

© 1990 г. Т. А. Акопова, Г. А. Вихорева, С. З. Роговина,
В. А. Жорин, Л. С. Гальбрайх, Н. С. Ениколопян

ОБРАЗОВАНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СМЕСИ ТВЕРДЫХ КОМПОНЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Показано, что при пластическом течении, осуществляемом на аппаратуре типа наковален Бриджмена при взаимодействии целлюлозы с монохлоруксусной кислотой и твердой щелочью, происходит образование карбоксиметилцеллюлозы.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) образуется при действии на целлюлозу монохлоруксусной кислоты в присутствии едкого натра в водной или водно-органической среде. При этом одновременно протекает побочная реакция омыления монохлоруксусной кислоты, снижающая эффективность ее использования на ~50% [1]. Интенсивность протекания этой реакции зависит от ряда факторов, в том числе от состава дисперсионной среды [1, 2].

Изменение соотношения между обеими реакциями принципиально может быть осуществлено путем исключения из реакционной среды воды или другой дисперсионной среды. Эта задача может быть решена при проведении процесса в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций, осуществляемых на аппаратуре типа наковален Бриджмена. Процессы изменения структуры и свойств целлюлозы при таком воздействии, а также реакции получения некоторых производных целлюлозы в этих условиях рассмотрены в работах [3–6].

Поскольку все три компонента реакционной смеси при получении КМЦ являются твердыми веществами, твердофазный синтез КМЦ, осуществляемый в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций, принципиально должен обеспечить существенное изменение соотношения между основной и побочной реакциями в пользу первой.

Карбоксиметилирование целлюлозы проводили на двух образцах: хлопковой ($M=1,62 \cdot 10^6$) и порошковой ($M=8,4 \cdot 10^4$, фирма «Арбоцель», ФРГ). Целлюлозу предварительно смешивали с монохлоруксусной кислотой и твердым едким натром в различных соотношениях и обрабатывали на наковальнях Бриджмена при давлении 10 кбар при комнатной температуре. Полученную реакционную смесь растворяли в воде и отделяли растворимую КМЦ от нерастворимого осадка центрифугированием. Растворы полимера очищали от низкомолекулярных примесей (гликолята и хлорида натрия) на ультрафильтрационной системе фирмы «Amicon» через мембранны, позволяющую удерживать макромолекулы с $M > 2 \cdot 10^3$. КМЦ выделяли лиофильным высушиванием очищенного раствора.

Степень замещения (СЗ) по карбоксиметильным группам измеряли по методу [7], основанному на переводе солевой формы ($\text{Na}-\text{КМЦ}$) в кислую ($\text{H}-\text{КМЦ}$) обработкой полимера 0,02 н. раствором HCl в изопропаноле, количественном отделении осадка от раствора и последующем титrimетрическом определении степени замещения.

ММ полученных образцов КМЦ определяли вискозиметрически в 0,2 м. растворе NaCl ($\mu=0,2$) с расчетом по уравнению, приведенному в работе [8]

$$[\eta] = 4,3 \cdot 10^{-4} M_w^{0,74}$$

Структуру полученного продукта исследовали методом ИК-фурье-спектроскопии (спектрометр FTS'-15C, «Digilab»). Спектры регистрировали при разрешении 4 см^{-1} . С целью улучшения соотношения сигнал:шум использовали 400-кратное сканирование. Образцы для записи спектров готовили в виде таблеток полимера с KBr ¹.

¹ Авторы выражают благодарность Л. В. Владимирову за снятие и интерпретацию ИК-спектров.

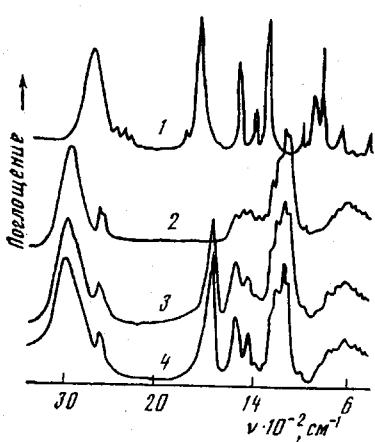


Рис. 1

Рис. 1. ИК-фурье-спектры (4000–400 см⁻¹) монохлоруксусной кислоты (1), порошковой целлюлозы (2) и образцов КМЦ, полученных при пластическом течении (3) и в промышленных условиях (4)

Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ растворов КМЦ от I (1) и $1/\sqrt{I}$ (2)

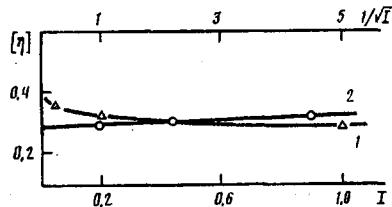


Рис. 2

В предварительных опытах порошковую целлюлозу, монохлоруксусную кислоту и щелочь брали в соотношениях 1 : 1 : 2,1 (опыт 1), 1 : 0,5 : 1,05 (опыт 2), 1 : 1,5 : 3,15 (опыт 3), 1 : 1 : 1,05 (опыт 4) и 1 : 1 : 0 (опыт 5).

Поскольку КМЦ даже с невысокой степенью замещения (0,25–0,50) полностью растворяется в воде [1], сам факт растворимости образца является подтверждением образования КМЦ. Практически полностью растворимый продукт был получен в опытах 1 и 3. В опыте 2 продукт был частично растворим, а в опытах 4 и 5 – полностью нерастворим. Нерастворимый осадок представляет собой непрореагировавшую целлюлозу и низкозамещенную КМЦ. Таким образом, в условиях пластического течения при давлении 10 кбар в отсутствие щелочи, а также при ее недостатке, как и при карбоксиметилировании в водной и водно-органической средах практически не происходит образования КМЦ.

При использовании в качестве алкилирующего реагента натриевой соли монохлоруксусной кислоты, взятой в эквимольном соотношении с целлюлозой, образуется КМЦ с растворимостью менее 50 %.

Как видно из таблицы, выход КМЦ возрастает с увеличением начального содержания монохлоруксусной кислоты и щелочи в смеси. Симбатно изменяется степень замещения, достигающая значения 0,94. Степень полезного использования монохлоруксусной кислоты при данном способе получения КМЦ составляет 60–70 % и снижается с ростом содержания монохлоруксусной кислоты в исходной смеси.

Закономерно, что порошковая целлюлоза обладает повышенной реакционной способностью по сравнению с хлопковой и получаемая из нее КМЦ имеет более высокие значения степени замещения и растворимости. Кроме того, процесс характеризуется повышенной степенью полезного использования алкилирующего реагента.

Интересно отметить, что молекулярная масса КМЦ, полученной из порошковой целлюлозы, выше, чем молекулярная масса КМЦ из хлопковой, хотя начальная молекулярная масса последней в 2 раза выше первой. КМЦ максимальной ММ образуется при соотношении реагентов 1 : 1 : 2,1. Дальнейшее увеличение содержания монохлоруксусной кислоты и щелочи в исходной смеси приводит к некоторому падению ММ. При этом все препараты КМЦ, полученные твердофазным карбоксиметилированием в условиях пластического течения, имеют значительно более низкую ММ, чем КМЦ, полученная в условиях промышленного синтеза, что связано с интенсивным протеканием деструкционных процессов.

Как видно из рис. 1, спектры КМЦ, полученной в условиях пластического течения, и промышленной КМЦ практически совпадают, что свидетельствует об идентичности химической структуры этих полимеров.

Как известно, вязкость растворов полиэлектролитов зависит от величины ионной силы раствора. Влияние ионной силы на вязкость КМЦ изучена, в частности, в работе [9]. В этой работе были рассчитаны также па-

Характеристика образцов КМЦ, полученных в условиях пластического течения при давлении 10 кбар

Образец, №	Мольное соотношение реагентов	Выход КМЦ, г/г	Растворимость, %	Степень замещения	$[\eta]$, дл/г	$M_w \cdot 10^{-3}$
Порошковая целлюлоза						
1	1 : 0,5 : 1,05	0,99	77	0,39	0,47	13
2	1 : 1 : 2,1	1,27	93	0,74	0,81	27
3	1 : 1,5 : 3,15	1,21	91	0,94	0,68	21
Хлопковая целлюлоза						
4	1 : 0,5 : 1,05	0,84	71	0,35	0,26	5,7
5	1 : 1 : 2,1	1,13	76	0,51	0,38	10
6	1 : 1,5 : 3,15	1,35	97	0,88	0,32	7

раметры жесткости B для ряда полиэлектролитов, в том числе и для КМЦ.

С целью сопоставления поведения промышленных образцов КМЦ и КМЦ, полученной в условиях пластического течения, была исследована зависимость вязкости растворов КМЦ со степенью замещения 0,88 от ионной силы раствора (рис. 2). Параметр B рассчитывали согласно формуле

$$B = S / ([\eta]_{0,1})^{1/3},$$

где S — тангенс угла наклона прямой, в координатах $[\eta] - 1/\sqrt{I}$. Вычисленное таким образом значение B равно 0,049, что сопоставимо со значениями B для КМЦ, приведенными в работе [9]. Данный факт указывает на идентичность химического строения КМЦ, полученной в условиях пластического течения, и промышленных образцов КМЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роговин З. А. // Химия целлюлозы. М., 1972. С. 403.
2. Dantzenberg H., Philipp B. // Z. phys. Chem. 1979. В. 260. № 2. S. 289.
3. Белуга Я. М., Жорин В. А., Иванов В. В., Эпштейн Я. В., Быков В. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 5. С. 1137.
4. Белуга Я. М., Жорин В. А., Иванов В. В., Быков В. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 135.
5. Роговина С. З., Сахоненко Л. С., Жорин В. А., Трунова М. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. В. 1989. Т. 31. № 2. С. 127.
6. Роговина С. З., Жорин В. А., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1255.
7. ОСТ 6-05-336-80.
8. Brown N., Henley D. // Makromolek. Chem. 1964. В. 79. S. 68.
9. Smidsrod O., Haug A. // Biopolymers. 1971. V. 10. P. 1213.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.05.89

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина