже глюкозы (рис. 2).

Известно, что эфиры глюкозы на бумажных хроматограммах показывают величины R_f большие, чем R_f глюкозы [13—15]. Поэтому вещества, содержащие ДПГ и располагающиеся на бумажных хроматограммах выше

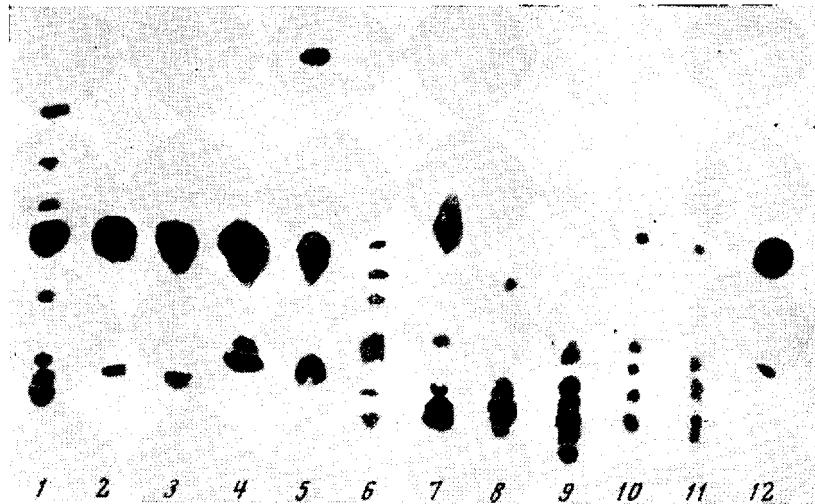


Рис. 2. Хроматограммы фракций, полученных при разделении на угольно-целлитной колонке гидролизата целлюлозы, модифицированной диглицеридовым эфиром:

1 — продукты гидролиза до разделения; 2—11 — фракция 2—11; 12 — глюкоза и целлюбиоза

глюкозы, являются глюкозными моноэфирами диглицерина, а располагающиеся ниже глюкозы должны быть глюкозными диэфирами диглицерина, так как ди- и трисахариды менее подвижны, чем глюкоза.

Для отделения глюкозных диэфиров диглицерина от моноэфиров фрак-

Таблица 1

Разделение на угольно-целлитной колонке продуктов гидролиза целлюлозы, модифицированной диглицеридовым эфиром

(Содержание ДПГ в исходном гидролизате 10,1%)

Фракция, №	Раствори- тель	Количе- ство рас- творите- ля, мл	Выход, %		Содер- жание ДПГ, %
			к исход- ному гидроли- зату	нара- стающим итогом	
1	Вода	455	1,64	—	—
2	То же	305	46,30	47,94	1,0
3	»	1315	28,60	76,54	2,2
4	Спирт, %	5	320	2,17	4,9
5		10	825	2,12	4,1
6		20	690	6,18	27,7
7		50	875	4,96	25,1
8		50	170	1,34	29,1
9		50	410	3,65	28,6
10		50	500	1,74	33,0
11		50	500	0,50	99,20
12		1850	1,24	99,44	—

ции 6 и 7 подвергли препаративному разделению на хроматографической бумаге. Из приведенных на рис. 3 хроматограмм видно, что нам удалось выделить фракции, в состав которых входили только вещества, имеющие величины R_f меньшие, чем R_f глюкозы, и фракции, содержащие вещества с величинами R_f , большими чем R_f глюкозы. Однако каждая фракция содержит не менее двух соединений.

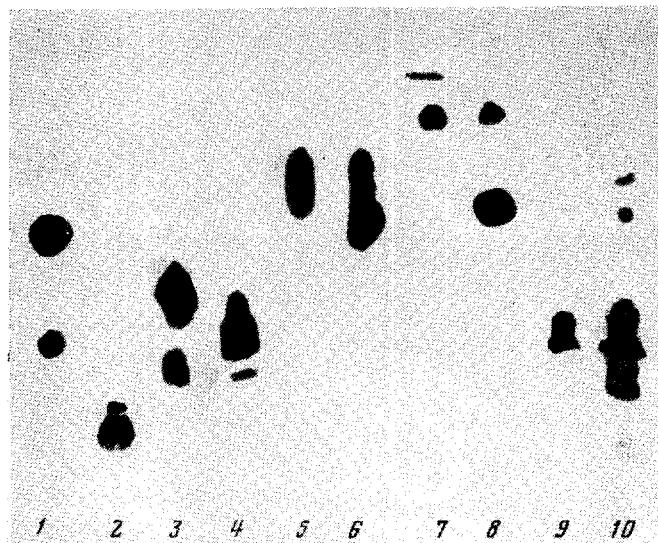


Рис. 3. Хроматограммы фракций, выделенных при препаративном разделении бумажной хроматографией из гидролизата целлюлозы, модифицированной диглицидиловым эфирем:
1 — глюкоза и целлобиоза; фракции: 2 — 6-1; 3 — 6-3; 4 — 7-1; 5 — 6-5;
6 — 6-5 и глюкоза; 7 — 7-5; 8 — 7-5 и глюкоза; 9 — 3-1; 10 — 6-2

Для того чтобы охарактеризовать сахара, входящие в состав выделенных фракций, и одновременно отделить сахара от возможно присутствующих гомополимеров диглицидилового эфира, были получены производные по альдегидной группе сахаров — N-n-нитрофенилальдозиламины. N-n-нитрофенилальдозиламины были выделены в кристаллическом виде и охарактеризованы по содержанию ДПГ и азота.

Анализ выделенных фракций и N-n-нитрофенилальдозиламинов, полученных из этих фракций, показал, что из продуктов гидролиза модифицированной целлюлозы выделены следующие фракции.

1. Фракции, содержащие глюкозные диэфиры диглицерина. Характеристика этих фракций и полученных из них N-n-нитрофенилальдозиламинов дана в табл. 2, их хроматограммы — на рис. 2, образцы 8 и 9 и рис. 3, 2—4.

Приведенные в табл. 1 данные содержания глюкозных диэфиров диглицерина получены расчетным путем исходя из содержания ДПГ и предположения, что поперечная связь осуществлена мономером диглицидилового эфира. Это предположение подтверждается данными о содержании ДПГ и азота в N-n-нитрофенилальдозиламинах, синтезированных из этих фракций. Выделенные фракции содержат от 66 до 97 % глюкозных диэфиров диглицерина и небольшое количество продуктов превращения глюкозы, по-видимому, ди- и трисахаридов. Содержание производных глюкозных диэфиров диглицерина в N-n-нитрофенилальдозиламинах, вычисленное на основании содержания в них ДПГ, составляет 78—100 %.

Для сравнения в табл. 2 приведено вычисленное содержание ДПГ и альдегидных групп в глюкозном диэфире диглицерина и содержание ДПГ и азота в его N-n-нитрофенилальдозиламине.

Таблица 2

Характеристика фракций, содержащих глюкозные ди- и моноэфиры диглицерина

Фракция, № *	Содержание, %			N-n-Нитрофенилальдозиламины, %		
	ДПГ	альдегидных групп	глюкозных эфиров диглицерина	ДПГ	азот	производные глюкозных эфиров диглицерина
Д и э ф и р ы						
Глюкозный диэфир диглицерина	33,46	11,83	100	22,47	7,67	100
6-1	22,2	8,1	66,3	—	—	—
6-3	32,4	7,5	96,8	21,85	—	97,6
7-1	22,7	7,4	67,8	17,50	6,70	77,9
8	29,1	7,2	87,0	20,50	6,35	91,2
9	28,6	5,6	85,5	22,50	—	100
М о н о э ф и р ы						
Глюкозный моноэфир диглицерина	50,30	8,83	100	36,60	6,25	100
6-5	35,0	—	69,6	27,5	7,00	75,1
7-5	31,3	7,1	62,2	24,4	7,04	66,8

* В табл. 2 и 3 номера фракций обозначают: первая цифра — номер фракции при разделении на угольно-целлюлозной колонке, вторая — номер полосы при препаративном разделении на хроматографической бумаге.

2. Фракции, в состав которых входят глюкозные моноэфиры диглицерина (табл. 2, рис. 3, образцы 5, 7). Содержание глюкозных моноэфиров диглицерина в этих фракциях, вычисленное на основании содержания ДПГ, составляет 67—75 %. Количество азота в N-n-нитрофенилальдозиламинах свидетельствует о том, что в состав этих фракций входят также моносахариды, являющиеся, по-видимому, продуктами превращения глюкозы.

Для сравнения в табл. 2 приведено вычисленное содержание ДПГ и альдегидных групп в глюкозном эфире диглицерина и содержание ДПГ и азота в его N-n-нитрофенилальдозиламине.

3. Фракции, состоящие в основном из продуктов превращения глюкозы при гидролизе. Эти фракции содержат незначительное количество ДПГ и в состав их входят вещества, имеющие величины R_f , более низкие чем R_f

Таблица 3

Характеристика продуктов превращения глюкозы

Фракция, №	Содержание ДПГ, %	Содержание альдегидных групп, %	Состав	
			глюкозные дизифиры диглицерина, %	продукты превращения глюкозы
3-1	5,6	7,1	16,6	Ди- и трисахариды
6-2	3,3	5,0	9,8	Трисахариды

глюкозы (рис. 3, образцы 9, 10 и табл. 3). На основании содержания альдегидных групп мы полагаем, что в состав этих фракций входят ди- и трисахариды.

Таким образом, разделение веществ, полученных при гидролизе целлюлозы, модифицированной диглицеридовым эфиром, их анализ и идентификация показали, что в состав гидролизата входят следующие соединения: глюкоза, глюкозные дизифиры диглицерина, глюкозные моноэфиры дигли-

церина и продукты превращения глюкозы под действием кислоты при гидролизе. Как мы и предполагали состав глюкозных ди- и моноэфиров диглицерина сложен, что согласуется с общими представлениями о различной реакционной способности гидроксильных групп целлюлозы.

Полученные данные убедительно показывают, что при обработке целлюлозы диглицидиловым эфиром реакция между гидроксильными группами целлюлозы и диглицидиловым эфиром протекает в двух направлениях: с образованием поперечных связей и простых эфиров целлюлозы.

Подсчет количеств глюкозных ди- и моноэфиров диглицерина, содержащихся во всех выделенных нами фракциях, показывает, что ~75% диглицидилового эфира, вступившего в реакцию с целлюлозой, расходуется на образование поперечных связей и ~25% на образование эфиров целлюлозы.

Надо полагать, что соотношение скоростей реакций образования поперечных связей и эфиров целлюлозы будет зависеть от условий проведения реакции (катализаторов и параметров процесса). Этот вопрос требует специального исследования.

Экспериментальная часть *

Хроматографию проводили на бумаге Ленинградской фабрики № 2 (Б, плотность 85), препаративную хроматографию — на бумаге этой же фабрики (200 г/м²), которую предварительно промывали применявшейся системой растворителей, затем 0,5%-ной HCl и водой. Система растворителей: n-бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5). Проявление проводили 4 или 6 раз. Пятна обнаруживали щелочным раствором азотокислого серебра.

При препаративном разделении, после шестикратного проявления срезали пробные полосы шириной 1,5 см с боковых сторон и из середины листа. Лист разрезали на поперечные полосы в соответствии с распределением веществ на пробных полосах и элюировали водой по Деккеру [16]. Элюат переносили во взвешенные бюксы и сушили в вакуум-эксикаторе над P₂O₅. Вносили поправку на холостой опыт.

Модификация целлюлозы диглицидиловым эфиром. Исходным материалом служила гидратцеллюлоза, имеющая коэффициент полимеризации 500 и медное число 0,72 по методу [17, 18].

Реакцию гидратцеллюлозы с диглицидиловым эфиром проводили путем выдерживания ее в течение 24 час. при комнатной температуре в растворе, содержащем 13,6% диглицидилового эфира, 0,4% NaOH и 86% воды. Гидратцеллюлозу тщательно промывали дистиллированной водой до отсутствия щелочной реакции и высушивали.

Гидролиз проводили согласно методике [19] 72%-ной H₂SO₄ в течение 4 час. при комнатной температуре, затем разбавляли до содержания кислоты 3,5% и кипятили с обратным холодильником в течение 6 час. Гидролизат нейтрализовали BaCO₃. Фильтрат упаривали в вакууме при 50—60°, а затем остаток высушивали над P₂O₅ в вакууме до постоянного веса.

Разделение гидролизата на угольно-целлитной колонке. В качестве адсорбента применяли смесь равных объемов древесного активированного угля Б и целлита 535. Диаметр колонки 28 мм, высота слоя адсорбента 300 мм. На колонку наносили не более 3 г гидролизата и элюировали водой и водным спиртом возрастающей концентрации, отбирая фракции по 15 мл. Содержание сахаров в каждой фракции определяли ацтробиометрическим методом [20]. Фракции объединяли соответственно кривым выхода, растворитель отгоняли в вакууме при 50—60° и остаток высушивали в вакууме над P₂O₅ до постоянного веса.

Определение ДПГ. Определение ДПГ проводили по модифицированному методу Цейзеля [21]. Продолжительность реакции увеличивали до 5—6 час. При определении ДПГ было обнаружено, что в присутствии фенола, обычно прибавляемого в качестве растворителя, определяется меньшее количество ДПГ по сравнению с результатами, получаемыми при проведении реакции в отсутствие фенола.

Определение альдегидных групп. Определение содержания альдегидных групп проводили иодометрическим методом [22]. Определение содержания альдегидных групп в исходном гидролизате модифицированной целлюлозы показало, что этим методом определяется меньшее количество альдегидных групп (~90%), чем их теоретически вычисленное количество.

Было предположено, что это является следствием неполноты гидролиза или образования ацетальных связей с одной из гидроксильных групп эфирной компоненты. Поэтому перед определением карбонильных групп в гидролизате модифицированной целлюлозы мы предварительно его гидролизовали. Но предварительный гидролиз как в мягких условиях (0,5% H₂SO₄, 1 час, 80°) по методу [23], так и в более жестких (8% H₂SO₄, 5 час., 100°) не привел к увеличению содержания альдегидных групп.

* В экспериментальной части работы принимала участие И. И. Николаева.

Определение альдегидных групп с предварительным гидролизом проводили также, как и без предварительного гидролиза, но перед определением осуществляли гидролиз в условиях, описанных выше. К охлажденному раствору прибавляли согласно методике [22] 5 мл 0,1 н. раствора иода, а затем безводной Na_2CO_3 в количестве, необходимом для нейтрализации взятой кислоты. Далее определение проводили как описано в [22].

Получение полимера диглицидилового эфира. 3 г диглицидилового эфира растворяли в 20 мл 0,4%-ного раствора NaOH и оставляли на 24 часа при комнатной температуре. Раствор нейтрализовали при помощи катионита КУ-2 (H^+ -форма), упаривали в вакууме, остаток высушивали в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Полимер получали в виде прозрачной стеклообразной массы.

Синтез *N*-*n*-нитрофенилальдозиламинов. Получение *N*-*n*-нитрофенилальдозиламинов проводили по методу Вейганда с сотр. [24] и Гатри и Хонимена [25]. Метод Гатри и Хонимена дает больший выход производных.

Выводы

1. Исследовано химическое строение целлюлозы, модифицированной диглицидиловым эфиrom.

2. Показано, что при обработке целлюлозы диглицидиловым эфиrom происходит образование химических связей между диглицидиловым эфиrom и макромолекулами целлюлозы. Образование поперечных связей мономером диглицидилового эфира является главным направлением реакции. В значительно меньших количествах образуются простые эфиры целлюлозы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Голова, Н. И. Носова, И. И. Николаева, Высокомолек. соед., А9, 1516, 1967.
2. Н. И. Носова, Х. Шахидаев, О. П. Голова, Высокомолек. соед., А10, 816, 1968.
3. H. Toovey, Text. Res. J., 31, 185, 1961.
4. J. L. Gardon, R. Steele, Text. Res. J., 31, 160, 1961.
5. R. Wagner, E. Pacsu, Text. Res. J., 22, 12, 1952.
6. H. Dolmetsch, K. Bredebeck, Melland Textilber., 48, 561, 1967.
7. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, В. П. Шаткина, Х. У. Усманов, А. А. Адылов, Ю. Т. Ташпулатов, Высокомолек. соед., 7, 2132, 1965.
8. Th. Abend, O. A. Stamm, H. Ch. Zollinger, Helv. chim. acta, 49, 1391, 1966.
9. J. Croon, B. Lindberg, Svensk papperstidn., 60, 843, 1957.
10. И. П. Долгополов, Гидролизная и лесохимическая пром-сть, 1968, № 4, 14.
11. В. И. Шарков, В. С. Муромцева, Г. Д. Паррамонова, Ж. прикл. химии, 21, 1037, 1948.
12. А. Р. Сапранов, С. Е. Харин, Сахарная пром-сть, 1967, № 6, 55.
13. W. P. Shyluk, T. E. Timell, Canad. J. Chem., 34, 575, 1956.
14. H. H. Brownell, C. B. Purves, Canad. J. Chem., 35, 677, 1957.
15. J. Croon, C. B. Purves, Svensk papperstidn., 62, 876, 1959.
16. P. Decker, Naturwissenschaften, 38, 287, 1951.
17. T. F. Heyes, J. Soc. Chem. Industr. transact., 47, 90T, 1928.
18. B. O. Benge, T. P. Nevell, Svensk papperstidn., 67, 37, 1964.
19. A. Kentz, Papier, 10, 192, 1956.
20. Хроматография на бумаге, под ред. И. М. Хайса и К. Мацека, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 765.
21. В. А. Климова, К. С. Забродина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 2234.
22. E. L. Hirst, L. Hough, J. K. N. Jones, J. Chem. Soc., 1949, 928.
23. R. G. Spiro, J. Biol. Chem., 239, 567, 1964.
24. F. Weygand, W. Perkow, P. Kuhner, Chem. Ber., 84, 594, 1951.
25. R. D. Guthrie, J. Honeyman, J. Chem. Soc., 1960, 1598.

CHEMICAL STRUCTURE OF CELLULOSE MODIFIED WITH DIGLYCIDYL ETHER

N. I. Nosova, O. P. Golova

Summary

Chemical reaction of cellulose with diglycidyl ether results in rising of the diglycidyl crosslinks. In parallel with this process cellulose ethers are formed.