

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1982

УДК 541.64:547.458.82

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЕРВИЧНЫХ
НИЗКОЗАМЕЩЕННЫХ РАСТВОРИМЫХ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*Айходжаев Б. И., Иноярова А. Х., Беренштейн Е. И.*

Получены растворимые низкозамещенные ацетаты целлюлозы прямым ацетилированием целлюлозы в присутствии больших количеств серной кислоты (100–240%) в среде диоксана. Этот метод ацетилирования позволяет получить в одну стадию низкозамещенные ацетаты целлюлозы со степенью замещения 0,92–2,00, растворимые в зависимости от степени замещения в ДМФ, в смеси вода – ДМФ (2 : 1), вода – этиловый спирт (1 : 1). Из растворов были отлиты пленки, прочность и удлинение которых составляли в зависимости от состава ацетата целлюлозы 60,0–80,0 Н/мм² и 9–33%.

Низкозамещенные ацетаты целлюлозы получают обычно путем гидролиза ди- и триацетатов целлюлозы в гомогенных условиях [1–3]. Получение указанных эфиров методом прямой этерификации до настоящего времени не было осуществлено. Нами разработаны условия одностадийного способа получения растворимых низкозамещенных ацетатов целлюлозы в присутствии серной кислоты в среде диоксана [4].

Первичные низкозамещенные ацетаты целлюлозы получали этерификацией целлюлозы ($P=1100$, реакционная способность целлюлозы 15), предварительно активированной ледяной уксусной кислотой, смесью, состоящей из уксусного ангидрида (300–350% от массы целлюлозы) и серной кислоты в количестве 100–240% (от массы целлюлозы) в среде диоксана. Минимально допустимое соотношение диоксан: серная кислота 5:1 [5]. Ацетилирование вели до полного исчезновения волокон целлюлозы в пробе на «чистоту поля». Температуру реакции варьировали в интервале 30–40°. По окончании реакции проводили стабилизацию полученного эфира целлюлозы, а затем высаживали в изопропиловый спирт или ацетон. Высаженный эфир промывали до нейтральной реакции. В результате были получены ацетаты целлюлозы со степенями замещения 0,92 и выше (до 2,0), растворимые в зависимости от состава в смеси вода: этиловый спирт (1:1), ДМФ:вода (1:1; 2:8), а также в ДМСО и в ДМФ. В табл. 1 представлены данные о влиянии условий ацетилирования (температуры, количества серной кислоты, уксусного ангидрида) на продолжительность реакции ацетилирования и состав получаемых первичных низкозамещенных ацетатов целлюлозы (ПНАЦ).

Таблица I

Влияние условий ацетилирования на степень замещения (С3)
первичных низкозамещенных ацетатов целлюлозы *

Коли- чество H_2SO_4 % от мас- сы цел- люлозы	Продолжительность ацетилирования ** и С3 при использовании уксусного ангидрида (% от массы целлюлозы)					
	350		300		250	
	время, мин	С3	время, мин	С3	время, мин	С3
100	30/25	1,90/1,78	40/28	1,72/1,70	46/33	1,64/1,55
120	28/23	1,76/1,65	34/27	1,68/1,63	45/31	1,48/1,46
140	25/22	1,70/1,60	33/25	1,57/1,56	43/30	1,41/1,40
160	24/20	1,50/1,40	30/23	1,39/1,35	42/30	1,28/1,26
190	23/18	1,32/1,26	27/20	1,25/1,23	40/28	1,13/1,15
200	20/17	1,20/1,08	25/20	1,12/1,00	32/25	1,00/0,95
220	20/18	1,12/1,00	—	—	—	—
240	20/18	1,07/0,92	—	—	—	—

* В числителе — ацетилирование при 33–35°, в знаменателе — при 38–40°.
** До чистоты поля.

Как видно из табл. 1, увеличение количества серной кислоты в составе ацетилирующей смеси при прочих равных условиях приводит к образованию ПНАЦ с более низкими степенями замещения. Уменьшение количества уксусного ангидрида в составе ацетилирующей смеси от 350 до 250% (от массы целлюлозы) приводит к образованию (при использо-

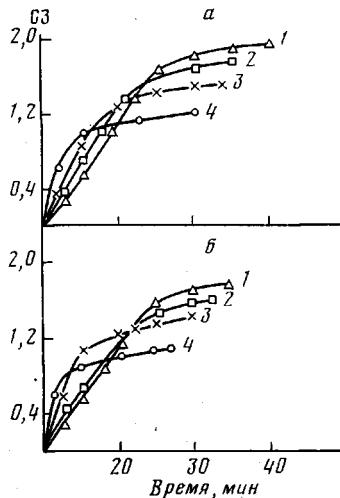


Рис. 1

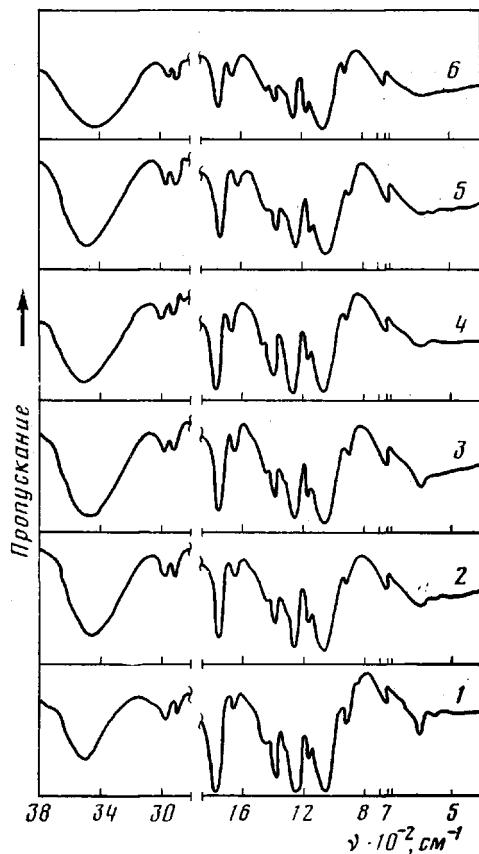


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика ацетилирования целлюлозы в присутствии 100 (1), 140 (2), 160 (3) и 200%-ной (4) серной кислоты при 38–40 (а) и 33–35° (б)

Рис. 2. ИК-спектры ВАЦ (1) и ПНАЦ со степенью замещения 1,78 (2); 1,60 (3); 1,4 (4); 1,3 (5) и 1,08 (6)

Рис. 3. Термомеханические кривые ПНАЦ со степенью замещения 1,78 (1), 1,4 (2) и 1,08 (3)

вании одного и того же количества серной кислоты) ПНАЦ с более низкой степенью замещения, а продолжительность реакции в этом случае увеличивается. Уменьшение температуры реакции приводит наряду с увеличением продолжительности этерификации к получению эфиров целлюлозы с более высокой степенью замещения по уксусной кислоте, что, по-видимому, связано с понижением блокирующей способности диксантоном серной кислоты гидроксильных групп целлюлозы при понижении температуры ацетилирования [6].

Изучение кинетики ацетилирования целлюлозы в присутствии 100, 140, 160 и 200%-ной серной кислоты при различных температурах методом отбора проб представлено на рис. 1. Как показали исследования, чем больше количество серной кислоты в составе этерифицирующей смеси при прочих равных условиях, тем выше начальная скорость ацетилирования.

В приведенных на рис. 2 ИК-спектрах поглощения ПНАЦ различной степени замещения и вторичного ацетата целлюлозы (ВАЦ) СЗ=2,50 наблюдали значительное увеличение интенсивности полосы валентных колебаний гидроксильных групп $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ при уменьшении СЗ ацетата, причем максимум полосы для ПНАЦ смещается к 3450 см^{-1} . Одновременно с уменьшением СЗ ПНАЦ наблюдали уменьшение интенсивности полосы 1740 см^{-1} (валентные колебания групп C=O) и полосы поглощения ацетатных групп при 1240 см^{-1} .

Следует отметить также, что интенсивность полосы 2890 см^{-1} ПНАЦ возрастает с уменьшением степени замещения по уксусной кислоте. Ин-

Таблица 2

Распределение заместителей в первичных низкозамещенных ацетатах целлюлозы различной степени замещения

Количество H_2SO_4 в со-ставе ацети-лирующей смеси, %	Содержание связанной уксусной кислоты, %	СЗ по аце-тильным группам	Содержание трифенилкарбонила в тритили-вом эфире целлюлозы, %	Общее коли-чество ОН-групп	Первичные ОН-группы	
100	47,0	1,83	34,10	1,17	0,53	270
120	45,1	1,76	36,04	1,24	0,56	200
140	44,0	1,68	42,47	1,32	0,66	180
160	40,0	1,50	51,48	1,50	0,80	160
190	31,0	1,05	61,78	1,95	0,96	130
200	30,0	1,00	63,07	2,00	0,98	100
220	27,9	0,92	67,60	2,08	1,00	98

тенсивность этой полосы [7—9] в значительной мере определяется поглощением метиленовых групп и сильно уменьшается при этерификации первичных групп OH элементарного звена. Из данных табл. 2, а также ИК-спектров видно, что с уменьшением количества связанной уксусной кислоты происходит увеличение числа первичных групп OH и соответственно интенсивности полосы 2890 см^{-1} , причем при степени замещения 1,00 интенсивность полосы 2890 см^{-1} наибольшая по сравнению с интенсивностью этой же полосы поглощения для образца, имеющего степень замещения 1,90. Особенно ясно видно увеличение интенсивности полосы поглощения при 2890 см^{-1} при сопоставлении ее с интенсивностью полосы 2950 см^{-1} для ацетатов целлюлозы с различными степенями замещения. Это обусловлено тем, что для спектров ацетатов целлюлозы характерно значительное уменьшение интенсивности поглощения в области 2890 см^{-1} по сравнению с целлюлозой. По характеру увеличения поглощения в области 2890 см^{-1} можно сделать вывод об уменьшении количества ацетильных групп у C_6 .

При уменьшении степени замещения по уксусной кислоте от 1,8 до 1,00 [10] наблюдали значительное понижение интенсивности полосы 605 см^{-1} , на интенсивность которой оказывают влияние колебания ацетильных групп при C_6 .

Поскольку синтез ПНАЦ осуществляли в присутствии значительных количеств серной кислоты, естественным представлялось изучение степени полимеризации полученных эфиров целлюлозы (табл. 2). Путем омыления ПНАЦ и последующим определением медно-аммиачным способом изучена степень полимеризации регенерированной целлюлозы [11].

Как видно из табл. 2, с увеличением количества серной кислоты в составе этерифицирующей смеси, степень полимеризации получаемых ПНАЦ уменьшается. Так, если ацетат целлюлозы, полученный в присутствии 100 %-ной серной кислоты имеет $P=270$, то при использовании 200 %-ной кислоты ПНАЦ имеет $P=100$.

Для определения химического строения ПНАЦ было проведено трилирование по известной методике [12]. В результате исследования показано, что количество свободных первичных гидроксильных групп в ПНАЦ составляет 45—50% от общего количества свободных OH-групп,

причем следует отметить, что при СЗ=1,00 все первичные ОН-группы не ацетилированы. Сравнение распределения свободных ОН-групп в водорастворимом ацетате целлюлозы, полученным путем омыления три- или диацетата целлюлозы и ПНАЦ, показывает, что у водорастворимого ацетата целлюлозы содержание первичных ОН-групп составляет 35% от общего количества гидроксильных групп, т. е. он в отличие от ПНАЦ более химически однороден. Возможно, этим и обусловлено то, что ПНАЦ с СЗ=0,92 растворяется в смеси вода: спирт (1:1), в то время как ацетат

Таблица 3

Физико-механические свойства пленок из первичных низкозамещенных ацетатов целлюлозы

СЗ эфир	<i>P</i>	Чуд, 0,25%-ного раствора ПНАЦ в ДМФ	Прочность, Н/мм ²	Удлинение, %
2,25 *	240	0,46	57,80	13,0
1,83	270	0,61	83,0	33,7
1,75	200	0,46	65,0	15,1
1,65	180	0,33	70,0	17,2
1,55	160	0,30	65,0	18,0
1,05	130	0,28	65,0	21,1
1,00	100	0,24	76,0	9,4

* Пленка из вторичного ацетата целлюлозы.

целлюлозы, полученный омылением триацетата целлюлозы с такой же степенью замещения, растворяется в воде [13].

Представляет интерес исследование физико-механических свойств пленок ПНАЦ (табл. 3), полученных в присутствии различных количеств серной кислоты. Как видно из таблицы, пленки, отлитые из растворов ПНАЦ, имеют прочность на разрыв 60,0–80,0 Н/мм², удлинение 17–30%, т. е. при довольно низкой степени полимеризации они имеют высокую прочность и удлинение.

Как видно из термомеханических кривых (рис. 3), область перехода ПНАЦ из стеклообразного состояния в высокоэластическое выражена нечетко и лежит приблизительно в пределах 140–160°. Для всех ПНАЦ наблюдали прогрессирующую с ростом температуры до 100° усадку, что связано, по-видимому, с испарением воды и происходящей при этом усадкой пленки.

Таким образом, впервые получены прямым ацетилированием растворимые ацетаты целлюлозы с СЗ=0,92–1,90. Изучено химическое строение полученных ацетатов целлюлозы и физико-механические свойства пленок на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Malm C. J., Glegg R. E., Salzer I. T., Ingerick D. E., Taughe L. J. Industr. Engng Chem., 1966, v. 58, № 1, p. 81.
2. Malm C. J., Taughe L. J., Laird B. C., Smith C. D. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 16, p. 4105.
3. Galbraith L. S., Rogovin Z. A., Halil Ibragim I. M., Vasiliev B. V., Zhbankov R. G., Zhegalova R. G., Ilieva N. I., Kulakov B. A., Meerson S. I. Cellul. Chem. and Techn., 1973, № 7, p. 535.
4. Иноятова А. Х., Кайбушева Р. Х., Беренштейн Е. И., Айходжаев Б. И. А. с. 735596 (СССР).—Опубл. в Б.И., 1980, № 19.
5. Ахтарходжаева С. С., Елисеева Л. М., Беренштейн Е. И., Айходжаев Б. И. Ацетилирование целлюлозы в присутствии добавки диоксана. ТИТЛ, 1971; II Республикаанская конференция по текстильной химии. Ташкент: ТИТЛ, 1971, с. 37.
6. Беренштейн Е. И., Иноятова А. Х., Кайбушева Р. Х., Айходжаев Б. И. О механизме получения первичных неполнозамещенных ацетатов целлюлозы. X Ташкентские Каргинские чтения, Ташкент: Фан, 1980, с. 24.
7. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1964, с. 115.
8. Жбанков Р. Г., Зуева Р. В., Козлов П. В., Савельева Л. В. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 8, с. 1270.

9. Skokova I. F., Komar V. P., Khomjakov K. P., Virnik A. D., Zhabankov R. G., Rogovin Z. A. Cellul. Chem. and Techn., 1971, № 6, p. 567.
10. Комар В. П., Жбанков Р. Г., Димитров Д. Г., Гальбрайх Л. С., Роговин З. А. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 1, с. 77.
11. Пакшвер А. Б., Конкин А. А. Контроль производства химических волокон. Москва: Химия, 1967, с. 238.
12. Hearon B. W., Gordon D., Hiatt D., Fordyce C. R. J. Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, № 5, p. 829.
13. Rakhamberdjev G., Petropavlovsky G. A., Usmanov H. U. Cellul. Chem. and Techn., 1978, № 12, p. 153.

Научно-исследовательский
институт химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
2.II.1981

**PREPARATION AND STUDY OF PROPERTIES OF PRIMARY
LOW-SUBSTITUTED SOLUBLE CELLULOSE ACETATES**

Aikhodzhaev B. I., Inoyatova A. Kh., Berenshtein Ye. I.

S u m m a r y

The soluble low-substituted cellulose acetates have been prepared by direct acetylation of cellulose in the presence of large amounts of sulfuric acid (100-240%) in dioxane medium. This method permits to obtain by one stage the cellulose acetates with the degree of substitution being equal to 0.92-2.00% and being soluble depending on the degree of substitution in DMFA, water:DMFA (2:1) and water:ethanol (1:1) mixtures. From solutions the films were cast having the strength and elongation depending on the composition of the product and being equal to 60.0-80.0 N/mm² and 9-33% respectively.