

УДК 541(64+27):547.458.81

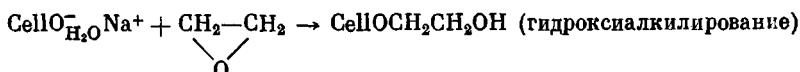
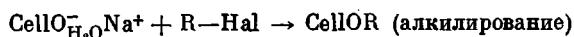
**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ЕЕ ФИЗИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ**

Филипп Б., Даутценберг Х., Луканофф Б.

С использованием образцов целлюлозы различного бокового порядка и различной надмолекулярной структуры исследованы некоторые реакции этерификации: карбоксиметилирование, сульфопропилирование, метилирование и цианэтилирование, в зависимости от физической структуры целлюлозы и реакционной среды (вода, спирты, аprotонные жидкости). В сильно щелочных средах скорость и выход реакции этерификации в гораздо большей степени определяются природой среды, особенно содержанием воды в системе, и в меньшей степени различиями в боковом порядке исходных образцов целлюлозы. Обнаружено влияние параметров реакции при небольших и широких масштабах этерификации целлюлозы на свойства образующихся продуктов; кратко рассмотрены также успехи и недостатки в количественном описании гетерогенных реакций целлюлозы.

Простые эфиры целлюлозы являются широко распространенными продуктами, используемыми во многих областях науки и техники. При степени замещения 0,3–1,5 их применяют в качестве водорастворимых загустителей, носителей для хроматографии или эмульгаторов. При степени замещения ниже 0,2 эфиры целлюлозы, ограниченно набухающие в воде, используют в качестве ионообменных материалов и сорбентов. Помимо этих областей применения они являются еще и интересными объектами для изучения собственно химии целлюлозы: благодаря достаточно высокой стабильности, эфиры целлюлозы оказались подходящими модельными соединениями для оценки распределения заместителей [1], а также промежуточными соединениями для синтеза новых производных целлюлозы [2].

При оценке кинетики реакций целлюлозы следует сказать, что процесс этерификации в щелочной среде, обычно проводимый посредством реакции с галогенсодержащими группами, реакционноспособным малым циклом или C=C двойной связью, исследуется уже более 40 лет [3] для того, чтобы глубже понять особенности гетерогенных реакций на целлюлозных волокнах:



Конечно, общие положения кинетики гетерогенных реакций, как, например, сочетание диффузионной и кинетической стадии или влияние

Таблица 1

Исходные образцы целлюлозы

Материал	<i>p</i>
Хлопковый линтер	700
Хлопковый линтер, активированный аммиаком	700
Еловая сульфитная пульпа	760
Еловая сульфитная пульпа, активированная аммиаком	760
Буковая сульфитная пульпа	730
Буковая сульфитная пульпа, активированная аммиаком	730
Вискозная нить	300
Вискозная нить гидролизованная	30
Целлюлоза порошковая	150
Целлюлоза порошковая, активированная аммиаком	150
Карбоксиметилцеллюлоза низкой степени замещения (~0,08)	~500

Таблица 2

Реакции этерификации, рассмотренные в настоящей статье

Реакции этерификации	Степень замещения
Карбоксиметилирование NaOH+CellOH+ClCH ₂ COOH	0,1–1,8
Метилирование NaOH+CellOH+CH ₃ Cl	0,2–1,9
Цианэтилирование CellOH+CH ₂ =CHCN	0,1–1,5
Сульфонпропилирование	<0,3

структуры поверхности и механического перемешивания, являются вполне справедливыми. Однако при работе с целлюлозой, так же как и с другими органическими полимерами, следует принимать во внимание неравномерность протекания реакций в твердом состоянии, вариации в степени порядка по глубине волокна и влияние набухания на ход реакции.

В результате наших исследований хорошо известные модели структуры целлюлозного волокна, т. е. в какой-то степени «историческая» модель бахромчатой мицеллы Кратки и модель непрерывного набора бокового порядка Марчесо, все же являются полезными для качественного обсуждения влияния степени упорядоченности на реакцию, если только эти модели дополнить положением «о распределении пор по размерам» внутри волокна и об изменении бокового порядка, а также об изменении пор по размерам и фибрillярной морфологии в ходе реакции.

О влиянии реакционной среды на этерификацию целлюлозы в настоящее время известно гораздо меньше, чем о влиянии физической структуры целлюлозы. Важной, но еще не достаточно решенной проблемой, рассматриваемой здесь, является влияние изменения степени набухания, распределения компонентов и «удельной реакционной способности» при оценке суммарного эффекта, обнаруживаемого экспериментально при сравнении между собой различных реакционных сред. Исходя из наших экспериментальных данных, влияние реакционной среды и физической структуры целлюлозы на ее этерификацию будет рассмотрено здесь в следующих направлениях: а) сравнение гетерогенной и гомогенной этерификации в водной среде; б) влияние изменения физической структуры целлюлозы на свойства некоторых образующихся простых эфиров целлюлозы; в) влияние реакционной среды на скорость этерификации и свойства продуктов.

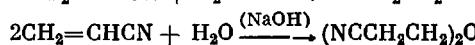
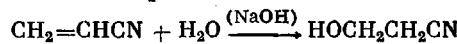
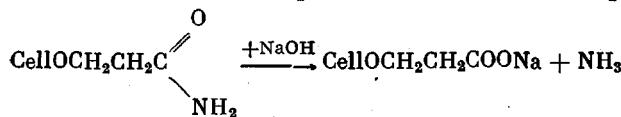
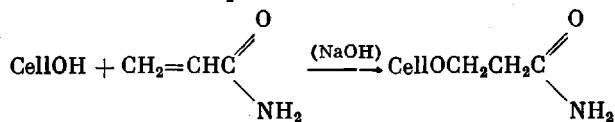
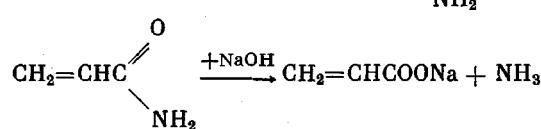
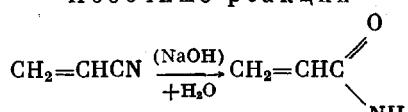
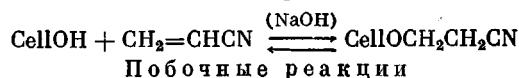
Характеристика исследованных образцов целлюлозы приведена в табл. 1. Карбоксиэтилцеллюлозу со степенью набухания 0,1 получали при децианэтилировании щелочной растворимой цианэтилцеллюлозы. Ее можно рассматривать как подходящую модель водно-щелочной растворимой целлюлозы [4]. Для модификации физической структуры образцы предварительно подвергали: а) механическому дроблению; б) пропитке в жидком аммиаке при -50° с последующим удалением аммиака при комнатной температуре; в) мерсеризации 18%-ным водным раствором щелочи.

Реакции этерификации, рассмотренные в этой статье, и величины интервалов степени набухания исследованных образцов приведены в табл. 2. За реакцией следили, используя обычные аналитические методы для определения степени набухания и расхода реагентов. Для характеристики получаемых продуктов, в особенности карбоксиметилированных и цианэтилованных, оценивали их сорбционные свойства, набухаемость и растворимость; образцы исследовали также с помощью сканирующего микроскопа [5].

Кинетические данные для гомогенных реакций обрабатывали с использованием соответствующих уравнений скорости реакции. По расходу реагентов и увеличению степени набухания в гетерофазной этерификации аналогичным образом, насколько это разумно, были получены эффективные константы скорости для оценки температурной зависимости и влияния физической структуры целлюлозы.

Влияние физической структуры целлюлозы на скорость реакции и свойства продуктов. Выбранные нами реакции (цианэтилирование, карбоксиметилирование и метилирование хлористым метилом) проводили в водно-щелочной среде, используя либо щелочную целлюлозу, либо сразу смесь, содержащую все компоненты реакции. При метилировании и карбоксиметилировании расход реагентов в процессе реакции необратим, выход целевого продукта по этим реагентам составляет 50% в первом случае и от 10 до 75% во втором, остальная часть этерифицирующих агентов превращается в устойчивые низкомолекулярные продукты. При присоединении акрилонитрила к целлюлозе по типу Михаэля NaOH является катализатором и поэтому для протекания реакций карбоксиметилирования и метилирования превращение целлюлозы в натриевую соль не является необходимым условием; довольно высокая степень замещения порядка 0,25 достигается при цианэтилировании уже 1%-ным водным раствором щелочи. Как видно из схемы реакций, предложенной нами недавно [6] и приведенной ниже, в случае цианэтилирования механизм является более сложным, по-видимому, из-за нестабильности цианэтилцеллюлозы, которая отщепляет обратно акрилонитрил [6].

Основная реакция



Следствием этого является появление максимума в степени замещения продукта, получаемого в результате реакции, так как выделяющийся акрилонитрил расходуется также и в побочных реакциях (рис. 1). Общий ход реакции в некоторой степени аналогичен реакции ксантогенирования.

В рассмотренных реакциях этерификации физическую структуру целлюлозы изменяли различным образом: использовали три типа образцов с разной макроскопической дисперсностью, меняли степень бокового порядка, проводили реакцию в гетерогенных и гомогенных условиях. Что касается макродисперсности, то никакого существенного влияния предва-

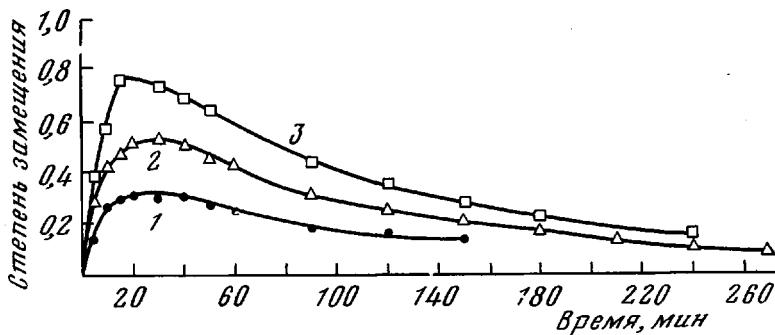


Рис. 1. Гомогенное цианэтилирование вискозной нити при 30°.
Мольное отношение акрилонитрил : целлюлоза = 4 (1), 7 (2)
и 10 (3)

рительного механического диспергирования образцов целлюлозы на скорость реакции метилирования обнаружено не было, и после цианэтилирования серии образов порошков гидролизованной целлюлозы не было установлено корреляции между степенью набухания и средним размером частиц. Однако достаточно сильное влияние степени дисперсности щелочной целлюлозы на скорость реакции было отмечено на последней стадии метилирования [7] и в полупромышленном процессе карбоксиметилирования, где характер механического перемешивания существенно влиял на конечную степень замещения. Показано, что интенсивность и тип механического перемешивания при карбоксиметилировании существенно влияют на морфологию продуктов и благодаря этому на качество материалов, используемых для ионообменников и сорбентов (рис. 2). При сравнении гетерогенной этерификации хлопкового линтера и древесной пульпы с предварительной обработкой аммиаком и без нее или мерсеризацией оказалось, что изменение бокового порядка коррелирует с изменением скорости реакции при цианэтилировании, в то время как при метилировании и карбоксиметилировании влияние предварительной обработки аммиаком было очень незначительным (рис. 3). Очевидно, в реакциях карбоксиметилирования и метилирования при действии каустической соды различия в боковом порядке нивелируются, однако они существенны при цианэтилировании, так как концентрация используемой натриевой щелочи значительно ниже той критической концентрации, которая необходима для образования натриевой соли целлюлозы.

Предварительная обработка образцов аммиаком в значительно большей степени влияет на растворимость продуктов, чем на скорость реакции, в особенности при цианэтилировании. При прямом цианэтилировании пульпы, предварительно обработанной соответствующим образом 2%-ным водным раствором NaOH, можно получать растворимую в щелочи цианэтилированную целлюлозу со степенью замещения 0,3–0,4 и затем при гомогенном постцианэтилировании — уже растворимые продукты со степенью замещения 0,7–1,0. Очевидно, для получения оптимального эффекта сравнительно гидрофобных цианэтильных групп в разрушении системы водо-



Рис. 2. Влияние механического перемешивания в процессе карбоксилирования на морфологию продукта:

a — карбоксиметилирование без перемешивания; конечная степень замещения 0,10; *b* — карбоксиметилирование в месильной машине; конечная степень замещения 0,04

родных связей в целлюлозе и превращении ее в водорастворимый продукт при сравнительно малой степени замещения необходимо стремиться к очень равномерному распределению замещающих групп. Доказательство замедления реакции этирификации вследствие изменения бокового порядка в целлюлозе было получено при сравнении гетеро- и гомофазного карбоксиметилирования и цианэтилирования (табл. 3). При карбоксиметилировании расчет сравнимых констант скоростей основан на данных по оценке степени замещения и суммарному расходу монохлорацетата в зависимости от времени в предположении, что NaOH равномерно распределена в системе как при гетерогенной, так и гомогенной реакциях. Полученные таким образом значения констант скорости для этих двух процессов различались лишь вдвое. При цианэтилировании различие в константах скорости выражено более резко. В порядке возрастания констант скорости реакции при 20° системы можно расположить следующим образом: хлопковый линтер (гетерофаза) — древесная пульпа (гетерофаза) — гидролизованная вискоза (переход к гомогенным условиям) — гидролизованная вискоза (гомогенные условия). При этом константы скорости различа-

ются примерно на порядок для полностью гетерогенных и истинно гомогенных реакций. Кроме того, обнаружена некоторая разница в энергиях активации. В сравнимых условиях реакции величина E_a для гомогенного процесса равна 14–15 ккал/моль, что превышает значение E_a для гетерогенной реакции, равное 11,7 ккал/моль.

Экспериментально оказывается достаточно сложно подобрать подходящие условия для сравнения гетерогенной и гомогенной реакций и использовать гелеподобную реакционную смесь для аналитических целей.

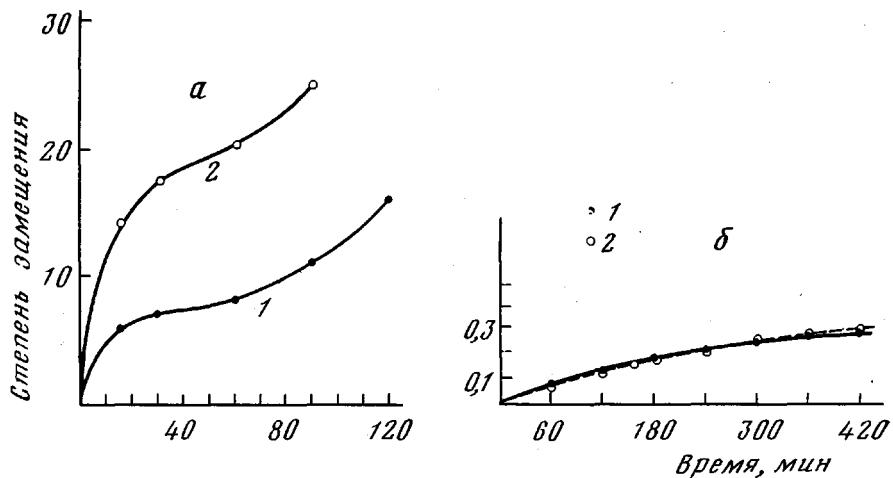


Рис. 3. Влияние предварительной обработки аммиаком на величину степени замещения при цианэтилировании (а) и карбоксиметилировании (б); 1 – неактивированная, 2 – активированная аммиаком целлюлоза

Влияние реакционной среды на скорость и выход продуктов при этерификации целлюлозы. В этом разделе рассмотрены реакции сульфопропилирования и карбоксиметилирования порошков целлюлозы при получении ионообменников с малой степенью замещения, проводимые в различных реакционных средах: в воде, различных спиртах и аprotонных растворителях. Вследствие большого числа переменных параметров и наличия более чем двух фаз в большинстве изученных систем мы ограничим обсуж-

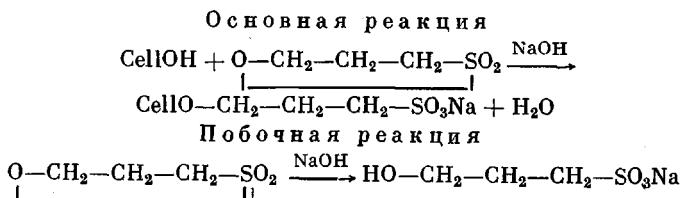
Таблица 3

Константы скорости гомогенной и гетерогенной реакций этерификации целлюлозы

Исходный материал	Реакции этерификации	Константы скорости	
		гомогенной реакции	гетерогенной реакции
Целлюлоза порошковая	Карбоксиметилирование в 2,5 M NaOH, 50°	–	$5 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}$
Карбоксиэтилцеллюлоза (~0,08)		$10 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}$	–
Гидролизованная вискозная нить	Цианэтилирование в NaOH (5 вес. %), 20°	$1,8 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	–
Хлопковый линтер			$0,23 \text{ мин}^{-1}$
Еловая сульфитная пульпа			$0,45 \text{ мин}^{-1}$

дение полученных результатов лишь качественным рассмотрением скорости реакции и выхода продуктов.

Как и другие реакции этерификации, сульфопропилирование проводили в щелочной среде, конверсия этерифицирующего агента в сульфоэтильные группы ограничена вследствие одновременного расхода его в побочных реакциях



Из-за большого числа параметров в этой реакции для планирования и обработки экспериментальных результатов мы использовали статистические методы. Полученные данные свидетельствуют о том, что такой подход с успехом можно использовать для оптимизации технологического режима с относительно ограниченным числом переменных процесса и несколькими характеристиками продуктов. Однако на основе этих формальных математических расчетов до сих пор еще невозможно сказать точно об основных физико-химических данных по кинетике образования и структуре образующихся продуктов. Оказалось, что во всех исследованных системах решающим параметром является содержание воды (рис. 4), величина конечной степени замещения целлюлозы сульфопропильными группами проходит через максимум в интервале от 5 до 15 об. % воды. Это, по-видимому, может быть связано с каким-то особым распределением компонентов реакции, в особенности NaOH, в системе с небольшим содержанием воды. Величина максимума, зависящего от растворителя, может определяться теми же причинами, т. е. различным влиянием органической жидкости на распределение компонентов и (или) на собственную реакционную способность OH-групп. Наименьшее значение максимума степени замещения наблюдается в том случае, когда реакция проводится в изопропаноле, вероятно, вследствие интенсивного сульфопропилирования самого этого растворителя в противоположность аprotонным растворителям. Как следует из рис. 4, «оптимальное содержание воды» уменьшается в ряду изопропанол — диоксан — диметилсульфоксид; эта последовательность частично напоминает порядок возрастания зависимости реакционной способности OH-групп в некоторых реакциях $\text{S}_{\text{N}}2$ -типа от растворителя [8, 9]. При карбоксиметилировании порошков целлюлозы для получения катионаобменников со степенью замещения 0,05–0,15 наблюдаются те же закономерности во влиянии растворителя.

Как отмечено в патентной литературе [10–13], при частичной замене воды как реакционной среды смешивающейся с водой органической жидкостью, подобной этианолу или изопропанолу, наблюдается возрастание скорости реакции и конечной степени замещения или выхода продуктов реакции этерификации поmonoхлоруксусной кислоте. Несмотря на общее сходство реакций карбоксиметилирования и сульфопропилирования, существуют некоторые количественные различия, обусловленные главным

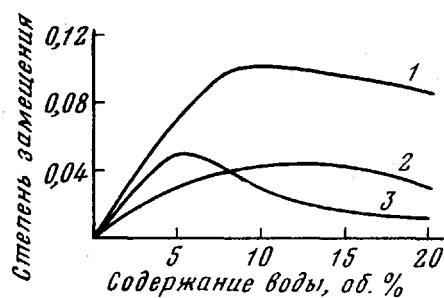


Рис. 4. Влияние содержания воды в реакционной среде на конечную степень набухания при сульфопропилировании в диоксане (1), изопропаноле (2) и ДМСО (3)

образом реакционной способностью функциональных групп. Так, разница в предельной степени замещения эфирных групп, обнаруженная при проведении реакции этерификации в протонных и апротонных растворителях, выше для более реакционноспособных сульфопропильных групп, чем для менее активныхmonoхлорацетатных. Выход реакции сульфопропилирования в изопропаноле гораздо меньше, чем в ацетоне, в то время как при карбоксиметилировании наблюдается обратное явление. Для обеих реакций этерификации соотношение жидкость : целлюлоза, равное 8 : 1, оказывается вполне подходящим; понижение конечной степени замещения, наблюдавшееся при очень низком соотношении компонентов, очевидно, обусловлено увеличением макрогетерогенности системы и изменением в этой связи распределения компонентов.

При обсуждении влияния растворителя на скорость и механизм этерификации целлюлозы нельзя пренебрегать морфологическими изменениями

Таблица 4

Цианэтилирование еловой сульфитной пульпы в различных органических жидкостях
(50°, 6 моль АН * /моль целлюлозы, время 180 мин,
целлюлоза : растворитель = 1 : 20, цианэтилирование 18%-ной
NaOH (1,75 моль NaOH/моль целлюлозы))

Растворитель	Степень замещения		Растворимость в воде, %
	COOH-групп	CN-групп	
Бензол	0,33	0,22	96
Петролейный эфир	0,27	0,74	97
Дихлорэтан	0,06	0,04	31
Трихлорэтилен	0,32	0,30	70
CCl ₄	0,40	0,53	97

* Акрилонитрил.

целлюлозы, которые весьма существенны в определении свойств конечных продуктов. Так, при карбоксиметилировании порошков целлюлозы до низкой степени замещения разрушение поверхности частиц с образованием трещин в системе с этиловым спиртом проходило более интенсивно, чем в соответствующей водной среде. Поэтому, несмотря на то что химизм реакции не меняется, конечный продукт, получаемый в присутствии этилового спирта, оказывается непригодным для хроматографии, так как легко забивает колонку. Вся сложность влияния растворителя видна при рассмотрении реакций цианэтилирования и децианэтилирования, приведенных выше. В водной среде карбоксиэтилцеллюлоза получается через стадию образования карбамидоэтилцеллюлозы. Акрилонитрил в свободном или слабо связанном состоянии (способный участвовать в дальнейшем цианэтилировании гидроксильных групп целлюлозы), очевидно, как промежуточное соединение играет существенную роль в этом механизме. Добавляя к водно-щелочной реакционной среде различные смешивающиеся с водой жидкости, можно регулировать в широких пределах суммарную степень замещения и соотношение цианэтильных и карбоксиэтильных групп (табл. 4), одновременно изменяя растворимость в воде получаемых эфиров целлюлозы. Добавляемая органическая жидкость ни с одним из компонентов системы не взаимодействует, и акрилонитрил полностью смешивается со всеми испытанными органическими добавками. В качестве одного из возможных объяснений, вероятно, можно рассмотреть электронодонорно-акцепторное взаимодействие различной силы между акрилонитрилом и смешивающейся с водой органической жидкостью, влияющее на ход реакции и изменяющее активность свободного акрилонитрила.

Обсуждение результатов и выводы. Механизм рассмотренных здесь реакций этерификации (метилирование, карбоксиметилирование, цианэтилирование и сульфопропилирование) в общих чертах ясен, за исключением реакции цианэтилирования, в которой подвижные в щелочной среде цианэтильные группы способствуют протеканию ряда последовательных реакций. В кинетике побочных реакций низкомолекулярных соединений, как известно, все еще есть ряд нерешенных проблем [14].

Обсуждение влияния бокового порядка в целлюлозе на скорость этерификации, предельно достижимую степень замещения и растворимость продукта не должно ограничиваться узким рассмотрением роли упорядоченности лишь в исходном образце. Следует учитывать и изменения физической структуры целлюлозы по ходу реакции, так же как и соответствие между структурой пор и размером молекулы реагента при определении проницаемости. В общем случае влияние исходной физической структуры целлюлозы на скорость реакции возрастает с понижением набухаемости и с увеличением размера молекул реагента. При карбоксиметилировании скорость реакции в лучшем случае может возрасти вдвое при переходе от гетерогенных к гомогенным условиям реакции, и предварительная обработка аммиаком вызовет лишь незначительный эффект. Таким образом, все попытки повысить скорость реакции посредством изменения бокового порядка целлюлозы на стадии перевода ее в щелочную форму не приведут к существенному положительному результату.

Влияние среды на гетерогенные реакции целлюлозы слабо изучено как в научном, так и в технологическом отношениях; наблюдаемые эффекты гораздо значительнее, чем эффекты, связанные с влиянием бокового порядка в реакции этерификации в сильно щелочных средах. Однако при интерпретации и систематизации экспериментального материала приходится сталкиваться с достаточно большими трудностями вследствие специфиности явлений и множества возможных причин проявления эффектов среды. Как следует из наших результатов, содержание воды в системе оказывается весьма существенным и определяет скорость и выход реакции: «оптимальным» является 5–20%-ное содержание воды в зависимости от типа реакции и среды. Представляет интерес дальнейшее исследование роли органических жидкостей в образовании щелочной формы целлюлозы, а также изучение влияния сред, состоящих из двух-трех растворителей.

При обсуждении механизма гетерофазных реакций целлюлозы следует учитывать не только химическое превращение как таковое, но и морфологические изменения, так как они взаимосвязаны с механизмом реакции и оказывают существенное влияние на свойства продуктов.

Уже с помощью обычного оптического микроскопа удается получить много полезной информации; дальнейший прогресс в получении количественных данных о морфологии образцов может быть связан с применением сканирующей электронной микроскопии и, возможно, морфометрии [15]. Важными факторами, определяющими морфологию продукта, являются тип и интенсивность механического перемешивания в ходе реакции, процесс образования щелочной формы и состав реакционной среды.

Прежде чем перейти к проблеме количественного моделирования гетерофазной реакции целлюлозы, включая и этерификацию, следует остановиться на ряде важных вопросов, лишь затронутых нами, но ограничивающих выводы, сделанные в настоящей работе. Параметры технологического режима, такие как скорость и порядок дозирования компонентов, интенсивность смешения, контроль за транспортировкой материала и теплообменом, имеют первостепенное значение для макроскопической однородности продукта при этерификации в больших масштабах и им уделяется должное внимание в сегодняшних технологических исследованиях и при проектировании оборудования «третьего поколения» для процессов этерификации.

Кроме того, проблемы получения щелочной целлюлозы здесь были отмечены лишь кратко, хотя эта первая стадия во многих реакциях этерификации является весьма важной в определении качества продуктов, и для физико-химиков здесь по-прежнему много нерешенных вопросов. И, наконец, следует иметь ввиду, что наши выводы основаны главным образом на результатах измерений суммарной скорости реакций, средней

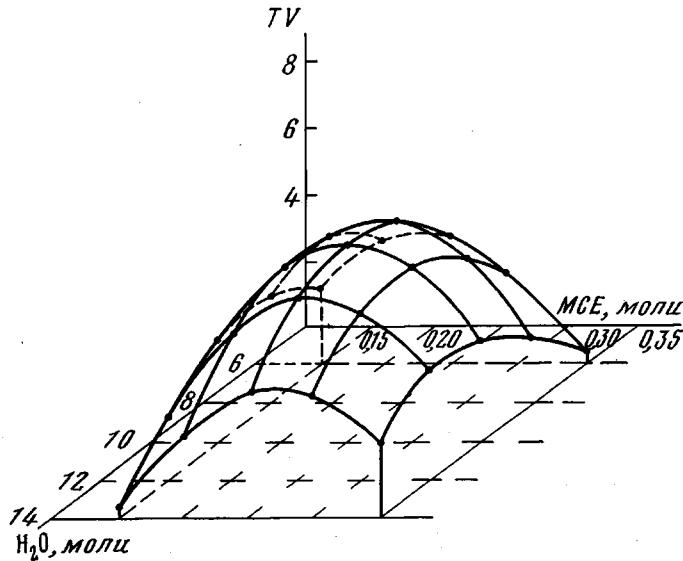


Рис. 5. Влияние мольного соотношения карбоксиметилирующего агента МСЕ : целлюлоза и H_2O : целлюлоза на разделяющую способность ионообменников на основе карбоксиметилцеллюлозы. Температура 50°, время 60 мин., $[\text{NaOH}] = 1 \text{ моль}/\text{моль}$ целлюлозы

степени набухания и интегральной растворимости продукта; этих аналитических данных недостаточно для полного анализа.

Ввиду сложности процесса, количественное описание гетерофазной реакции целлюлозы находится сейчас еще в начальной стадии.

На основе ранее предложенных эмпирических формул для описания процесса, таких как формула Сакурады [16] $\gamma = Kt^m$, к настоящему времени сформулированы два подхода: 1) формальное математическое моделирование, которое связывает изменения переменных параметров процесса с характеристиками продуктов, например степенью замещения, является основой оптимизации процесса; 2) физико-химический подход, основывающийся на простых моделях классической кинетики реакций и диффузии, позволяющий применять эти модели и последовательно их усовершенствовать.

Первый подход с успехом использован в крупномасштабных процессах, таких как ацетилирование целлюлозы. Согласно нашим результатам, представленным на рис. 5, полученным при карбоксиметилировании порошков целлюлозы, такое формальное математическое моделирование можно успешно использовать для интерполяционного предсказания свойств продуктов в зависимости от переменных параметров процесса. Натерова и Полчин [17] недавно пришли к такому же выводу. Необходимо, однако, отметить, что обычно применяемые схемы моделирования не могут объяснить определенно нелинейный характер кинетики этих реакций.

Цоллингер [18] использовал физико-химический подход для количественного описания кинетической модели процесса спшивания целлюлозы

формальдегидом; он рассматривал стадии химической реакции так же, как и диффузионные процессы. Следует упомянуть и работы Накао [19, 20] и наши работы [21] по эмульсионному ксантогенированию целлюлозы. Для определения значений эффективных констант скоростей реакции гетерофазной этерификации целлюлозы в водной среде сравнительно высокой щелочности (≥ 18 вес. %) в первом приближении можно использовать уравнения для скорости классической гомогенной реакции. Однако в этом довольно простом приближении не учитываются различия в реакционной способности OH-групп и изменение ее при разрушении системы водородных связей в целлюлозе в ходе реакции, а также эффект взаимодействия соседних заместителей. Неоднозначность влияния растворителя, недостаток количественных данных о распределении заместителей и о морфологии продуктов, а также отсутствие количественных кинетических данных о реакциях в подходящих гомогенных модельных системах — все эти нерешенные вопросы сдерживают дальнейшее развитие исследований.

Из рассмотренных здесь наших экспериментальных результатов, а также на основании работ других авторов, можно сделать вывод, что несмотря на более чем столетнюю историю изучения целлюлозы, исследователи только начинают понимать ее гетерогенные реакции, в том числе и процессы этерификации. Это обусловлено главным образом сложностью процесса взаимодействия и перекрыванием «истинно полимерных» химических факторов (различной реакционной способности OH-групп, анизотропии связей в твердом состоянии, изменения системы водородных связей в процессе превращения) и обычных проблем гетерогенной реакции (влияние фазового равновесия и транспорта вещества). Дальнейшие исследования в области этерификации целлюлозы будут способствовать не только получению новых и полезных продуктов, но также помогут дать ответ на некоторые нерешенные вопросы химических превращений полимеров в твердом состоянии.

Институт химии
полимеров АН ГДР

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Croon, L. Svensk Papperstidn., 63, 247, 1960.
2. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972.
3. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, N. Y., 1953.
4. A. Koura, B. Lukanooff, B. Philipp, H. Schleicher, Faserforsch. und Textiltechn., 28, 63, 1977.
5. H. Dautzenberg, B. Philipp, A. Schaper, M.-S. Ilvesalo-Pfäßli, Faserforsch. und Textiltechn., 28, 277, 1977.
6. B. Lukanooff, H. Dautzenberg, B. Philipp, H. Schleicher, Faserforsch. und Textiltechn., 28, 449, 1977.
7. B. Philipp, K.-H. Bischoff, F. Loth, Cell. Chem. Technol., in press.
8. H. Schleicher, B. Lukanooff, B. Philipp, Faserforsch. und Textiltechn., 25, 179, 1974.
9. T. Bockmann, E. Haanäs, J. Ugelstad, Tidsskr. Kjemi, Bergveson og Metallurghi, 11, 209, 1964.
10. Пат. США 3088943.
11. Пат. ФГГ 1418238.
12. Пат. ФРГ 1568751.
13. Пат. США 3069409.
14. H. Dautzenberg, B. Philipp, Z. Phys. Chem., in press.
15. B. Philipp, H. Schlacken, H.-J. Stiller, E. W. Unger, Paperi ja Puu, in press.
16. J. Sakurada, Cellulosechemie, 15, 3, 17, 1934.
17. A. Naterova, J. Polcín, Papier a Celuloza, 28, 9, V49-V53, 1973, 29, 7-8, V56-V58, 1974.
18. O. Annon, H. K. Kouette, P. Rys, H. Zollinger, Textilveredlung, 7, 528, 1972.
19. O. Nakao, H. Ohya, N. Migita, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 14, 387, 1958.
20. O. Nakao, S. Yamada, N. Migita, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 14, 395, 1958.
21. B. Philipp, B. Lukanooff, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 236, 1961.

**ON KINETICS AND MECHANISM OF ETHERIFICATION REACTIONS
OF CELLULOSE IN DEPENDENCE OF CELLULOSE
PHYSICAL STRUCTURE AND REACTION MEDIUM**

Philip B., Dautsenberg H., Lukanoff B.

S u m m a r y

Starting from cellulose samples of different lateral order and gross morphology, the course of various etherification reactions, i.e. carboxymethylation, sulfopropylation, methylation and cyanoethylation has been investigated with respects to cellulose physical structure and reaction medium (water — alcohols — aprotic liquids). In strongly alkaline systems rate and yield of etherification are influenced much more by media effects, especially water content of the system than by differences in lateral order of the starting sample. The relevance of various reaction parameters in small and large scale etherification of cellulose on product properties is discussed, and the achievements and limitation of quantitative description of heterogeneous cellulose reactions is surveyed briefly.
