

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

## СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 4

УДК 678.542:544.6

### СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПРОИЗВОДНЫМИ 2-МЕРКАПТОБЕНЗИАЗОЛА

Г. Л. Григорян, М. М. Туляганов, Т. Г. Гафуров,  
А. Адылов, Ю. Т. Ташиулатов, Х. У. Усманов

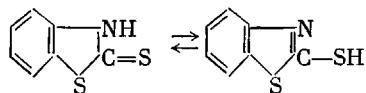
Известно, что присутствие ароматического кольца, серы и азота в целлюлозных материалах повышает их термо-, свето- и гнилостойкость. Среди химических соединений различных классов, применяемых для этой цели, значительный интерес представляют производные меркаптобензимидазола, роданина, тиомочевины и т. п. [1-4].

В литературе практически отсутствуют работы по модификации целлюлозных материалов 2-меркаптобензтиазолом (2-МБТ) и его производными. 2-МБТ (промышленное название «каптакс») применяют в основном в резиновой промышленности как ускоритель вулканизации каучука и антистаритель. По некоторым данным 2-МБТ является активным фунгицидом и бактерицидом, не поражающимся плесенью [5].

В настоящей работе описана возможность использования производных 2-МБТ для модификации целлюлозы. Синтез N-хлоргидринбензтиазолтиона-2 осуществляли взаимодействием 2-МБТ с эпихлоргидрином, а S-эпокси-2-тиобензтиазол получен нами из натриевой соли 2-МБТ и эпихлоргидрина.

Для модификации целлюлозы кроме полученных производных [6] использовали также продукт присоединения 2-МБТ и гексаметилендиизоцианата (ГМД).

Известно [7], что 2-МБТ («каптакс») может находиться в двух таутомерных формах:



I (тионовая)      II (тиольная)

в силу чего взаимодействие 2-МБТ с эпихлоргидрином может идти как с I так и с II формами его, в зависимости от условий реакции.

Так как тиольная форма 2-МБТ имеет слабокислый характер, то она может давать с щелочами соответствующие соли. Мы использовали эту возможность и синтезировали натриевую соль 2-МБТ, исключающую таутомерию.

Для выяснения механизма взаимодействия 2-МБТ и его натриевой соли с эпихлоргидрином были исследованы ИК-спектры образующихся веществ, а также продукта реакции 2-МБТ с ГМД и образцы целлюлозы, модифицированные этими соединениями.

#### Экспериментальная часть

**Синтез N-хлоргидринбензтиазолтиона-2.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, холодильником, помещали 16,7 г 2-меркаптобензтиазола и 30 мл сухого бензола. К нагреваемой на водяной бане смеси при 80° через капельную воронку в течение 15 мин. прибавляли по каплям 9,2 г эпихлоргидрина. Реакцию вели в течение 1 часа. После суточного стояния из смеси отделяли выпавшие кристаллы.

Повторной перекристаллизацией из серного эфира и затем толуола выделяли продукт с т. пл. 81°.

Найдено, %: С 46,33; Н 4,00; S 24,7; N 5,4; Cl 13,9.  $C_{10}H_{10}S_2ONCl$ . Вычислено, %: С 46,35; Н 4,23; S 24,7; N 5,5; Cl 13,7.

**Синтез S-эпокси-2-тиобензтиазола.** В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, помещали 18,9 г натриевой соли 2-меркаптобензтиазола, растворенного в воде, затем в течение 20 мин. добавляли по каплям при 40° 9,2 г эпихлоргидрина, выдерживали еще 10 мин. и полученный продукт промывали водой до отсутствия реакции на Cl (проба на  $AgNO_3$ ). Количество эпоксидных групп определяли следующим образом: навеску S-эпокси-2-тиобензтиазола (1 г) помещали в колбу, заливали 75 мл ацетона и 20 мл 0,5 н. HCl. Содержимое колбы кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа, охлаждали и титровали 0,5 н. NaOH.

Продукт в свежесинтезированном виде содержит 5–11% эпоксидных групп.

Наличие эпоксидных групп доказано и качественно (по Фукри).

**Получение тиокарбамата.** (продукта присоединения 2-МБТ и ГМД [8]). Реакцию вели в присутствии триэтиламина. Полученный продукт не растворялся в большинстве органических растворителей: он растворим в крезоле и в смеси фенол-вода (9 : 1).

**Обработка целлюлозы.** 2,5 г базы (предварительно очищенной по методу Корея и Грея) помещали в 30%-ный раствор N-хлоргидринбензтиазолтиона-2 в пиридине (при модуле 1 : 50) и кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 3 час. После этого образцы промывали мыльно-содовым раствором и экстрагировали органическим растворителем до постоянного веса. Содержание серы в модифицированном образце при такой обработке составляет 1,25%, а в случае с мерсеризацией — 0,75%.

Обработку целлюлозы S-эпокси-2-тиобензтиазолом проводили следующим образом. 20 г хлопчатобумажной ткани обрабатывали 8%-ным раствором NaOH в течение 30 мин. Затем ткань отжимали на плюсовке и помещали на 2–3 мин. в раствор S-эпокси-2-тиобензтиазола в ацетоне при модуле 1 : 4 (отношение целлюлозы к реагенту). Ткань вторично подвергали отжиму с последующей термообработкой при 150° в течение 10 мин. Обработанные образцы промывали мыльно-содовым раствором при 60° в течение 1 часа, затем экстрагировали в аппарата Сокслета в течение 27 час. После этого в образцах определяли содержание серы и азота.

Для модификации целлюлозы 2-меркаптобензтиазолом и гексаметилендиизоцианатом готовили два раствора: I — 4,25%-ный раствор ГМД в сухом бензоле плюс 7 капель триэтиламина; II — 4,2%-ный раствор 2-МБТ в сухом ацетоне. Растворы I и IIсливали, опускали в эту смесь 5 г хлопчатобумажной ткани, пропитывали, отжимали на плюсовке. Отжатую ткань подвергали термообработке при 150° в течение 25 мин. Обработанные образцы экстрагировали от гомополимера ацетоном и крезолом и анализировали.

ИК-спектры испытываемых образцов были сняты на двухлучевом спектрофотометре UR-10 в областях 3700–2000  $\text{cm}^{-1}$  (призма из LiF), 1800–700  $\text{cm}^{-1}$  (призма из NaCl), и 700–400  $\text{cm}^{-1}$  (призма из KBr). Во всех случаях скорость развертки спектра была 50  $\text{cm}^{-1}/\text{мин}$ , щелевая программа — 4, время пробега пира 32 сек. с включенным замедлителем. ИК-спектр эпихлоргидрина снят в кювете толщиной 12  $\mu\text{m}$ , а спектры твердых продуктов — из таблеток с KBr.

## Обсуждение результатов

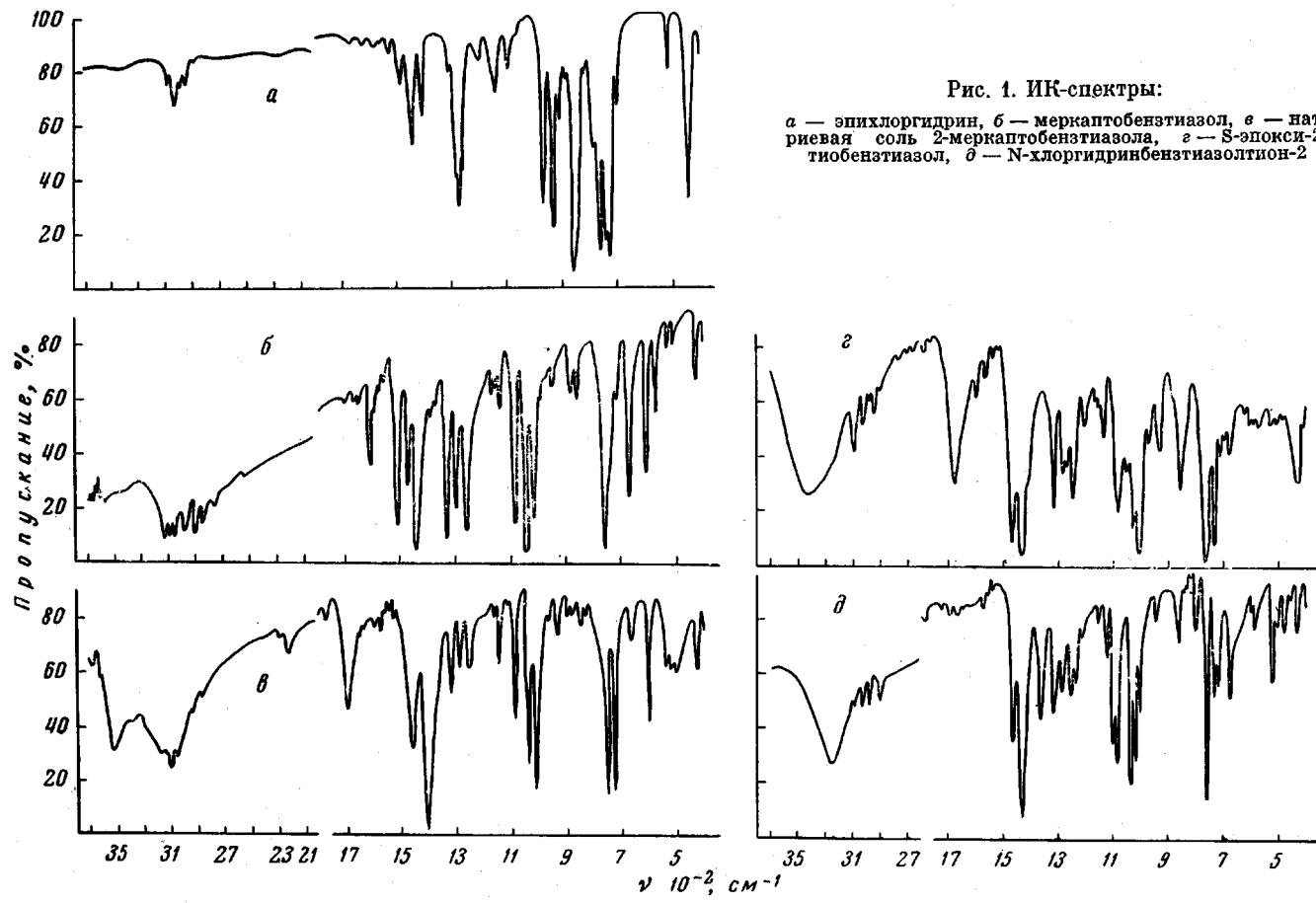
Известно [9], что реакцию присоединения к эпоксидной группе можно без каких-либо потерь проводить в кислой среде. Это также подтверждается нашими экспериментами: выход получаемого N-хлоргидринбензтиазолтиона-2 составляет 97% от теоретич.

S-эпокси-2-тиобензтиазол был получен взаимодействием соли 2-МБА с эпихлоргидрином.

Так как реакция натриевой соли 2-МБТ с эпихлоргидрином проходит в щелочной среде, то эпоксидные группы сохраняются неполностью и выход получаемого S-эпокси-2-тиобензтиазола очень мал.

Для выяснения вопроса о том, с какой формой 2-МБТ реагирует эпихлоргидрин при получении N-хлоргидринбензтиазолтиона-2 и S-эпокси-2-тиобензтиазола, были сняты ИК-спектры эпихлоргидрина, 2-МБТ, натриевой соли 2-МБТ и продуктов их взаимодействия (рис. 1). В спектре эпихлоргидрина имеются полосы поглощения 1270, 930, 860  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для эпоксидной группы, и полоса поглощения при 710  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая C—Cl-связи [10].

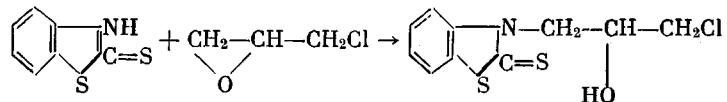
При рассмотрении спектров 2-МБТ и его натриевой соли оказалось, что у последней появляется полоса поглощения при 1680  $\text{cm}^{-1}$ , отсутствующая



в спектре 2-МБТ, который в твердом состоянии находится в форме I. Эта полоса в спектре натриевой соли 2-МБТ относится к циклической S—C=N-группе [11]. Кроме того, при переходе 2-МБТ из формы I в форму II резко меняется его ИК-спектр. Это изменение проявляется в сильном уменьшении интенсивности полос поглощения 1600 и 1500  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к —CH— колебаниям бензольного кольца.

Известно [5], что замена водорода на натрий в молекуле 2-МБТ идет у меркаптогруппы, поэтому появление полосы поглощения при 725  $\text{cm}^{-1}$  в спектре натриевой соли 2-МБТ и отсутствие ее в спектре самого 2-МБТ, позволяет отнести ее за счет группы C—S—Na.

В спектре N-хлоргидринбензиазолтиона-2 не обнаружены полосы поглощения при 1680  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к S—C=N-группе, что указывает на протекание реакции 2-МБТ с эпихлоргидрином по NH-группе. Это предположение подкрепляется появлением в этом же спектре новой полосы поглощения при 1365  $\text{cm}^{-1}$ , которая относится к N—C=S-связям; последнее согласуется с литературными данными [10, 12]. Наличие полосы поглощения при 710  $\text{cm}^{-1}$  в этом же спектре, которую относят к C—Cl-связи [10], указывает на возможность протекания реакции по схеме:

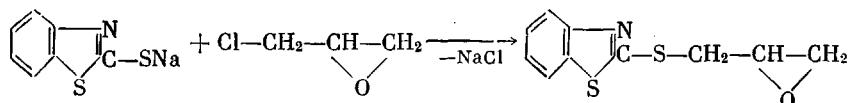


Известно [5], что 2-МБТ, растворенный в бензоле, хлороформе, спирте или в твердом состоянии, находится в тионовой форме I. Это еще раз подтверждает то, что в реакцию вступает водород у атома азота.

Сильное смещение полос поглощения соответствующих гидроксильным группам в сторону меньших частот (до 3260  $\text{cm}^{-1}$ ) можно объяснить образованием водородной связи между OH и C=S-группами.

Анализ продукта взаимодействия натриевой соли 2-МБТ с эпихлоргидрином (рис. 1, 2) показал появление полосы поглощения при 1675  $\text{cm}^{-1}$ , относящейся к S—C=N-группе и резкое уменьшение полосы при 710  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей C—Cl-связи. Данная полоса обычно не исчезает при синтезе смол и других соединений на основе эпихлоргидрина.

Наличие вышеперечисленных полос поглощения можно объяснить протеканием следующей реакции:



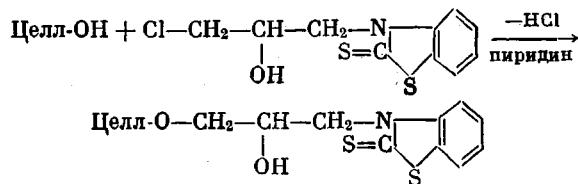
Сохранение полосы поглощения 1675  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующей S—C=N-группу, тоже подтверждает прохождение реакции у атома серы. Сохранение эпоксидной группы в продукте взаимодействия 2-МБТ и эпихлоргидрина подтверждается полосами поглощения 1250, 930 и 800  $\text{cm}^{-1}$ .

В спектре ГМД (рис. 2) содержатся полосы поглощения 2970 и 2890  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям CH<sub>2</sub>-группы. Очень интенсивная полоса поглощения при 2280  $\text{cm}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связи N=C=O [5], а полосы 1470 и 1360  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям CH<sub>2</sub>-связи.

В спектре продуктов взаимодействия ГМД с 2-МБТ появляются новые полосы поглощения: 3260  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания NH-группы); 1740  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания C=O-связи), 1640  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания >C=N) и 1550  $\text{cm}^{-1}$  (деформационные колебания NH-группы) [11]. Таким образом, появление вышеуказанных новых полос поглощения и уменьшение интенсивности полосы поглощения при 2280  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует о химическом взаимодействии с образованием продукта присоединения 2-МБТ и ГМД. Кроме того, полоса поглощения группы C=N в этом

спектре подтверждает предположение о протекании реакции ГМД со второй формой 2-МБТ, т. е. с тиольной.

Реакцию целлюлозы (хлопок) с N-хлоргидринбензтиазолтионом-2 проводили так же, как и синтез афиров целлюлозы с галогенсодержащими мономерами [13].



Содержание серы в модифицированном образце, полученном в среде пиридина, почти вдвое выше, чем в случае мерсеризации. Модификацию

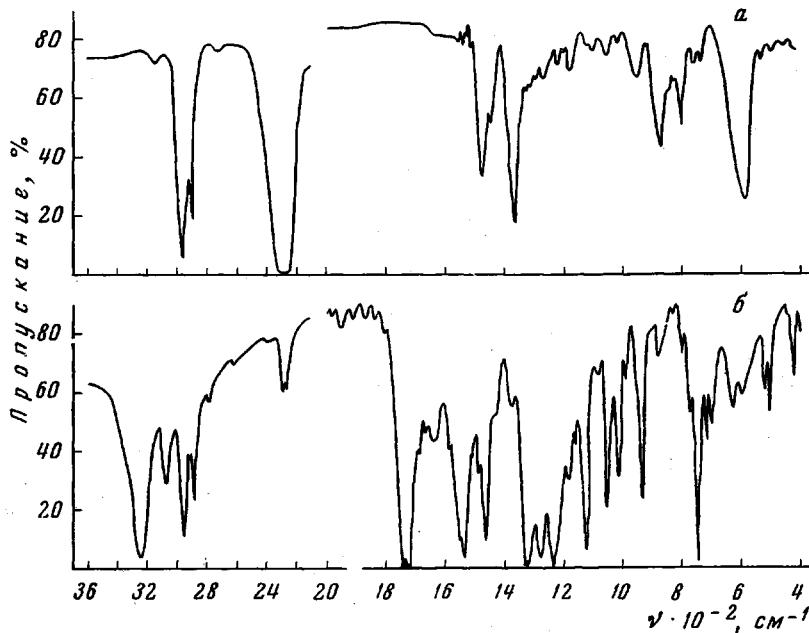


Рис. 2. ИК-спектры:

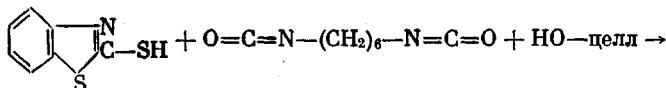
*a* — гексаметилендиизоцианат, *b* — продукт реакции гексаметилендиизоцианата и 2-меркаптобензтиазола

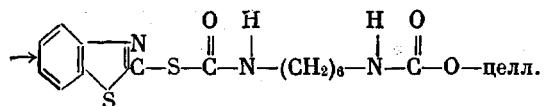
S-эпокси-2-тиобензтиазолом проводили по типу реакции целлюлозы с эпоксидными соединениями. Исследования в этой области посвящены выяснению условий, при которых целлюлоза реагирует с последней. S-эпокси-2-тиобензтиазол для реакции использовали в свежесинтезированном виде, с содержанием в среднем 7—10% эпоксидных групп; исследовали влияние водных растворов едкого натра, гексаметилендиамина и хлорокислого магния.

Оптимальным оказалась обработка целлюлозы 8%-ным раствором NaOH при модуле 1 : 20 и соотношении целлюлозы к мономеру 1 : 4.

Содержание серы в образце составляет 1,4% и азота — 0,4%.

Модификацию целлюлозы тиокарбаматом проводили обработкой растворами 2-МБТ + ГМД (в соотношениях 1 : 1; 1 : 2 и 2 : 1) в среде сухого бензола и ацетона в присутствии триэтиламина с последующей термообработкой:





Эта реакция не является единственной и наряду с ней в присутствии влаги идет образование гомополимера ГМД.

Оптимальными условиями для получения максимального содержания S и N в образцах оказались: соотношение 2-МБТ : ГМД = 1 : 1, температура 150° и продолжительность реакции 25 мин.

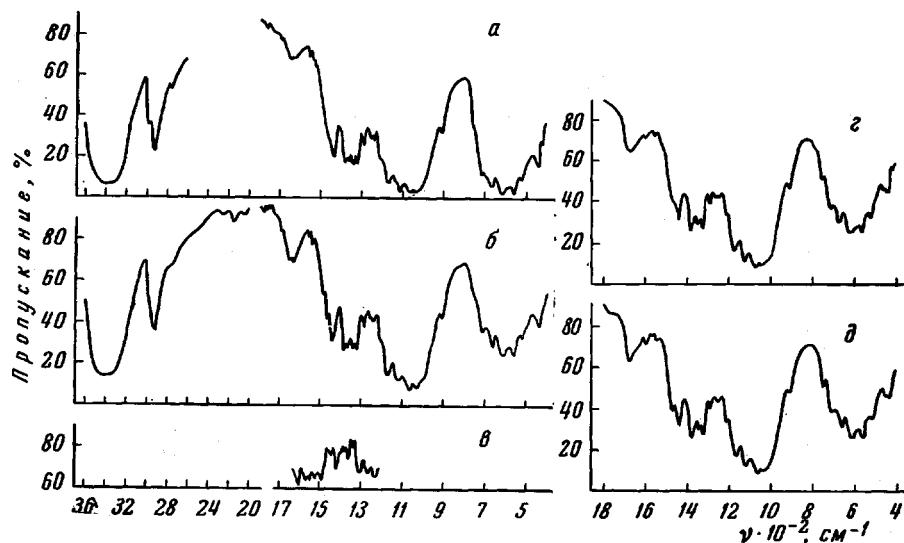


Рис. 3. ИК-спектры поглощения продуктов взаимодействия целлюлозы с N-хлордипенилтриазолионом-2 (a – c) и S-эпокси-2-тиобензотриазолом (d, e)

Содержание S, %: a – 0,5; б – 1,25; г – 0,7; д – 1,6; е – дифференциальный спектр: из спектра б вычтены спектр исходной целлюлозы

ИК-спектры модифицированных образцов целлюлозы показали, что в спектре целлюлозы, обработанной N-хлордипенилтриазолионом-2 (рис. 3) и имеющей различное содержание серы, нет ярко выраженных изменений. Это происходит по той причине, что новые OH-группы, образующиеся в процессе присоединения N-хлордипенилтриазолион-2 к целлюлозе, имеют полосы поглощения в той же области, что и последняя. Поэтому для выяснения изменений в ИК-спектре обработанной целлюлозы был использован дифференциальный метод, заключающийся в том, что из спектра обработанной целлюлозы вычтывают спектр чистой целлюлозы.

Как видно, в дифференциальном спектре (рис. 3, е) появляются полосы поглощения 1600, 1500 и 1370  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для бензольного кольца и C=S-группы.

В спектре целлюлозы, обработанной S-эпокси-2-тиобензотриазолом с различными содержаниями эпокси-групп наблюдается смещение и появление новых полос поглощения 1670, 1590 и 750  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса поглощения 1670  $\text{cm}^{-1}$ , как было отмечено выше, относится к валентным колебаниям циклической C=N-связи; полоса 1590  $\text{cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям бензольного кольца. Интенсивность этих полос поглощения увеличивается с увеличением содержания серы в модифицированных образцах целлюлозы.

Интенсивность полосы поглощения OH-групп, включенных в водородную связь, в модифицированном образце целлюлозы (рис. 4, спектр 4) с увеличением привеса соответственно уменьшается. Для того, чтобы выяснить, образуется ли в случае обработки химическое соединение, был снят

ИК-спектр механической смеси исходных веществ. Навески обработанной целлюлозы и механической смеси были взяты с одинаковым содержанием S-эпокси-2-тиобензтиазола.

Как видно из спектров 3 и 4 (рис. 4) интенсивность полос поглощения OH-групп, включенных в водородную связь, у обработанной целлюлозы (рис. 4, спектр 4) гораздо меньше, чем интенсивность ее в механической смеси. Это свидетельствует в пользу взаимодействия целлюлозы с S-эпокси-

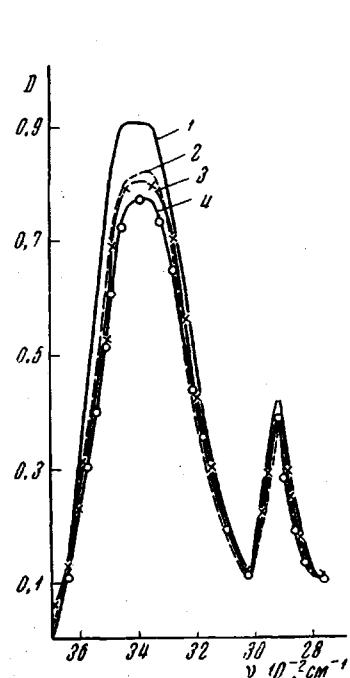


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры поглощения целлюлозы, обработанной S-эпокси-2-тиобензтиазолом и механической смеси их:

1 — контрольный, 2 — привес 5%, 3 — механическая смесь (10%), 4 — привес 10%

Рис. 5. ИК-спектры поглощения целлюлозы, обработанной продуктом присоединения 2-МБТ и ГМД. Привес, %: а — 7, б — 13,2; в — 22

2-тиобензтиазолом, так как в противном случае полоса поглощения OH-групп, включенных в водородную связь, у обработанной целлюлозы совпадала бы с частотой колебаний этой связи в механической смеси.

В спектрах целлюлозы, обработанной 2-МБТ и ГМД (рис. 5) с привесами 7,0, 13,2 и 22,0% наблюдается исчезновение и смещение некоторых полос поглощения. Полоса поглощения  $2280 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к изоцианатной группе тиокарбамата, полностью исчезает в ИК-спектре обработанной целлюлозы.

По сравнению со спектром продукта присоединения 2-МБТ и ГМД (рис. 5, б) полоса поглощения  $1740 \text{ см}^{-1}$  (C=O-связь) в ИК-спектре обработанной целлюлозы смещается к  $1700 \text{ см}^{-1}$ .

Кроме того, в спектре целлюлозы, обработанной ГМД и 2-МБТ, появляются полосы поглощения  $1640—1540 \text{ см}^{-1}$  с интенсивностью, возрастающей пропорционально привесу. Полоса поглощения  $1640 \text{ см}^{-1}$  отнесена нами к C=N-связи, а полоса  $1540 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям NH-групп, образующихся в результате взаимодействия ГМД и 2-МБТ с целлюлозой.

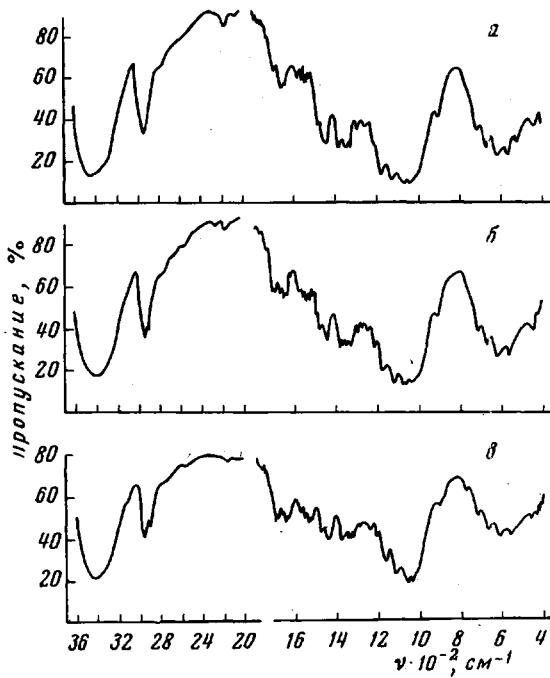


Рис. 5

## Выходы

1. Впервые синтезированы N-хлоргидринбензтиазолион-2 и S-эпокси-2-тиобензтиазол взаимодействием 2-меркаптобензтиазола (2-МБТ) и эпихлоргидрина. Показано, что в случае N-хлоргидринбензтиазолиона-2, при соединение 2-МБТ к эпихлоргидрину протекает через атом азота, а в случае S-эпокси-2-тиобензтиазола — через атом серы.

2. Проведена модификация целлюлозы N-хлоргидринбензтиазолионом-2 и S-эпокси-2-тиобензтиазолом; получены производные целлюлозы с продуктом присоединения гексаметилендиизоцианата 2-МБТ. Найдены оптимальные условия реакций.

3. Методом ИК-спектроскопии исследованы модифицированные образцы целлюлозы и высказаны некоторые предположения о их строении.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологии  
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
28 X 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Anders, Text. Praxis, 16, 50, 1961.
2. О. П. Козьмина, Химия и технология производных целлюлозы, Верхне-Волжское книжное изд-во, 1964, стр. 192.
3. G. T. Matsch, Text. Manufacturer, 93, 25, 1967.
4. F. C. Brawn, C. K. Bradsher, S. J. Mexallum, M. Petter. J. Organ. Chem., 15, 174, 1950.
5. Г. А. Блох, Органические ускорители вулканизации каучука. изд-во «Химия», 1964, стр. 55, 241, 383, 389.
6. Авт. свид. 239203, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 11, стр. 4.
7. Е. Н. Гурьянова, М. Я. Капленов. Докл. АН СССР, 94, 56, 1954.
8. E. Dayeg, D. W. Osborn, J. Polymer Sci., 40, 299, 1959.
9. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962, стр. 25, 228, 262.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 471, 506.
11. Ф. П. Сидельковская, А. А. Аветисян, А. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 702.
12. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 456.
13. Н. В. Иванов, З. А. Роговин, К. А. Андрианов, Сб. Целлюлоза и ее производные, 1963, стр. 44.

## SYNTHESIS AND INFRARED SPECTROSCOPIC STUDIES OF CELLULOSE MODIFIED WITH 2-MERCAPTOBENZTHIAZOL DERIVATIVES

G. L. Grigoryan, M. M. Tulyaganov, T. G. Gafurov,  
A. Adylov, Yu. T. Tashpulatov, Kh. U. Usmanov

### Summary

N-chlorhydrinbenzthiazol-2 (I) and S-epoxi-2-thiobenzthiazol (II) have been synthesized on the basis of 2-mercaptopbenzthiazol (2-MBT) and epichlorhydrin. In I compound epichlorhydrin reacts with thion form of 2-MBT, and in compound II with thiol form of 2-MBT. The compounds obtained and thiocarbamate (2-MBT + GMD) are used for cellulose modification. As shown by infrared spectroscopy the agents are chemically bound to cellulose.