

## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНОГРУППЫ

*А. И. Жемайттайтис, И. И. Зданавичюс*

Синтез производных целлюлозы, содержащих ароматические аминогруппы, позволяет значительно изменять свойства исходного материала. Полученные при этом продукты обладают улучшенной накрашиваемостью, монообменными свойствами [1, 2], их можно применять в качестве исходных материалов для введения функциональных групп в макромолекулу целлюлозы [3, 4]. Одним из возможных путей получения N-замещенных аминопроизводных целлюлозы является реакция целлюлозы с ароматическими эпоксициропиламинами.

Действием на целлюлозу, мерсеризованную 20%-ным раствором NaOH, эпоксициропиламинами, в том числе метилфенилэпоксициропиламином (МФЭПА), Монтеугде [1] получил ряд N-замещенных аминопроизводных целлюлозы. Кислые катализаторы в реакции МФЭПА с целлюлозой применял Лёффлер [2].

Настоящая работа посвящена выяснению оптимальных условий реакции целлюлозы с МФЭПА в щелочной среде и исследованию скорости превращений эпоксициропиламина, протекающих в системе целлюлоза — едкий натр — вода.

В качестве исходного материала был использован хлопковый пух со средним коэффициентом полимеризации 2190. МФЭПА синтезирован по методике [1], т. кип. 120—123°/3мм, эпоксидное число ( $\eta_{sp}/100\text{ г}$ ) — 0,605.

Приготовление образцов щелочной целлюлозы проводили двумя способами: 1) обработкой хлопкового пуха в течение 45 мин. при 20° (модуль 20) раствором NaOH разной концентрации с последующим отжимом до трехкратного веса образца; 2) активированием целлюлозы активирующим агентом (первичная обработка), отмытой от него, обработкой раствором NaOH низкой концентрации, как описано выше (вторичная обработка). Реакцию щелочной целлюлозы с МФЭПА проводили в запаянных ампулах. После окончания процесса полученную смесь экстрагировали эфиром и отделяли волокнистый продукт, который промывали ацетоном, затем водой до удаления щелочи и экстрагировали в приборе Сокслета метанолом. Для характеристики состава модифицированной целлюлозы определяли содержание азота методом Кельдая [5]. После отгонки эфира из эфирного экстракта при остаточном давлении 30 мм рт. ст. в остатке определяли содержание эпоксидных групп [6]. Из полученных данных рассчитывали количество МФЭПА, израсходованное на реакцию с целлюлозой (МФЭПА-Ц), на побочные реакции (МФЭПА-П) и МФЭПА, оставшийся в реакционной смеси без превращений.

Результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что на ход реакции эпоксициропиламина с целлюлозой существенное влияние оказывает концентрация раствора NaOH, применяемого для получения щелочной целлюлозы. Максимальное содержание азота в аминоцеллюлозе достигнуто после предварительной обработки целлюлозы 12—14%-ным раствором NaOH, что хорошо согласуется с данными авторов, исследовавших реакцию целлюлозы с другими эпоксидами в щелочной среде [7, 8]. В следующих опытах мы применяли целлюлозу, обработанную 12,5%-ным раствором NaOH. Увеличение количества МФЭПА более 4 молей на ангидроглюкозное звено не приводит к значительному изменению содержания азота в модифицированной целлюлозе.

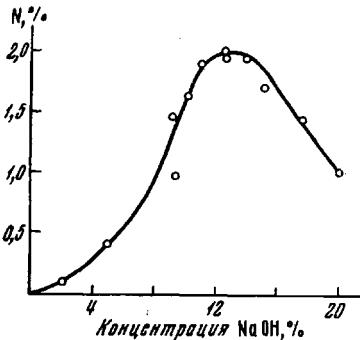


Рис. 1. Зависимость содержания азота в аминоцеллюлозе от концентрации раствора NaOH, применяемого для мерсеризации целлюлозы. Количество МФЭПА — 4 моля на ангидроглюкозное звено, продолжительность реакции 2 часа, 100°

Изучение состава полученных продуктов в зависимости от температуры реакции (рис. 2, а) показало, что изменение температуры от 80 до 120° приводит как к увеличению МФЭПА-Ц, так и МФЭПА-П (кривые 2, 3). При температурах выше 120° возрастание МФЭПА-П продолжается, а содержание азота в аминоцеллюлозе падает (кривая 1). После двухчасовой реакции при температуре 120° и выше в реакционной смеси исходного эпоксипропиламина практически не обнаруживается (кривая 4, рис. 2, а).

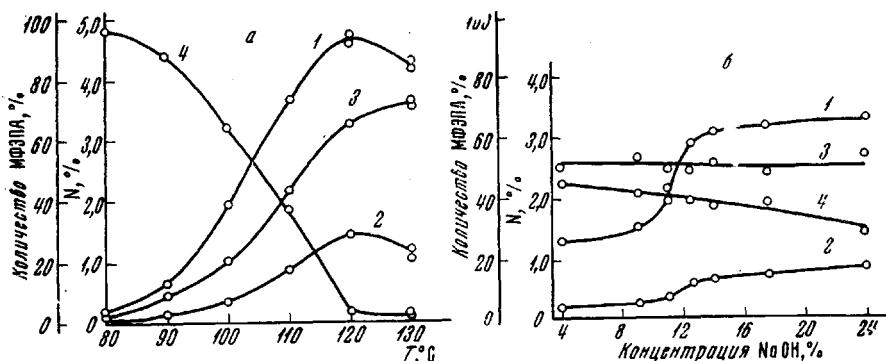


Рис. 2. Зависимость состава продуктов реакции МФЭПА и щелочной целлюлозы от температуры (а) и концентрации раствора NaOH при активации целлюлозы (б):

а — продолжительность реакции 2 часа; б — вторичная обработка 4%-ным раствором NaOH, продолжительность реакции 6 час.  
1 — содержание N в аминоцеллюлозе; 2 — МФЭПА-Ц;  
3 — МФЭПА-П; 4 — непрореагировавший МФЭПА

В дальнейших опытах исследование взаимодействия щелочной целлюлозы с МФЭПА проводили при использовании последнего в количестве 4 молей на ангидроглюкозное звено целлюлозы и температуре 100°.

Увеличение продолжительности реакции до 5,5 час. наряду с увеличением содержания N в препарате целлюлозы до 4,34% приводит и к увеличению МФЭПА-П.

Из приведенных выше данных следует, что в принятых условиях реакции скорость превращения МФЭПА в побочных реакциях превышает скорость взаимодействия с целлюлозой. С целью выяснения возможности изменения этих скоростей в сторону алкилирования целлюлозы последующие опыты проводили с активированной целлюлозой, обработанной растворами NaOH низкой концентрации.

Результаты, приведенные на рис. 2, б, наглядно показывают значительную зависимость реакции алкилирования целлюлозы эпоксипропиламином от условий активации целлюлозы. Особенно резкое повышение содержания азота в модифицированной целлюлозе наблюдается при первичной обработке целлюлозы 9—14%-ным раствором NaOH. Предварительная активация не влияет на скорость побочных реакций МФЭПА (кривая 3, рис. 2, б). Из этого следует, что содержание азота в аминоцеллюлозе можно повысить увеличением реакционной способности целлюлозы без какого-либо влияния на побочные процессы. Кроме растворов NaOH в процессе активации можно применять другие активаторы — амины [9], растворы некоторых солей и гидроокисей [10]. Так, например, содержание азота в модифицированной целлюлозе, предварительно активированной этиленамином или 47%-ным раствором KOH, было равно соответственно 2,0 и 2,49% (вторичная обработка 4%-ным раствором NaOH, продолжительность реакции 4 часа).

Увеличение продолжительности реакции до 10 час. в случае щелочной целлюлозы, полученной двухстадийной обработкой исходного материала

щелочами, увеличивает как МФЭПА-Ц, так и МФЭПА-П. После 10 час. реакции в реакционной смеси присутствует лишь 18,5% непревращенного МФЭПА.

При уменьшении содержания воды в реакционной смеси (таблица, образцы 1—6) количество израсходованного на побочные реакции МФЭПА понижается примерно в два раза. Содержание азота в аминоцеллюлозе при возрастании степени отжатия изменяется незначительно. Изменение

**Зависимость состава продуктов реакции алкалицеллюлозы и МФЭПА от содержания воды в реакционной смеси**  
(Первичная обработка целлюлозы 17,5%-ным, вторичная — 4%-ным растворами NaOH, продолжительность реакции 4 часа)

Образец, №	Состав исходной смеси, % от веса целлюлозы		Содержание азота в аминоцеллюлозе, %	МФЭПА-Ц, %	МФЭПА-П, %	Количество непревращенного МФЭПА, %	Способ приготовления образца
	NaOH	вода					
1	11,65	279	2,77	11,2	52,0	38,8	Отжим
2	9,84	236	2,91	11,9	41,1	47,0	»
3	8,95	214	2,71	10,8	35,7	53,5	»
4	7,30	175	2,87	11,8	28,8	59,4	»
5	5,5	129,5	2,88	11,83	26,1	62,1	»
6	5,14	123,5	2,78	10,95	23,8	65,25	»
7	9,03	133	2,32	8,5	20,1	71,4	Сушка
8	9,05	52,4	Следы	0	8,8	91,2	»

количества воды в щелочной целлюлозе путем сушки в вакууме при 20° приводит к инактивации целлюлозы и, следовательно, падению содержания азота в модифицированном препарате (образцы 7, 8). Таким образом, изменением степени отжатия щелочной целлюлозы можно понизить скорость побочных превращений МФЭПА, конкурирующих с алкилированием целлюлозы.

### Выводы

- Исследованы условия синтеза аминосодержащих производных целлюлозы взаимодействием целлюлозы с метилфенилэпоксипропиламином.
- Показано, что путем изменения состава реакционной смеси (NaOH, вода) можно регулировать скорости алкилирования целлюлозы и побочных превращений метилфенилэпоксипропиламина.

Каунасский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
11 XI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

- G. Montegudet, Peintures, pigments, vernis, 34, 204, 271, 311, 1958.
- W. Löffler, Dissertation, Reutlingen — Stuttgart, 1957.
- Э. М. Акобян, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 107.
- А. И. Петров, А. С. Банк, М. А. Аскаров, Б. И. Айходжаев, Тезисы юбилейной научной сессии АН УзССР, Ташкент, 1966, стр. 218.
- Ф. И. Садов, Н. М. Соколов, Е. О. Вильдт и др., Лабораторный практикум по курсу химической технологии волокнистых материалов, Гизлэгпром., 1963, стр. 34.
- Г. Клайн, Аналитическая химия полимеров, изд-во «Мир», 1963, т. 2, стр. 126.
- Е. Ф. Шаркова, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 1965, 465.
- J. B. McElveen, B. G. Webb, E. Klein, Text. Res. J., 29, 918, 1959.
- Н. И. Кленкова, Ж. прикл. химии, 40, 2191, 1967.
- R. Bartunek, Das Papier, 7, 153, 1953.