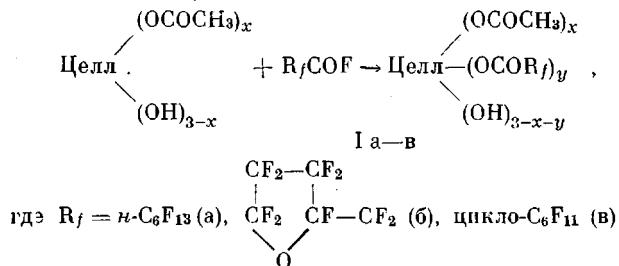


# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С УКСУСНОЙ И ПЕРФТОРКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

*Т. А. Григорьева, Е. П. Смирнов, Ю. Л. Погосов*

Фторсодержащие сложные эфиры целлюлозы представляют интерес как пленки, покрытия и волокна, обладающие водо-, грязе- и маслостойкостью. По литературным данным, такие эфиры могут быть получены взаимодействием производных целлюлозы с кетенами [1] или хлорангидридами перфторкарбоновых кислот [2].

В данной работе исследовали синтез смешанных фторсодержащих эфиров целлюлозы (I) ацилированием ацетилцеллюлозы (АЦ) фторангидридами перфторэнантовой, перфтор-*a*-тетрагидрофурилуксусной и перфторциклогексановой кислот, а также гидролитическую устойчивость и другие свойства полученных эфиров. Реакция ацилирования протекает по схеме



## Экспериментальная часть

Исходным сырьем для этерификации служила АЦ, содержащая 55,8 и 43,6% связанный уксусной кислоты ( $\gamma_{\text{ац}} = 247$  и 170), степень полимеризации (СП) 200–300. В работе использовали фторангидриды перфторэнантовой (т. кип. 86°), перфтор-*a*-тетрагидрофурилуксусной (т. кип. 61–62°) и перфторциклогексановой кислот (т. кип. 79°) \*. В качестве растворителей применяли ацетон марки ч.д.а., осушенный  $\text{P}_2\text{O}_5$ , диоксан для криоскопии, нитрометан марки ч.д.а., диметилформамид (ДМФА), очищенный катионитом КУ-2 и осушенный цеолитом НАА-5А, и диметилацетамид (ДМАА). В качестве акцепторов фтористого водорода (АФВ) использовали пиридин, триэтиламин (ТЭА), осушенные над  $\text{KOH}$ , и мочевину марки ч.

**Этерификация.** К 5%-ному раствору АЦ в соответствующем растворителе, содержание воды в котором определяли по методу Фишера, при комнатной температуре и перемешивании добавляли АФВ, затем соответствующий фторангидрид. После 30 мин. перемешивания продукт высаживали 1%-ным раствором ацетата натрия, промывали холодной и горячей водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили при 90–100°.

**Гидролиз.** Взятые для гидролиза образцы I при равном содержании связанный уксусной кислоты (43,6%,  $\gamma_{\text{ац}} = 170$ ) имели следующее содержание фтора: Ia — 24,5 ( $\gamma_{\text{ф}} = 35$ ); Ib — 23,5 ( $\gamma_{\text{ф}} = 52$ ) и Iv — 25,5% ( $\gamma_{\text{ф}} = 46$ ) ( $\gamma_{\text{ф}}$  — замещение по фтору). Образцы заливали дистиллированной водой и выдерживали в термостате при определенной температуре. Кинетику гидролиза изучали методом отбора проб.

**Методы анализа.** Содержание фтора (%) определяли по методу Шонигера [3];  $\gamma_{\text{ф}}$  вычисляли по формуле

$$\gamma_{\text{ф}} = \frac{FM \cdot 100}{A \cdot 100 - F(B - 17)},$$

где  $M$  — молекулярный вес элементарного звена исходной АЦ;  $A$  — молекулярный вес фтора в перфторацильном остатке;  $B$  — молекулярный вес перфторацильного остатка.

СП определяли вискозиметрически в кадоксеновом растворе после мягкого омыления сложного эфира целлюлозы в спиртово-водном растворе  $\text{KOH}$ .

\* Авторы благодарны К. Н. Бильдинову за предоставление образцов фторангидридов.

## Результаты и их обсуждение

Фторангидриды перфторкислот являются более активными ацилирующими агентами, чем галоидангидриды незамещенных карбоновых кислот, вследствие резкого снижения электронной плотности у карбонильного углерода под влиянием  $-I$ -эффекта перфторированного остатка, что способствует нуклеофильной атаке. Реакция их с АЦ в растворе завершается

Таблица 1

**Этерификация АЦ фторангидридом перфторциклогексановой кислоты**  
(Мольное соотношение ОН-группа : фторангидрид : АФВ = 1 : 1 : 1;  
фторангидрид взят с учетом гидролиза водой, содержащейся  
в растворе)

Растворитель	АФВ *					Растворитель	АФВ *				
	без АФВ	ТЭА	пиридин	мочевина	ДМАА		без АФВ	ТЭА	пиридин	мочевина	ДМАА
Диоксан	1,4 **	45	36	30	31	ДМАА	37,0	—	51	—	—
Ацетон	8,0	53	50	44	35	Нитрометан	—	—	19	—	25
ДМФА	37,0	—	50	—	—	Уксусная кислота	0	0,8	0	2	11

\* Акцепторы фтористого водорода расположены в порядке снижения основности.

\*\* Цифровыми данными представлена  $\gamma_F$

Таблица 2

**Характеристика продуктов Iв и пленок на их основе \***

Образец	F, %	$\gamma_{\text{сумм}}$	СП	Предел прочности при растяжении, кГ/мм <sup>2</sup>	Относительное удлинение при разрыве, %	Температура размягчения, °C	Усадка, % продольная поперечная
Исходный	—	170	230	9	12	218	—
1	17	220	190	8±0,5	25±5	200	1,06/1,22
2	27	195	192	6±0,3	21±5	194	0,30/0,28
3	35	250	220	5±0,3	15±4	184	0,00/0,02
Исходный	—	247	300	10±0,2	10±3	210	—
4	11	264	300	9,5±0,2	9±2	195	—
5	19	281	280	7,5±0,6	10±4	188	0,70/0,50
6	22	290	300	6,3±0,2	10±2	186	0,72/0,31

\* Образцы 1—4 растворимы в ацетоне, диоксане, ДМФ, нитрометане, бутилацетате; образцы 5, 6, кроме того,— в метиленхлориде и хлороформе.

Таблица 3

**Кинетические характеристики гидролиза I в воде**

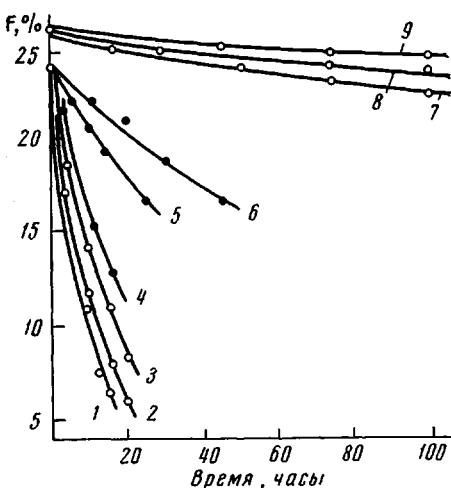
Образец	Температура, °C	$k \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup>	E, ккал/моль	Энтропия активации, э.е.д.
Ia	40	15,00	5,7±0,4	—62,1
	50	20,30		
	60	25,20		
Iб	40	2,13	5,7±0,4	—65,8
	60	3,87		
	100	9,24		
Iв	70	0,23	4,0±1,2	—77,6
	80	0,26		
	100	0,40		

за несколько минут при комнатной температуре. Результаты ацилирования АЦ в различных растворителях на примере фторангидрида перфторциклогексановой кислоты приведены в табл. 1.

В аprotонных растворителях (диоксан, ацетон, ДМФ, ДМАА) в присутствии органических оснований степень замещения по фтору возрастает с увеличением силы основания, что объясняется нуклеофильным катализом при этерификации [4], а в отсутствие АФВ — с увеличением полярности растворителя. В протонных растворителях наблюдается обратная зависимость, что связано с их способностью изменять силу оснований. Известно, что сильные основания и основания средней силы находятся в уксусной кислоте преимущественно в виде ацетатов и резко снижают свою основность, в то время как слабые основания увеличивают ее [5]. Аналогичная зависимость, но менее резко выраженная, наблюдается в нитрометане, который как слабая кислота взаимодействует с основаниями, имеющими рК ниже 11 [5].

Наиболее подробно были изучены образцы, полученные с фторангидридом перфторциклогексанкарбоновой кислоты, свойства которых приведены в табл. 2.

Индукционный эффект перфторалкильного остатка, увеличивая положительный заряд у карбонильного углерода, не только повышает реакционную способность фторангидридов перфторкарбоновых кислот, но и способствует гидролизу сложного эфира, облегчая нуклеофильную атаку водой. Поэтому эфиры трифтор-



Изменение содержания фтора в процессе гидролиза образцов I а (1–3); I б (4–6) и I в (7–9) при 60 (1, 5), 50 (2), 40 (3, 6), 100 (4, 7), 80 (8) и 70° (9)

уксусной кислоты и целлюлозы гидролизуются уже при хранении на воздухе [6], а устойчивость к гидролизу повышается с увеличением длины перфторалкильного остатка.

Обработка экспериментальных данных, представленных на рисунке, показывает, что процесс гидролиза фторсодержащих ацетатов целлюлозы в воде описывается уравнением первого порядка. Температурные изменения констант скорости гидролиза подчиняются уравнению Аррениуса. Кинетические характеристики гидролиза I а — в приведены в табл. 3. Энергия активации  $E$  для всех трех эфиров оказалась примерно одинаковой, константы скорости  $k$  уменьшаются в ряду I а > I б > I в.

## Выводы

1. Исследовано ацилирование ацетилцеллюлозы (АЦ) фторангидридами перфторкарбоновых кислот и гидролиз полученных фторсодержащих сложных эфиров.

2. Установлено, что ацилирование может быть проведено как в присутствии акцепторов фтористого водорода, так и без них, без заметного изменения степени полимеризации исходной АЦ. Гидролитическая устойчивость полученных продуктов определяется строением перфторацильного остатка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Слёткина, М. Д. Баргамова, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 55.
2. R. R. Beperito, R. I. Bergi, T. F. Fagley, Text. Res. J., 30, 393, 1960.
3. А. И. Лебедев, Н. А. Николаева, В. А. Орестова, Ж. аналит. химии, 16, 469, 1961.
4. М. Бендер, Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоно-вых кислот, изд-во «Мир», 1964, стр. 81.
5. И. Денеш, Титрование в неводных средах, изд-во «Мир», 1971, стр. 119, 303.
6. Hiroshi Ueno, Nagoya Kogyo, Gijutsu shikenho Hokoku, 13 (11), 413, 1964, Chem. Abstrs, 62, 10660, 1965.

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ПОЛОЖЕНИИ 7 БЕНЗОКСАЗОЛА МЕТИЛЬНЫЙ ИЛИ ФЕНИЛЬНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛИ

*А. И. Павлов, В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин,  
Н. С. Забельников, В. Е. Матвеева, В. И. Кузнецова*

Ранее проведенное исследование полибензоксазолов показало [1–3], что введение в положение 7 бензоксазольного цикла метильной группы повышает растворимость полимеров в органических растворителях. Однако полимеры, полученные на основе 3,3'-диамино-4,4-диокси-5,5'-диметилдифенилпропана-2,2, обладали более низкой термостойкостью по сравнению с незамещенными полибензоксазолами.

### Свойства синтезированных полибензоксазолов

Поли- мер, №	$\eta_{\text{пр}}^*$ дл/г	Растворитель	Элементный состав					
			найдено, %			вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
I	0,5	Трикрезол, серная кислота	77,12	5,43	7,49	78,39	4,57	7,94
II	0,6	Трикрезол, серная кислота, бензиловый спирт **	—	—	6,84	78,37	4,55	7,03
III	0,9	То же	81,71	4,30	5,32	82,74	4,23	5,36

\* Для 0,5%-ного раствора в серной кислоте (I) и в трикрезоле (II, III); \*\* В бензиловом спирте растворим при нагревании; при охлаждении раствора выпадает в осадок.

Высокая термическая стойкость полимера, полученного на основе *бис*-(3-амино-4-оксифенил)метана [4], позволяла надеяться, что 5,5'-алифатическое и 5,5'-ароматическое производные этого мономера могут дать хорошие результаты по термостойкости и растворимости полибензоксазолов на их основе.

Нами были синтезированы *бис*-(3-амино-4-окси-5-метилфенилиден)метан и *бис*-(3-амино-4-окси-5-фенилфенилиден)метан, и путем конденсации с дифениловыми эфирами ароматических дикарбоновых кислот в расплаве получены полибензоксазолы общей формулы

