

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 3

УДК 541.64:661.728.84

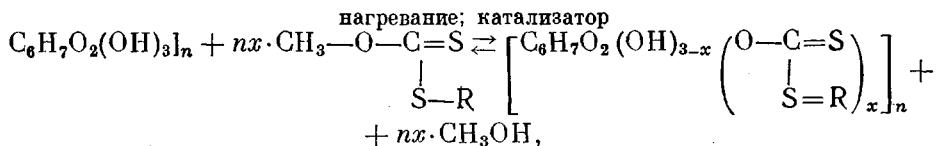
СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КСАНТОГЕНАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РЕАКЦИЕЙ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

А. И. Лалетин, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин

Как известно, основным видом химических волокон, вырабатываемых в настоящее время, является вискозное волокно, общий объем производства которого непрерывно увеличивается. Серьезный недостаток технологического процесса производства вискозного волокна — выделение в процессе формования нити вредных газов (CS_2 , H_2S) — принципиально может быть устранен путем получения производных целлюлозоксантогеновой кислоты, достаточно устойчивых к действию воды, щелочи и кислот [1]. В литературе имеются данные о синтезе стабильных производных ксантогенатов целлюлозы путем химических превращений натриевой соли целлюлозоксантогеновой кислоты [2—5]. Однако этот способ является достаточно сложным и не устраивает возможности образования побочных продуктов (тиокарбонатов) в процессе этерификации целлюлозы.

Как сообщалось нами ранее [6], стабильные производные целлюлозоксантогеновой кислоты могут быть получены принципиально более простым путем — реакцией перэтерификации целлюлозой средних эфиров тионтиолугольной кислоты.

В данном сообщении изложены результаты проведенных исследований по синтезу стабильных производных ксантогенатов целлюлозы (средних эфиров целлюлозы и тионтиолугольной кислоты) реакцией перэтерификации и исследованию свойств этих производных целлюлозы. Синтез стабильных производных ксантогенатов целлюлозы был осуществлен действием на целлюлозу метилксантогенуксусной кислоты и фенилового эфира метилксантогеновой кислоты по схеме:



где $R = C_6H_5$ или CH_2COOH .

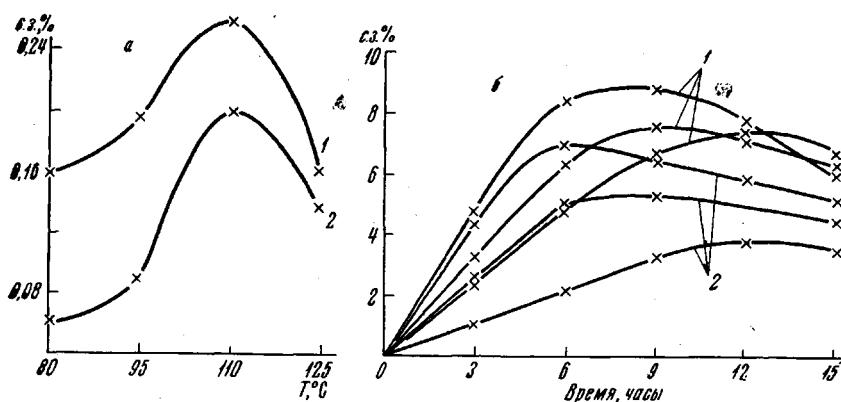
В качестве исходного целлюлозного материала была использована древесная целлюлоза сульфитной варки, активированная обработкой этилендиамином [7]. Средние эфиры тионтиолугольной кислоты (СЭТК) были получены по обычной схеме — взаимодействием CS_2 с метиловым спиртом в присутствии KOH и последующей обработкой калиевой соли метилксантогеновой кислотыmonoхлоруксусной кислотой [8] или хлористым фенилдиазонием [9].

В качестве катализаторов реакции перэтерификации были использованы три различных типа катализаторов (метилат натрия, ацетат кадмия и *n*-толуолсульфокислота), которые были применены ранее в реакции алкоголиза целлюлозой метилстеарата [10].

Была исследована зависимость степени замещения (С.З.) образующегося стабильного производного ксантогената целлюлозы от количества СЭТК, характера и количества катализатора, температуры и продолжительности реакции.

Как видно из табл. 1, при увеличении мольного соотношения СЭТК: элементарное звено макромолекулы целлюлозы от 4 : 1 до 10 : 1 С.З. фенилксантогената целлюлозы понижается на 30%, в то время как С.З. целлюлозоксантогенусной кислоты остается практически без изменений.

Обычно в реакции алкоголиза сложных эфиров при увеличении соотношения сложный эфир : спирт выход образующегося эфира повышается.



Зависимость С.З. стабильных производных ксантогената целлюлозы:
 а — от температуры реакции, продолжительность реакции 6 час.; б — от продолжительности реакции при различных температурах (95, 100 и 110°). Катализатор — $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,06 г-моля/162 г целлюлозы); соотношение СЭТК : целлюлоза — 4 : 1.

1 — целлюлозоксантогенусная кислота; 2 — фенилксантогенат целлюлозы

Тот факт, что при увеличении соотношения СЭТК : целлюлоза С.З. стабильного производного ксантогената целлюлозы не увеличивается (а С.З. фенилксантогената целлюлозы даже уменьшается) объясняется, по-видимому, наличием примесей в исходной СЭТК, которые, реагируя с ацетатом кадмия, переводят его в нерастворимый сульфид кадмия — CdS . С увеличением соотношения СЭТК : целлюлоза увеличивается абсолютное количество этих примесей, что приводит к снижению концентрации ионов Cd^{2+} , присутствие которых катализирует реакцию алкоголиза. Дальнейшие исследования проводили при соотношении СЭТК : целлюлоза = 4 : 1.

Была исследована зависимость С.З. стабильных производных ксантогенатов целлюлозы от температуры реакции. Как видно из рисунка, С.З. образующихся стабильных производных ксантогенатов целлюлозы возрастает при повышении температуры в интервале 80—110°. При дальнейшем повышении температуры С.З. уменьшается, что объясняется термическим разложением как исходных эфиров метилксантогеновой кислоты, так и возможно полученных стабильных производных ксантогенатов целлюлозы.

Данные о влиянии характера и количества катализаторов приведены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что при синтезе по этой схеме

Таблица 1
Зависимость С.З. стабильных производных ксантогената целлюлозы от количества СЭТК, подвергаемого алкоголизу целлюлозой *

Мольное соотношение СЭТК: элементарное звено целлюлозы	Фенилксантогенат целлюлозы		Целлюлозоксантогенусная кислота	
	содержание серы, %	С.З.	содержание серы, %	С.З.
4 : 1	6,76	0,21	8,39	0,26
6 : 1	6,38	0,19	7,62	0,23
10 : 1	4,92	0,14	8,62	0,27

* Катализатор — $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2$, 0,06 г-моля/162 г целлюлозы; температура 110°, продолжительность реакции 6 час.

различных типов стабильных производных ксантогената целлюлозы более эффективным катализатором является ацетат кадмия. Алкоголиз эфиров метилксантогеновой кислоты целлюлозой в присутствии метилата натрия практически не имеет места. При использовании в качестве катализатора *n*-толуолсульфокислоты были получены стабильные производные ксантогената целлюлозы низкой С.З. (0,02—0,06).

Для ориентировочной оценки энергии активации реакций алкоголиза целлюлозой фенилового и карбоксиметилового эфиров метилксантогеновой

Таблица 2

Влияние количества и характера катализаторов на С. З. стабильных производных ксантогенатов целлюлозы *

Количество катализатора, г-моль/162 г целлюлозы	Катализатор											
	Cd(CH ₃ COO) ₂			CH ₃ ONa			<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H					
	фенил-ксантогенат целлюлозы		целлюлозо-ксантоген-уксусная кислота	фенил-ксантогенат целлюлозы		целлюлозо-ксантоген-уксусная кислота	фенил-ксантогенат целлюлозы		целлюлозо-ксантоген-уксусная кислота			
	содержание серы, %	C.З.	содержание серы, %	C.З.	содержание серы, %	C.З.	содержание серы, %	C.З.	содержание серы, %	C.З.		
0,25	0,7	0,02	1,56	0,04	0	0	0,95	0,025	0	0,98	0,025	
0,5	1,2	0,04	3,92	0,10	следы	0	—	—	0,66	0,02	1,13	0,03
1,0	2,15	0,06	5,35	0,15	0,53	0,02	1,30	0,035	1,12	0,035	1,62	0,04
2,0	3,45	0,10	6,40	0,19	1,17	0,04	—	—	1,2	0,04	2,26	0,06
3,0	4,5	0,13	6,96	0,21	—	—	1,12	0,03	—	—	3,64	0,10
4,0	5,3	0,16	7,44	0,22	—	—	—	—	1,5	0,045	2,17	0,06
6,0	6,6	0,20	8,39	0,26	0,29	0,01	1,08	0,03	0,92	0,025	1,40	0,035
9,0	6,4	0,20	7,21	0,21	—	—	—	—	0,87	0,02	1,58	0,04
Без катализатора	—	—	0,93	0,025	—	—	—	—	—	—	—	—

* Соотношение СЭТК : целлюлоза — 4 : 1, температура 110°; продолжительность реакции 6 час.

кислоты была исследована зависимость С.З. стабильных производных ксантогената целлюлозы от времени реакции при различной температуре (рис. 1, б).

Из приведенных на рис. 1, б данных видно, что оба эфира целлюлозы термически недостаточно устойчивы и в процессе нагревания при температуре 95—110° в течение 10—15 час. С.З. их постепенно понижается.

На основании полученных данных были рассчитаны кажущиеся энергии активации (E_a) реакции переэтерификации СЭТК целлюлозой. Значения E_a составляют 27,9 ккал/моль для реакции алкоголиза фенилового эфира метилксантогеновой кислоты и 19,7 ккал/моль для алкоголиза метилксантогенуксусной кислоты. В обоих случаях процесс протекает как реакция первого порядка.

Полученные стабильные производные ксантогената целлюлозы с С.З. 0,2—0,27 не полностью растворимы в разбавленном растворе щелочи, что, по-видимому, объясняется неравномерностью этерификации целлюлозы в указанных условиях.

Экспериментальная часть

Синтез стабильных производных ксантогената целлюлозы. Фениловый и карбоксиметиловый эфиры метилксантогеновой кислоты получали по методикам, описанным в [8, 9]. При синтезе метилового эфира фенилксантогеновой кислоты для устранения возможности местных перегревов, сопровождающихся бурным выделением азо-

та (возможен взрыв!), образующуюся плотную пену промежуточного продукта реакции растворяли, добавляя в реакционную среду диэтиловый эфир.

В полученных продуктах определяли содержание серы. Для фенилового эфира метилксантогеновой кислоты найдено, %: S 34,95. $C_8H_8S_2O$. Вычислено, %: S 34,73. Для метилксантогенуксусной кислоты найдено, %: S 38,41. $C_4H_6S_2O_3$. Вычислено, %: S 38,55.

В качестве исходного целлюлозного материала была использована высокообла- гороженная древесная целлюлоза сульфитной варки с содержанием а-целлюлозы 98,04% и коэффициентом полимеризации 900. После измельчения целлюлозу активировали обработкой этилендиамином [7] (500% от веса целлюлозы) при температуре 0—+5° в течение 3 час. Этилендиамин, применяемый для инклюидирования, отжимали и затем волокно обрабатывали диметилформамилом.

В реакционную колбу загружали 4,86 г целлюлозы, 23,8 мл фенилового эфира метилксантогеновой кислоты или 19,9 г метилксантогенуксусной кислоты (при соотношении СЭТК: целлюлоза 4:1), 200 мл толуола и 100 мл диметилформамида. Катализаторы вводили в необходимом количестве в виде 0,5 M и 0,05 M растворов в абсолютном метаноле или диметилформамиде.

После окончания реакции полученный фенилксантогенат целлюлозы обрабатывали в аппарате Сокслета в течение 12 час. диэтиловым эфиром для удаления не вступившего в реакцию фенилового эфира метилксантогеновой кислоты; целлюлозоксантогенуксусную кислоту обрабатывали в тех же условиях в течение 18 час. ацетоном для растворения метилксантогенуксусной кислоты. После указанной обработки продукты реакции сушили на воздухе, а затем в вакууме при 40—50°.

В полученных стабильных производных ксантогената целлюлозы определяли содержание серы по методу Шённингера [11].

В некоторых образцах целлюлозоксантогенуксусной кислоты определяли содержание карбоксильных групп [12]. Значения С.З. эфира целлюлозы, рассчитанные по содержанию серы и карбоксильных групп, примерно совпадали между собой.

Для отдельных препаратов фенилксантогената целлюлозы было определено содержание углерода и водорода. Для фенилксантогената целлюлозы с С.З.=0,2, рассчитанной по содержанию серы, найдено, %: S 6,6; C 45,87; H 6,00. $C_6H_7O_2(OH)_{2,8} \cdot (OCS_2C_6H_5)_{0,2}$. Вычислено, %: S 6,65; C 46,15; H 5,61.

Выводы

1. Разработан новый метод синтеза стабильных производных ксантогенатов целлюлозы реакцией переэтерификации метилксантогенуксусной кислоты или фенилового эфира метилксантогеновой кислоты целлюлозой в присутствии катализатора.

2. Показано, что наиболее эффективным из исследованных катализаторов для алкоголиза указанных эфиров целлюлозой является ацетат кадмия. Максимальная степень замещения синтезированных стабильных производных ксантогенатов целлюлозы составляет 0,20 для фенилксантогената целлюлозы и 0,27 для целлюлозоксантогенуксусной кислоты.

3. Исследовано влияние условий проведения реакции переэтерификации на степень замещения стабильных производных ксантогенатов целлюлозы. Алкоголиз протекает в обоих случаях как реакция первого порядка.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
20 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

3. А. Роговин, Основы химии и технологии химических волокон, изд-во «Химия», 1964, т. 1, стр. 443.
2. Т. Nakashima, Angew. Chemie, 42, 546, 1929.
3. Л. Александру, З. А. Роговин, Ж. общ. химии, 23, 1199, 1953.
4. Th. Lieser, Liebig's. Ann. Chem., 464, 43, 1928.
5. В. И. Непочатых, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1961, № 1, 40; 1962, № 1, 64.
6. А. И. Лалетин, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б9, 860, 1967.
7. Y. Fahmy, A. Kougra, Cellulose chem. technol., 1, 301, 1967.
8. E. Bülmahn, Liebig's. Ann. Chem., 339, 355, 1905.
9. R. Leuckart, Prakt. Chem., 41, 179, 1890.
10. А. И. Лалетин, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А10, 642, 1968.

11. К. Ф. Новиков, Н. И. Басаргин, М. Ф. Цыганов, Ж. аналитич. химии, 16, 348, 1961.
 12. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, Гизлэгпром, 1957, стр. 47.
-

**SYNTHESIS OF STABLE DERIVATIVES OF CELLULOSE
XANTHATE BY REESTERIFICATION**

A. I. Laletin, L. S. Gal'braikh, Z. A. Rogovin

Summary

Novel method of synthesis of stable derivatives of cellulose xanthates by reesterification of methylxanthogenacetic acid or phenyl ester of methylxanthogenic acid with cellulose in presence of sodium methoxide, cadmium acetate and p-toluenesulphonic acid as catalysts have been developed. The most effective catalyst is cadmium acetate. Effect of the reactions conditions on substitution degree has been studied. Alkoholysis is the first order reaction. Maximum degree of substitution achieved are 0.2 for phenylxanthogenate of cellulose and 0.27 for cellulosoxyanthogenacetic acid.