

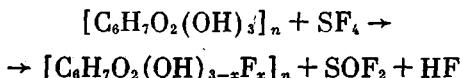
УДК 541.64:547.458

## НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРДЕЗОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Б. Н. Горбунов, А. А. Назаров, П. А. Протопопов,  
А. П. Хардин*

В последнее время значительно возросло число исследований, направленных на получение фторпроизводных целлюлозы. Однако большинство опубликованных работ относится к получению фторсодержащих простых и сложных эфиров целлюлозы, а также привитых сополимеров, у которых атом фтора находится в боковой цепи. Между тем производные целлюлозы, в которых атом фтора непосредственно связан с углеродом пиранового цикла, практически не исследованы. Немногочисленные попытки синтезировать такие производные реакцией нуклеофильного замещения мезиловых и тозиловых эфиров целлюлозы с фторидами металлов [1, 2] привели к получению низкозамещенных продуктов, содержащих всего около 2% фтора.

Нами проведен синтез фтордезоксицеллюлозы взаимодействием целлюлозы с четырехфтористой серой. Установлено, что взаимодействие целлюлозы с указанным фторирующим агентом протекает по схеме



Степень фторирования целлюлозы зависит от соотношения исходных компонентов и продолжительности реакции. Анализ данных, приведенных на рис. 1, показывает, что с увеличением мольного избытка четырехфтористой серы на звено целлюлозы возрастает скорость фторирования и содержание фтора в полимере. Максимальное количество фтора может быть введено при 30-кратном мольном избытке четырехфтористой серы в течение 6 час. При малых избытках фторирующего агента замещение гидроксильных групп фтором не происходит. В этом случае имеет место лишь адсорбция четырехфтористой серы целлюлозой, о чем говорят и данные ранее проведенных исследований [3].

Поскольку в процессе замещения наблюдается выделение фтористого водорода, в присутствии которого происходит деструкция целлюлозы вплоть до обугливания, успешное осуществление указанной реакции определяется степенью удаления его из реакционной системы. Наиболее эффективными акцепторами фтористого водорода в данной реакции являются фтористый натрий и пиридин. Количество вводимого в целлюлозу фтора, как видно из табл. 1, зависит от количества и природы применяемого акцептора.

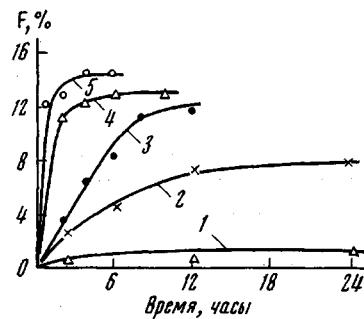


Рис. 1. Влияние избытка четырехфтористой серы на степень фторирования целлюлозы при 20°

Количество молей  $\text{SF}_4$  на элементарное звено молекулы целлюлозы: 1—1; 2—5; 3—10; 4—20; 5—30; акцептор — фтористый натрий

В присутствии фтористого натрия получаются порошкообразные продукты, а при применении пиридина сохраняется волокнистая структура. Степень замещения гидроксильных групп фтором практически не зависит от происхождения целлюлозы, применяемой для фторирования. Важным фактором, определяющим количество фтора в получаемых произ-

Таблица 1

Влияние природы акцептора и температуры на степень фторирования целлюлозы

Акцептор	Соотношение акцептор : целлюлоза, моли	Температура, °C	Содержание фтора, %	Цвет полимера
NaF	1 : 1	20	14,5	Коричневый
NaF	2,5 : 1	20	14,7	Желтый
NaF	5 : 1	20	14,8	Белый
NaF	5 : 1	60	18,5	Желтый
NaF	5 : 1	100	21,0	Коричневый
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	1 : 1	20	15,9	Желтый
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	2,5 : 1	20	2,3	Белый
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	1 : 1	60	19,0	Коричневый

П р и м е ч а н и е. Фторировали хлопковую целлюлозу 30 молями SF<sub>4</sub> в расчете на элементарное звено целлюлозы; продолжительность реакции — 2 часа.

Таблица 2

Элементный состав фторированной целлюлозы

F	Элементный состав, %						Формула препарата	
	C		O		H			
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
1,5	44,5	44,3	47,6	48,0	5,8	6,1	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2,87</sub> F <sub>0,13</sub>	
7,0	44,7	44,4	44,4	43,2	5,4	5,8	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2,40</sub> F <sub>0,60</sub>	
15,4	44,2	43,7	35,4	35,0	4,9	5,3	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>1,66</sub> F <sub>1,34</sub>	

водных, является молекулярно-весовое распределение используемых образцов целлюлозы. Большая степень замещения достигается при фторировании высококачественных целлюлоз, обладающих наиболее высокой молекулярной однородностью.

В отличие от реакции этерификации, предварительная обработка целлюлозы, приводящая к разрыхлению ее структуры, не оказывает положительного влияния на замещение гидроксильных групп. Как видно из рис. 2, применение таких распространенных методов активации целлюлозы, как инклюдирование и мерсеризация приводит к снижению степени фторирования. Сравнение спектральных данных по изменению количества водородных связей в образцах целлюлозы с различной степенью инклюдирования с результатами фторирования этих образцов (рис. 3) показывает, что наибольшей реакционной способностью при взаимодействии с SF<sub>4</sub> обладают гидроксильные группы, связанные водородной связью. Поэтому уменьшение степени упорядоченности, вызываемое мерсеризацией и инклюдированием, и приводит к уменьшению степени замещения гидроксильных групп на фтор.

Объяснением этого интересного факта является особенность реакций четырехфтористой серы со спиртами, которая заключается в том, что повышение электронной плотности на атакуемом атоме кислорода облегчает

замещение. Рассмотрение с этой точки зрения двух гидроксильных групп целлюлозы, связанных водородной связью, показывает, что атом кислорода группы, являющейся донором протона, несет на себе повышенный отрицательный заряд. Поэтому атака указанной группы молекулой четырехфтористой серы будет облегчена.

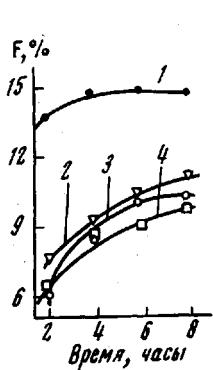


Рис. 2

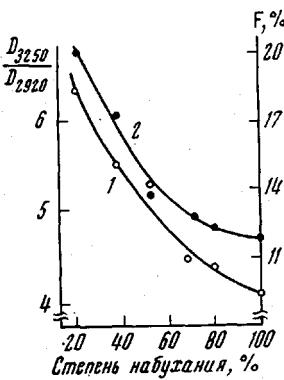


Рис. 3

Рис. 2. Влияние предварительной обработки целлюлозы на количество вводимого фтора для необработанной (1) и регерированной целлюлозы (2); целлюлозы, инклюдированной бензолом, (3) и мерсеризованной целлюлозы (4)

Рис. 3. Влияние степени инклюдирования на прочность водородных связей и количество вводимого фтора:

1 — изменение относительной дифференциальной оптической плотности полосы поглощения валентными колебаниями групп OH при инклюдировании; 2 — содержание фтора в образцах инклюдированной целлюлозы после фторирования

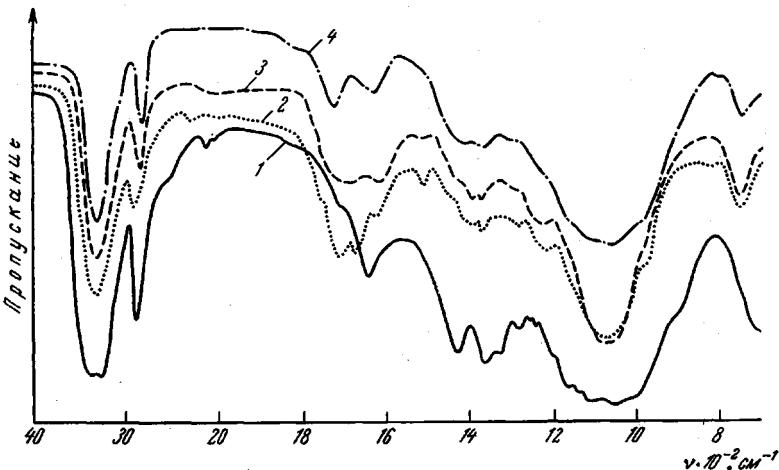


Рис. 4. ИК-спектры исходной (1) и фтордезоксицеллюлозы с  $\gamma = 17$  (2); 60 (3) и 118 (4)

Получаемый при взаимодействии целлюлозы с четырехфтористой серой полимер представляет собой фтордезоксицеллюлозу, имеющую значение  $\gamma$  до 150. Это подтверждается данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. В табл. 2 приведен элементный состав препаратов фторированной целлюлозы, содержащих различные количества фтора. Экспериментально найденные значения содержания элементов хорошо согласуются с расчетным составом фтордезоксицеллюлоз.

Анализ представленных на рис. 4 ИК-спектров фторированной целлюлозы показывает, что при увеличении содержания фтора в полимере происходит уменьшение полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп в области  $3600 \text{ см}^{-1}$  и изменение контура полос в области  $1040 \text{ см}^{-1}$ . В соответствии с литературными данными [4], последнюю область можно отнести к поглощению колебаниями связи углерод — фтор.

### Экспериментальная часть

Четырехфтористую серу получали по видоизмененной методике Туллука [5]. В качестве разбавителя вместо ацетонитрила использовали диметилформамид.

Получение образцов целлюлозы с различной степенью инклюдирования проводили по методике, описанной в работе [6], с применением смесей метанол — вода различных концентраций.

Для фторирования использовали хлопковую целлюлозу ГОСТ 5556-66, древесную сульфатную целлюлозу, хлопковую целлюлозу фирмы «Геркулес» и древесную целлюлозу марки «Флоренъе».

Фторирование проводили в автоклавах из стали X18H10T с уплотнением из политетрафторэтилена под автогенным давлением. В автоклав загружали 0,5 г целлюлозы, высушенней до постоянного веса при  $105^\circ$ , и необходимое количество акцептора. После охлаждения автоклава до  $-70^\circ$  смесь твердой углекислоты с ацетоном в него отгоняли рассчитанное количество четырехфтористой серы, автоклав герметически закрывали и нагревали до необходимой температуры. По окончании реакции автоклав вновь охлаждали до  $-70^\circ$ , и из него удаляли продукты реакции.

Полученную фтордезоксциеллюзую отмывали дистilledированной водой для удаления акцептора, высушивали при  $40-50^\circ$  до постоянного веса и анализировали на содержание фтора и серы по известной методике [7]. Образцы фторированной целлюлозы не содержали серы.

Все ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-22 с призмой из хлористого натрия. Образцы исходной и инклюдированной целлюлозы подготавливали для снятия ИК-спектров методом прессования неразмолотого волокна с бромистым калием [8]. ИК-спектры фторированной целлюлозы были получены с таблеток, приготовленных смешением 2 мг размолотого полимера и 1,3 г бромистого калия с последующим прессованием под давлением  $9000 \text{ кг/см}^2$ .

### Выводы

1. Исследовано взаимодействие целлюлозы с четырехфтористой серой. Показано, что реакция протекает с замещением гидроксильных групп целлюлозы на фтор с образованием фтордезоксциеллюзы.

2. Установлено, что выделяющийся в процессе реакции фтористый водород является причиной деструкции целлюлозы. Найдены акцепторы фтористого водорода, позволяющие предотвратить деструкцию.

3. Определены оптимальные условия реакции фторирования. Показано, что фтордезоксциеллюзу, содержащую 15% фтора, можно получить обработкой целлюлозы 30-кратным мольным избытком четырехфтористой серы за 6 час. при  $20^\circ$  в присутствии фтористого натрия или пиридина.

Волгоградский политехнический институт

Поступила в редакцию  
25 I 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Pacsu, R. Schwenker, Text. Res. J., 27, 173, 1957.
2. Л. С. Слёткина, З. А. Роговий, Высокомолек. соед., Б9, 37, 1967.
3. Пат. США 2983626; РЖХим, 1963, 1T299.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. F. S. Fawcett, C. W. Tullock, Inorgan. Syn., 7, 119, 1963.
6. H. Krässig, E. Schrott, Bull. Inst. Text. France, 1954, № 49, 47.
7. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, изд-во «Химия», 1967, стр. 119.
8. O. Ant-Wuorinen, A. Visapää, Paper and Timber, 42, 367, 1960.

NEW METHOD FOR PREPARATION OF FLUORODESOXYCELLULOSE  
*B. N. Gorbunov, A. A. Nazarov, P. A. Protopopov, A. P. Khardin*  
Summary

Fluorodesoxycellulose of fibrous structure containing up to 15% fluorine has been prepared by interaction of cellulose with sulfur tetrafluoride in the presence of pyridine. The effect of temperature, reaction time and the reagents ratio on the fluorine content in the products has been investigated.