

УДК 547.458.81:661.728

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
НА ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В
ЦИАНЭТИЛОВЫХ ЭФИРАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Б. В. Васильев, В. А. Петренко, Н. Н. Жегалова,
М. В. Ирокофьева, О. Г. Тараканов*

Известно, что ксантогенированию и синтезу большинства простых эфиров целлюлозы предшествует обработка целлюлозы водными растворами щелочи различной концентрации [1]. Щелочь играет роль не только активатора или катализатора последующих реакций, но главным образом структурного модификатора, так как в процессе щелочных обработок целлюлозы I переходит в другую структурную модификацию — целлюлозу II. Как показано в ряде работ, этот переход зависит от природы исходной целлюлозы, концентрации раствора щелочи и температуры обработки. Так, переход структуры целлюлозы I в структуру целлюлозы II при 20° для рами происходит при действии 20- и для хлопка — 14%-ного раствора едкого натра; при 0° — 14- и 11%-ных растворов соответственно [2].

При обработке растворами более низких концентраций целлюлоза содержит смесь обеих структур. Автор работы [2] полагает, что щелочная обработка целлюлозы меняет морфологию волокна, изменяя этим самым определяемую рентгенографически степень ориентации, но оставляя конформацию целлюлозных цепей без изменений.

Ряд исследователей [3, 4] указывают на устойчивость структуры целлюлозы I даже при обработке целлюлозного материала растворами щелочей высоких концентраций. Электронно-микроскопические и электронно-графические установлено, что структура целлюлозы I частично сохраняется в хлопковой целлюлозе после мерсеризации 20%-ным раствором едкого натра и последующего переосаждения из слабоконцентрированного раствора ($0,2 \cdot 10^{-3}$ г/мл) в медноаммиачном комплексе [4]. Несомненно, структурные переходы при щелочных обработках сказываются на характере распределения заместителей в производных целлюлозы.

Из ряда исследований, посвященных синтезу простых эфиров целлюлозы, известно, что для получения продуктов с оптимальными свойствами для различных алкилирующих реагентов надо пользоваться растворами щелочей разных концентраций [5—8]. Это явление часто связывают с влиянием концентрации щелочи на ход основной и побочных реакций, протекающих при синтезе простых эфиров, но, по-видимому, структура щелочной целлюлозы, определяя структуру получающегося простого эфира, влияет и на его свойства.

Цель данной работы — исследование влияния концентрации растворов едкого натра при обработке целлюлозы на структуру одного из простых эфиров — цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ) и смешанного эфира — ацетилцианэтилцеллюлозы (АЦЭЦ). На образцах различной степени замещения рентгенографическим методом определена равномерность распределения заместителей вдоль целлюлозной цепи. В качестве исходных были взяты образцы целлюлозы: древесная марки «Флоренъе» фирмы Районир и хлопковая фирмы Бакай. Выбор двух различных целлюлоз должен был дать одновременно ответ о влиянии морфологической структуры целлюлозы на характер распределения. Определенная рентгенографически «степень кристалличности» для хлопковой целлюлозы составляла 80%, для древесной — 69%.

Экспериментальная часть

Синтез частичнозамещенных цианэтилцеллюлоз проводили следующим образом. Измельченную целлюлозу обрабатывали водным раствором едкого натра (модуль 1:10) в течение 1 часа при 20°, отжимали до кратности 2,2 и цианэтилировали акри-

лонитрилом при соотношении целлюлозы : акрилонитрил $1:4$ по весу. Цианэтилирование проводили при 40° в течение различного времени в зависимости от нужной степени замещения ($15\text{--}180$ мин.). По окончании реакции смесь нейтрализовали разбавленным раствором HCl до $\text{pH} = 2$, полимер отмывали до отрицательной реакции на хлор-ион, отжимали и сушили.

Для ацетилирования частичнозамещенные ЦЭЦ активировали ледяной уксусной кислотой ($1:0,45$ по весу) при 45° в течение 1,5 часа, затем обрабатывали уксусным ангидридом в среде метиленхлорида (общий модуль $1:10$), используя в качестве катализатора смесь серной и хлорной кислот. Температуру и продолжительность ацетилирования выбирали так, чтобы суммарная степень замещения в смешанном эфире была максимальной ($\gamma \approx 300$). Полученный продукт осаждали в дистиллированную воду, отмывали от кислот и сушили в вакууме при 60° .

Оба процесса (цианэтилирование и ацетилирование) проводили в реакторах с механическим перемешиванием, снабженных рубашками для обогрева и охлаждения. Анализ продуктов на содержание азота проводили по Кельдалю [9], содержание связанный уксусной кислоты — по методике [10].

Структурное исследование образцов проводили рентгенографическим методом. Аппаратура и методика анализа были такими же, как описано в [11].

Результаты и их обсуждение

Структура целлюлозы, подвергнутой щелочной обработке. На рис. 1 приведены рентгенограммы хлопковой целлюлозы, мерсеризованной раствором щелочи различной концентрации. Как видно

из рисунка, для образцов, обработанных раствором NaOH концентрации до 9% при 20° , характерно сохранение структуры целлюлозы I, сопровождающееся только аморфизацией продукта, что отражается на размытии рефлексов 101 и $10\bar{1}$ и слиянии их в один пик, а также на расширении и уменьшении интенсивности рефлекса 002.

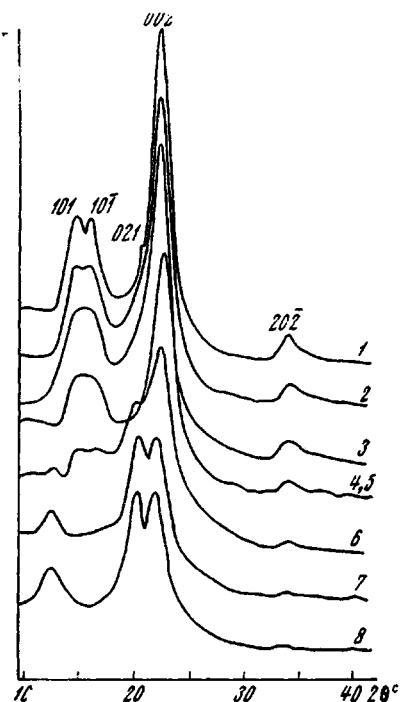


Рис. 1. Рентгенограммы целлюлозы, подвергнутой обработке растворами NaOH концентрации:

1 — 0, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 7, 5 — 9, 6 — 11, 7 — 16, 8 — 18%; I — относительная интенсивность

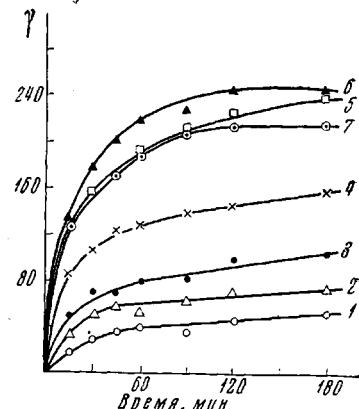


Рис. 2. Влияние концентрации щелочи на степень замещения цианэтилированной целлюлозы

Концентрация щелочи, %: 1 — 3, 2 — 5, 3 — 7, 4 — 9, 5 — 11, 6 — 16, 7 — 18

При мерсеризации целлюлозы 11—14%-ным раствором щелочи рентгенограмма образца характеризуется тем, что на ней присутствуют рефлексы как целлюлозы I, так и целлюлозы II. И только при мерсеризации целлюлозы раствором концентрации 16% и более ее рентгенограмма имеет вид, характерный для структурной модификации целлюлозы II.

Для древесной целлюлозы наблюдается та же закономерность при мерсеризации. Но для достижения той же структуры щелочной целлюлозы требуется обработка раствором щелочи с концентрацией на 2–3% меньше. Это, по-видимому, можно объяснить как морфологическими особенностями древесной целлюлозы, так и менее высокой ее степенью кристалличности.

Влияние щелочной обработки целлюлозы на процесс цианетилирования и структуру ЦЭЦ. Естественно ожидать,

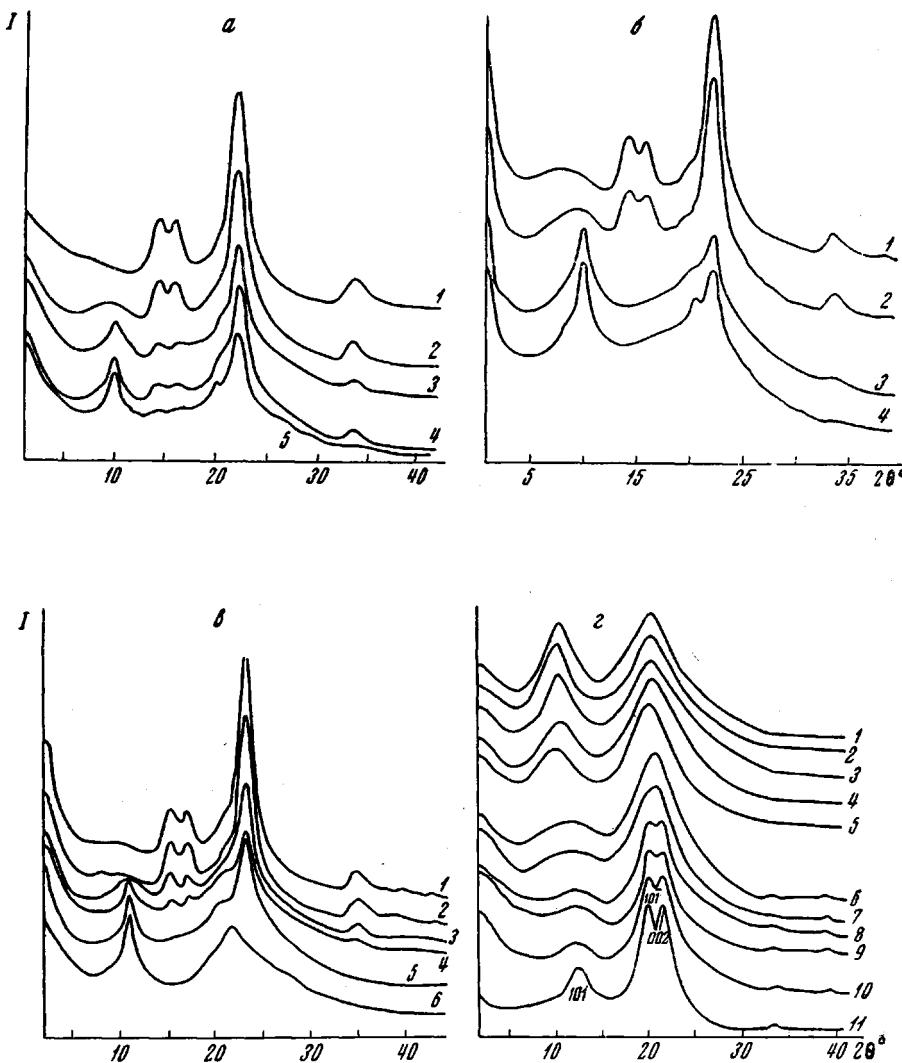


Рис. 3. Рентгенограммы ЦЭЦ с разной степенью замещения, полученных на целлюлозе, обработанной растворами щелочи, концентрацией 5 (а), 9 (б), 11 (с) и 18% (д)

Степень замещения образцов ЦЭЦ (γ): а: 1 — 82, 2 — 120, 3 — 154, 4 — 167, 5 — 185; б: 1 — 82, 2 — 115, 3 — 185, 4 — 195; с: 1 — 85, 2 — 90, 3 — 143, 4 — 145, 5 — 180, 6 — 250; д: 1 — 218, 2 — 215, 3 — 212, 4 — 192, 5 — 173, 6 — 152, 7 — 126, 8 — 78, 9 — 64, 10 — 36, 11 — целлюлоза II

что образцы, рентгенограммы которых представлены на рис. 1, будут по-разному вести себя в реакции цианетилирования. На рис. 2 приведены кривые, описывающие скорость цианетилирования целлюлозы, обработанной растворами NaOH различной концентрации. У образцов, сохранив-

ших при щелочной обработке структурную модификацию целлюлозы I, скорость цианэтилирования и максимальная степень замещения значительно меньше, чем для образцов со структурой целлюлозы II. Если за 3 часа реакции при 40° на образцах, обработанных щелочью 9%-ной концентрации, достигается степень замещения $\gamma \approx 150$, то при обработке целлюлозы раствором щелочи более высокой концентрации при тех же условиях степень замещения достигает 220—240.

Такая разница в реакционной способности вызвана, не в последнюю очередь, структурными изменениями, которые претерпела целлюлоза в процессе щелочной обработки. На это указывает следующий опыт.

Образцы целлюлозы после их предварительной обработки растворами щелочи концентрацией от 2 до 18% отмывали, высушивали и подвергали цианэтилированию акрилонитрилом в присутствии в качестве катализатора 6%-ного раствора NaOH. Отношение целлюлозы к раствору NaOH было 1 : 1 по весу, продолжительность 3 часа, 40° . Содержание азота составляло 4,5% для образцов, предварительно обработанных 2—6%-ным раствором NaOH, и 7,5% — для образцов, обработанных 14—18%-ным раствором щелочи.

Интересно было проследить влияние структуры целлюлозы, полученной в результате обработки ее NaOH различной концентрации на структуру получаемой из них ЦЭЦ.

Как видно из рис. 3, при цианэтилировании целлюлозы, обработанной растворами щелочи различной концентрации, структура получающихся продуктов совершенно различна.

Дифракционные кривые рис. 3, а показывают, что после обработки целлюлозы 5%-ным раствором NaOH ЦЭЦ до степени замещения $\gamma \geq 115—120$ сохраняет структуру целлюлозы I. При степени замещения $\gamma \geq 140—150$ образец содержит смесь двух структур, на что указывает наличие на рентгенограммах рефлексов, характерных как для целлюлозы I, так и трицианэтилцеллюлозы [11]. При цианэтилировании целлюлозы, обработанной 9 и 11%-ными растворами щелочи (рис. 3, б, в), наблюдается та же самая картина, отличающаяся лишь тем, что при обработке целлюлозы раствором щелочи более высокой концентрации конечный продукт имеет большую степень замещения, и поэтому в нем наблюдается только структура ЦЭЦ. Причем, структура ЦЭЦ на рис. 3, в менее упорядочена, чем на рис. 3, б (нижние кривые), хотя степень замещения в первом случае значительно выше, чем во втором. Такие аномалии в структуре ЦЭЦ, полученной из целлюлозы, обработанной раствором щелочи концентрации до 11%, в реакции цианэтилирования связаны со строением щелочной целлюлозы и могут быть объяснены следующим образом. Как было показано (рис. 1), при обработке нативной целлюлозы 11—14%-ным раствором щелочи частично сохраняется упаковка цепей со структурой целлюлозы I, а другая часть цепей приобретает упаковку со структурой целлюлозы II. При цианэтилировании образца целлюлозы, содержащей смесь обеих модификаций, в реакцию вступают в первую очередь цепи с упаковкой, соответствующей целлюлозе II. Это, по-видимому, вызвано большей доступностью целлюлозы II по сравнению с целлюлозой I к реакции цианэтилирования.

Чем больше концентрация раствора щелочи, используемого для обработки природной целлюлозы, тем большее число цепей приобретают упаковку целлюлозы II, более доступную к реакциям алкилирования [1]. Поэтому при относительно небольших степенях замещения из-за статистического распределения заместителей получающийся цианэтиловый эфир целлюлозы будет иметь неупорядоченную структуру. На нативной же целлюлозе и целлюлозе, обработанной раствором щелочи малой концентрации, ввиду наличия лишь небольших локальных легкодоступных участков, имеет место неравномерное распределение заместителей вдоль цепи в процессе реакции цианэтилирования. Неупорядоченные молекулы

природной целлюлозы и участки цепей, разрыхленные в процессе обработки целлюлозы раствором щелочи малой концентрации, будут вступать в реакцию в первую очередь и образовывать при достаточном количестве алкилирующего агента триэфир, который и даст на рентгенограмме структуру трицианэтилцеллюлозы (нижние кривые на рис. 3, а, б).

Совершенно другой характер структуры возникает, если вести реакцию алкилирования целлюлозы II (после обработки природной целлюлозы раствором щелочи 16—18%-ной концентрации и выше). В этом случае (рис. 3, г) на первых стадиях реакции цианэтилирования (до $\lambda \approx 150$) происходит нарушение структуры целлюлозы II, сопровождающееся размытием рефлексов 101, 10 $\bar{1}$ и 002. В то же время рефлексы дальнего порядка сохраняют свою резкость и интенсивность (на дифракционных кривых они слабо разрешаются, но четко видны на рентгенограммах). Это свидетельствует о нарушениях ближнего порядка решетки, вызванного азимутальными поворотами цепей; оси же цепей, по-видимому, сохраняют периодическое расположение в пространстве. Такое поведение решетки целлюлозы II в процессе реакции цианэтилирования, вероятно, можно объяснить тем, что вместо OH-группы в кристаллической решетке целлюлозы встраивается объемная боковая группа $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ при сохранении значительного числа межмолекулярных водородных связей, образующихся как свободными гидроксилами, так и цианэтильными группами.

При значительном содержании цианэтильных групп ($\gamma \approx 170$ и выше, рис. 3, г) ЦЭЦ полностью аморфизуется. Причем, с повышением степени замещения ближний порядок улучшается, о чем свидетельствует сужение и повышение интенсивности рефлекса при угле $2\theta = 10^{\circ}18'$ ($d = 8,6 \text{ \AA}$). И только при глубокой степени замещения ($\gamma = 275$) наблюдается появление кристаллической структуры полимера, как это было показано в [11].

Таким образом, характер щелочной обработки целлюлозы, как показали эксперименты, существенным образом влияет на структуру эфира в процессе реакции алкилирования. Наиболее наглядно это видно, если сравнить рентгенограммы образцов ЦЭЦ, имеющих одинаковую степень замещения, например $\gamma = 145—150$, но полученных на целлюлозах, обработанных перед цианэтилированием водным раствором NaOH разной концентрации (рис. 4). Хотя объекты имеют одинаковый химический состав (степень замещения $\gamma = 145—150$), структура их совершенно различна. На рентгенограммах образцов, обработанных раствором NaOH малой концентрации (до 11—14%), наблюдаются рефлексы, характерные как для исходной целлюлозы I, так и для ЦЭЦ, имеющей тем большую упорядоченность, чем меньшей концентрации раствором щелочи обрабатывали целлюлозы, т. е. чем меньше в ней неупорядоченных областей.

При мерсеризации же целлюлозы раствором щелочи концентрацией 16% и более ЦЭЦ имеет структуру целлюлозы II, причем тем более неупорядоченную, чем большей концентрации раствором едкого натра обрабатывали исходную целлюлозу. Следует ожидать, что и свойства этих продуктов будут различаться.

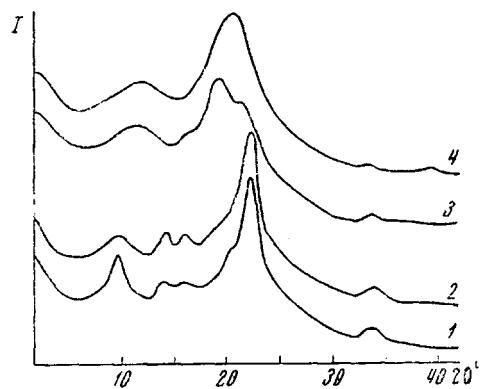


Рис. 4. Рентгенограммы ЦЭЦ с $\gamma = 145—150$, полученные на целлюлозе, обработанной раствором щелочи концентрации: 1 — 9, 2 — 11 и 3 — 16, 4 — 18%

Влияние строения ЦЭЦ на структуру смешанного ацетилцианэтилового эфира целлюлозы. Выше было показано, что при частичном цианэтилировании целлюлозы с разной исходной структурой получаемый эфир может иметь существенное различие в характере распределения цианэтильных групп вдоль макроподчи. Если частично замещенная ЦЭЦ, полученная на целлюлозе I, характеризуется тем, что в материале имеются участки полностью замещенной триацианэтилцеллюлозы и участки непрореагировавшей целлюлозы I, то при цианэтилировании структурной модификации целлюлозы II цианэтильные

Характеристика образцов АЦЭЦ I и АЦЭЦ II

Образец, №	Степень замещения по цианэтильным группам	Степень замещения по ацетильным группам	Образец, №	Степень замещения по цианэтильным группам	Степень замещения по ацетильным группам
АЦЭЦ I *			АЦЭЦ II **		
1	—	291	1	39	261
2	46	256	2	56	244
3	66	234	3	93	207
4	97	203	4	135	165
5	123	177	5	171	129
6	208	92	6	201	99
7	275	—	7	220	80
			8	230	70
			9	249	51
			10	246	54

* ЦЭЦ для ацетилирования получена на целлюлозе, мерсеризованной 6%-ным раствором NaOH.

** ЦЭЦ для АЦЭЦ II получена на целлюлозе, мерсеризованной 16%-ным раствором NaOH.

группы распределяются вдоль макромолекулы равномерно, и уже с малых степеней замещения на рентгенограмме такой ЦЭЦ не обнаруживается наличия целлюлозных рефлексов.

Можно ожидать, что дальнейшее ацетилирование частично замещенной ЦЭЦ с целью получения смешанного ацетилцианэтилового эфира даст продукт с различной структурой, обусловленной строением исходной цианэтилцеллюлозы.

Смешанный эфир АЦЭЦ, полученный по схеме целлюлоза I → цианэтилцеллюлоза → ацетилцианэтилцеллюлоза, обозначен через АЦЭЦ I, по схеме целлюлоза II → цианэтилцеллюлоза → ацетилцианэтилцеллюлоза — АЦЭЦ II соответственно. Характеристики образцов АЦЭЦ I и АЦЭЦ II даны в таблице.

На рис. 5, а приведены дифракционные кривые образцов АЦЭЦ I с различным соотношением заместителей, структура которых была исследована нами ранее [11, 12], а на рис. 5, б даны дифракционные кривые образцов АЦЭЦ II также с различным соотношением заместителей.

Для образцов АЦЭЦ I при малом содержании цианэтильных групп на дифракционных кривых наблюдаются рефлексы, характерные как для триацетата (ТАЦ), так и для цианэтилцеллюлозы (для сравнения внизу дана рентгенограмма ТАЦ, вверху — цианэтилцеллюлозы с $\gamma = 275$). Как было показано в работе [11], наличие отдельных участков цианэтилцеллюлозы с высокой степенью замещения и непрореагировавшей целлюлозы I в частично замещенной ЦЭЦ приводит, соответственно, к появлению на рентгенограммах смешанного эфира АЦЭЦ I отражений, характерных как для ТАЦ, так и для ЦЭЦ. При содержании цианэтильных групп $\gamma_{CN} = 120$ образцы АЦЭЦ I имеют структуру, характерную для ЦЭЦ, упаковка цепей которой улучшается по мере повышения γ_{CN} . Воз-

можное объяснение такого структурного поведения образцов АЦЭЦ I с $\gamma_{\text{CN}} \geq 120$ будет дано ниже.

На рентгенограммах образцов АЦЭЦ II, полученных на основе целлюлозы II (рис. 5, б), во всем диапазоне степеней замещения по цианэтильным группам проявляется только структура цианэтилцеллюлозы. Очевидно, это является следствием равномерного распределения цианэтильных и ацетильных групп в макромолекулах полимера. В результате этого образующаяся решетка смешанного эфира представляет собой «твёр-

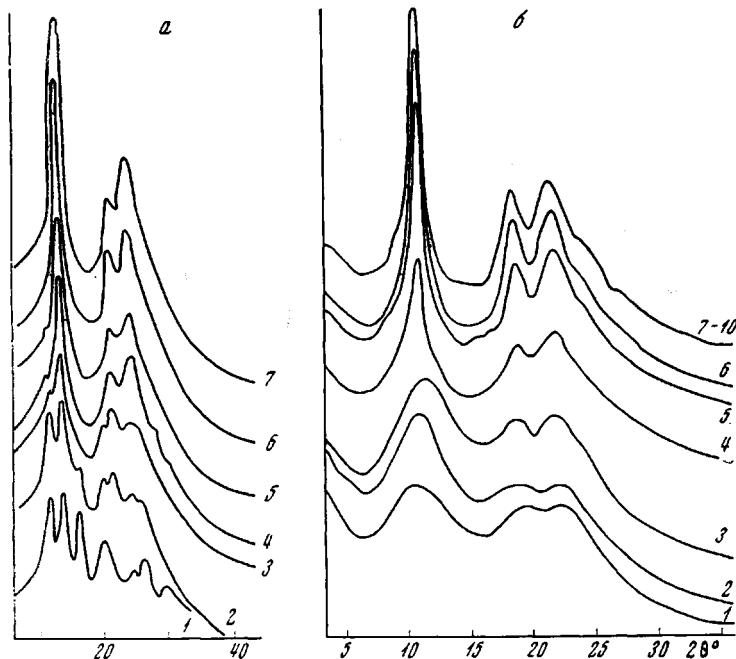


Рис. 5. Рентгенограммы АЦЭЦ, полученные из целлюлозы, обработанной 6% (а) и 16%-ными (б) растворами щелочи. Цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

дый раствор» с изоморфным замещением функциональных групп. Возможность изоморфизма в смешанных АЦЭЦ эфирах была показана в [12]. В этой работе на примере ацетилцианэтилцеллюлозы, полученной как путем ацетилирования ЦЭЦ, так и путем цианэтилирования частично омыленного триацетата целлюлозы, было показано, что при введении второго заместителя смешанный эфир приобретает кристаллическое строение того гомоэфира, который был взят в качестве исходного для синтеза АЦЭЦ. В той же работе дается возможное объяснение явления изоморфизма в эфирах целлюлозы.

Возвратясь к образцам АЦЭЦ I с $\gamma_{\text{CN}} \geq 120$, можно также предположить, что здесь имеет место образование кристалла с изоморфным замещением функциональных групп. Можно представить, что при цианэтилировании целлюлозы I, когда полностью прореагировали легкодоступные участки и алкилирующий агент стал взаимодействовать с кристаллитами целлюлозы, ввиду равномерного строения последних взаимодействие гидроксильных групп с акрилонитрилом в них будет идти равномерно по всему объему. Отсюда и последующее ацетилирование даст равномерное распределение ацетальных групп. Такое объяснение равномерности строения АЦЭЦ I с $\gamma_{\text{CN}} \geq 120$ нам кажется более вероятным, чем то, которое было предложено в работе [11].

Таким образом, учитывая влияние структуры целлюлозы I и целлюлозы II в реакции цианэтилирования и последующего ацетилирования, мож-

но констатировать, что природная и мерсеризованная целлюлозы имеют совершенно различную доступность к этим реакциям. Если целлюлоза I содержит труднодоступные участки, в результате чего на первых стадиях реакции цианэтилирования наблюдается неравномерное распределение заместителей, то на мерсеризованной целлюлозе II равномерное распределение заместителей при цианэтилировании достигается уже на малых степенях замещения.

Такое структурное поведение вызвано, по-видимому, не только морфологическими особенностями полиморфных модификаций целлюлозы, но и взаимной упаковкой цепей целлюлозы II, отличающейся от упаковки цепей в целлюлозе I. Выяснение этого вопроса является предметом наших дальнейших исследований.

Выводы

1. Исследовано влияние щелочной обработки целлюлозы на характер распределения заместителей в ее цианэтиловых эфирах.
2. Показано, что на структуру цианэтилцеллюлозы существенным образом влияет концентрация раствора щелочи, применяемого для мерсеризации целлюлозы.
3. Структура смешанного ацетилцианэтилового эфира целлюлозы определяется строением исходной цианэтилцеллюлозы.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
4 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962.
2. J. O. Warwick, J. Polymer Sci., 4, A-2, 571, 1966.
3. B. R. Manjunath, N. Peacock, Text. Res. J., 39, 70, 1969.
4. E. Macci, A. Palma, Makromolek. Chem., 123, 286, 1969.
5. Х. У. Усманов, В. П. Шаткина, Узб. химич. ж., 1961, № 6, 51.
6. М. П. Козлов, М. В. Прокофьев, Пласт. массы, 1966, № 10, 17.
7. C. M. Conrad, D. J. Stanonis, J. J. Greel, P. Harbrink, J. Appl. Polymer Sci., 5, 163, 1961.
8. В. Н. Сюткин, Диссертация, 1967.
9. Б. Бобайский, Количественный анализ органических соединений, Госхимиздат, 1961, стр. 85.
10. ТУ № 3144-52 на ацетилцеллюлозу для шелка, Главхимиздат, 1952.
11. В. С. Домкин, Б. В. Васильев, В. А. Петренко, М. В. Прокофьева, Высокомолек. соед., Б11, 873, 1969.
12. Б. В. Васильев, В. С. Домкин, В. А. Петренко, М. В. Прокофьева, О. Г. Тарakanov, Высокомолек. соед., Б12, 280, 1970.

THE INFLUENCE OF CELLULOSE ALKALIZATION CONDITIONS ON THE DISTRIBUTION OF SUBSTITUTED GROUPS IN CELLULOSE CYANETHYLATES

*B. V. Vastlev, V. A. Petrenko, N. N. Zhegalova, M. V. Prokof'eva,
O. G. Tarakanov*

Summary

The influence of the concentration of aqueous alkali solutions during cellulose mercerization on the distribution regularity of substituted groups during the formation of Cellulose Cyanethylates was studied by X-ray diffraction. If the cellulose modification structure I is maintained during mercerization then the substitute group distribution in cellulose fiber after alkylation is irregular. Cellulose modification structure II has a regular substitute group distribution after cyanethylation. The structure of cellulose cyanethylate acetate esters is determined by the structure of the initial cellulose cyanethylate.