

НОВЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

З. А. РОГОВИН

(Поступило 15 окт. 1960 г.)

Несмотря на стремительное развитие в последние годы производства разнообразных синтетических полимеров, целлюлоза и продукты ее химической переработки сохраняют свое значение для различных областей применения, как один из важнейших полимерных материалов. Целлюлоза является единственным из всех широко используемых полимерных материалов, ресурсы которых не только не уменьшаются, но ежегодно возобновляются в практически неограниченных количествах.

Несколько упрощая, можно следующим образом сформулировать основные преимущества и недостатки целлюлозных волокон, как природных так и искусственных, по сравнению с синтетическими волокнами.

Преимущества целлюлозных волокон:

1. Высокая гигроскопичность и поэтому лучшая окрашиваемость и высокие гигиенические свойства получаемых изделий.
2. Более высокая термоустойчивость (меньшее снижение прочности при повышенных температурах) и термостойкость (более высокая температура, при которой начинается деформация или потеря формы изделий).
3. Высокие механические свойства.

Недостатки целлюлозных волокон:

1. Низкая устойчивость к действию химических реагентов.
2. Низкая устойчивость к действию микроорганизмов и плесени.
3. Горючесть.:
4. Недостаточно высокая светостойкость.
5. Недостаточно высокая эластичность, поэтому невысокая устойчивость к сохранению формы изделий и повышенная сминаемость.

Эти недостатки могут быть в значительной степени устранены путем специальных обработок и модификации свойств целлюлозы и ее производных.

В результате синтеза новых производных целлюлозы и введения новых функциональных групп в макромолекулу целлюлозы могут быть созданы целлюлозные материалы, обладающие комплексом технически ценных свойств, которых нет у природных и искусственных целлюлозных волокон.

Соответственно значительно расширяется область использования этих материалов и повышается их конкурентоспособность с синтетическими полимерами. В настоящее время становится реальной возможность получения хлопчатобумажных тканей, обладающих высокими ионообменными свойствами как катионообменными, так и анионообменными; тканей, обладающих бактерицидными свойствами, целлюлозных волокон и пленок, содержащих новые функциональные группы amino- или карбоксильные. Получение таких модифицированных препаратов создает принципиальную возможность значительного упрощения ряда технологических процессов, например, адгезии вискозного корда к каучуку и технологического процесса получения киноплёнки.

В результате исследовательских работ, проведенных в последние годы в ряде стран, разработаны и получили практическое осуществление методы создания целлюлозных материалов устойчивых к гниению и к действию микроорганизмов, несминаемых, гидрофобных и негорючих тканей, а также методы производства химических окрашенных тканей (например, путем использования проционовых красителей).¹

Однако достигнутые результаты далеко не исчерпывают возможности модификации целлюлозы и создания материалов, обладающих принципиально новыми свойствами.

В настоящее время можно, по нашему мнению, установить три основные направления дальнейших исследований в области модификации свойств целлюлозы и ее производных.

Эти направления следующие:

- 1) Синтез новых производных целлюлозы.
- 2) Введение новых функциональных групп в макромолекулу целлюлозы и осуществление дополнительных химических превращений, используя наличие этих групп.
- 3) Использование методов современной синтетической химии полимеров, в частности, синтез блок- и привитых сополимеров целлюлозы.

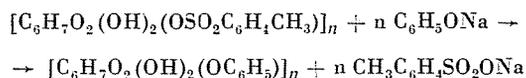
Ниже излагаются основные результаты, полученные нами при модификации целлюлозы по указанным направлениям.

Синтез новых производных целлюлозы, в частности, новых типов простых и сложных эфиров целлюлозы

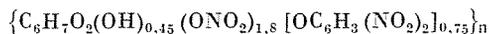
Из новых типов эфиров целлюлозы, синтезированных в нашей лаборатории, значительный интерес могут представлять фениловые эфиры целлюлозы, эфиры целлюлозы с аминокислотами (алифатическими и ароматическими), с хлоралкановыми кислотами, с фосфоросодержащими кислотами, а также с другими соединениями, обеспечивающими возможность введения различных функциональных групп в макромолекулу целлюлозы.

Фениловые эфиры целлюлозы. Этот класс эфиров целлюлозы представляет интерес с различных точек зрения. Наличие бензольного ядра в молекуле эфира целлюлозы позволяет осуществить ряд последующих превращений и получить новые производные целлюлозы.

Синтез фениловых эфиров целлюлозы был осуществлен нами действием фенолята натрия при повышенной температуре (110—120°) на раствор тозилowego эфира целлюлозы в феноле (по следующей схеме)



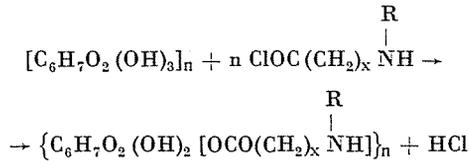
В указанных условиях обработки получался фениловый эфир целлюлозы с $\gamma=75-80$. При алкилировании в других условиях удалось получить фениловый эфир целлюлозы более высокой степени замещения с $\gamma=190-260$. Фениловый эфир целлюлозы может быть подвергнут разнообразным последующим превращениям. Так, например, путем нитрации фенилового эфира целлюлозы с $\gamma=75$ был синтезирован² смешанный азотнокислый динитрофениловый эфир целлюлозы следующего состава:



В молекуле этого эфира целлюлозы содержатся как нитратные, так и нитрогруппы.

Эфиры целлюлозы с аминокислотами. Синтез этого нового класса эфиров целлюлозы представляет интерес как в отношении моделирования строения сложных биологических структур (эфир целлюлозы с алифатическими аминокислотами), так и введения в молекулу целлюлозы новых реакционноспособных функциональных групп. С этой точки зрения необходимо было осуществить синтез эфиров целлюлозы как с алифатическими, так и с ароматическими аминокислотами и, соответственно, ввести в молекулу эфира целлюлозы как алифатическую, так и ароматическую аминогруппу. Осуществление этого синтеза по обычной схеме действием на целлюлозу ангидридов или хлорангидридов соответствующих кислот затрудняется тем обстоятельством, что бифункциональная молекула этерифицирующего реагента (хлорангидрид аминокислоты) содержит две реакционноспособные группы. Поэтому наряду с процессом этерификации целлюлозы может протекать побочный процесс поликонденсации аминокислоты. Для устранения возможности протекания этой побочной реакции при синтезе эфиров целлюлозы с алифатическими аминокислотами нами были использованы два метода:

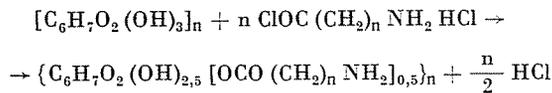
а) Синтез эфиров целлюлозы с N-ацилзамещенными аминокислотами³ (по следующей схеме)



где R-фталильная или бензоильная группа. По этой схеме синтезированы эфиры целлюлозы с N-замещенными $\alpha, \beta, \epsilon, \omega$ аминокислотами с значениями $\varphi = 100-150$.

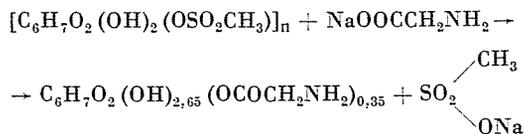
Однако это направление было нами в дальнейшем оставлено, так как не удалось осуществить последующее отщепление N-заместителей (фталильная или бензоильная группа) в полученном эфире целлюлозы без одновременного частичного омыления эфирных групп.

В дальнейших исследованиях синтез эфиров целлюлозы с алифатическими аминокислотами осуществлялся нами по другой схеме путем взаимодействия инклюдированной целлюлозы с хлорангидридом хлоргидрата аминокислоты⁴. Применение хлоргидрата аминокислот вместо свободной аминокислоты устраняет возможность реакции поликонденсации. Эта реакция осуществляется обработкой инклюдированной целлюлозы раствором хлорангидрида хлоргидрата аминокислоты в диметилформамиде (по следующей схеме):



Таким путем были синтезированы эфиры целлюлозы с аминокaproновой и аминокантовой кислотами. Однако эфиры целлюлозы с α -аминокислотами по этой схеме не удалось получить.

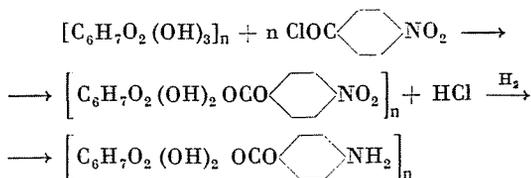
Эфиры целлюлозы с α -аминокислотами были синтезированы нами⁵, используя реакцию нуклеофильного замещения при взаимодействии мезиловых эфиров целлюлозы с раствором натриевой соли аминокусусной кислоты (по схеме):



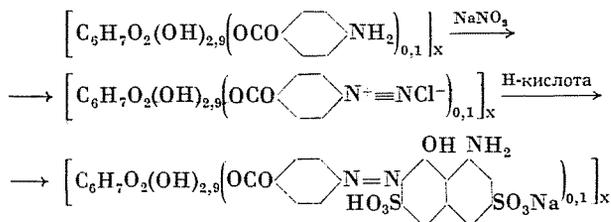
Наличие в молекуле эфира целлюлозы свободной первичной аминогруппы дает возможность осуществить: а) окрашивание целлюлозы кислотными красителями; б) получение химически окрашенного волокна путем взаимодействия с цибапроновыми красителями, применяемыми обычно для крашения шерсти; в) получить препараты модифицированной целлюлозы,

обладающей ионообменными свойствами; г) осуществить ряд дальнейших превращений этих эфиров целлюлозы.

Синтез эфиров целлюлозы с ароматическими аминокислотами осуществляется взаимодействием целлюлозы с раствором хлорангидрида п-нитробензойной кислоты в присутствии акцептора HCl и последующего восстановления нитрогруппы в полученном эфире целлюлозы (по схеме⁶):

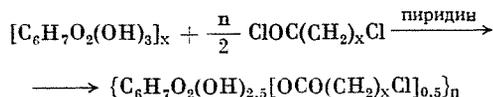


Наличие в молекуле целлюлозы ароматической аминогруппы дает возможность путем последующего диазотирования разработать новый метод получения химически окрашенного волокна (исходя из эфиров целлюлозы низкой степени этерификации)⁷. Ниже приводится один из вариантов получения химически окрашенного волокна (по этой схеме)



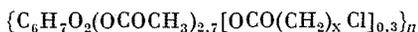
Эфиры целлюлозы с хлоралкановыми кислотами. Синтез эфиров целлюлозы с хлоралкановыми кислотами представляет интерес по следующим причинам. В последние годы в Советском Союзе разработаны методы синтеза разнообразных мономеров и других органических соединений путем использования тетрахлоралканов, образующихся по реакции теломеризации в результате взаимодействия этилена и CCl_4 ⁸. При омылении тетрахлоралканов серной кислотой образуются хлоркарбоновые кислоты $Cl(CH_2)_nCOOH$, которые при дальнейшей обработке аммиаком переходят в аминокислоты, используемые для синтеза новых типов полиамидов и синтетических волокон.

Синтез этого класса эфиров целлюлозы осуществлялся взаимодействием инклюдированной целлюлозы с хлорангидридом хлоралкановой кислоты в присутствии акцептора HCl (по схеме)⁹



В качестве этерифицирующего реагента использовались хлорангидриды хлорвалерьяновой, хлорэнантовой и хлорпеларгоновой кислот.

Были синтезированы также смешанные эфиры целлюлозы с уксусной и хлоралкановыми кислотами следующего состава:



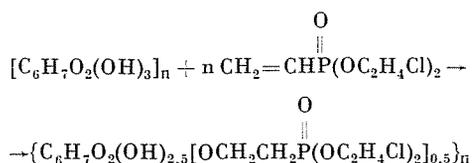
Эти эфиры целлюлозы были получены различными методами а) этерификацией целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии хлоралкановых кислот, б) последующей этерификацией частично омыленной ацетилцеллюлозы хлорангидридом хлоралкановой кислоты.

Эти смешанные эфиры целлюлозы могут представить существенный интерес для получения пленок и пластмасс без применения пластификатора (так называемый процесс внутренней пластификации).

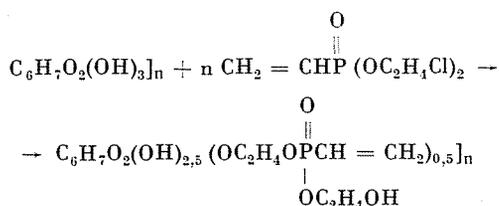
Эфиры целлюлозы с фосфоросодержащими кислотами. В последние годы в США были разработаны методы синтеза фосфорокислых эфиров целлюлозы путем взаимодействия целлюлозы с PCl_3 или с хлорметилфосфиновой кислотами. Эти эфиры целлюлозы при содержании 1,5–2% фосфора ($\gamma=5-10$) обладают негорючестью, а некоторые типы фосфорнокислых эфиров целлюлозы — специфически ценными ионообменными свойствами. Поэтому дальнейшие исследования в области синтеза новых типов эфиров целлюлозы с фосфоросодержащими кислотами представляет значительный интерес.

Нами были синтезированы следующие новые типы эфиров целлюлозы с фосфоросодержащими кислотами:

а) эфир целлюлозы с хлорэтиловым эфиром винилфосфиновой кислоты путем взаимодействия инклюдированной целлюлозы с дихлорэтиловым эфиром винилфосфиновой кислоты¹⁰. Эта реакция может, по видимому, протекать по двум схемам

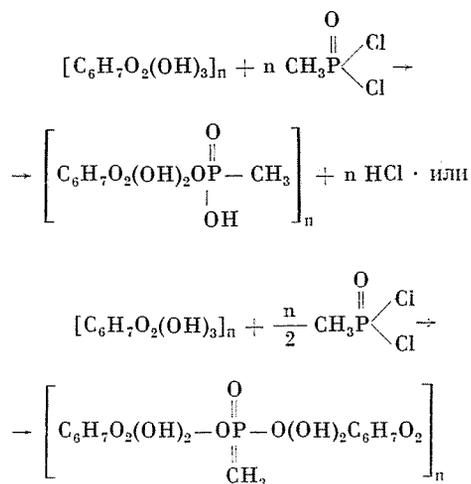


По аналогичной схеме осуществляется взаимодействие винилфосфиновой кислоты с аминами¹¹. Однако взаимодействие указанного эфира с целлюлозой может происходить и по другой схеме:



Выяснение механизма этой реакции проводится в настоящее время в нашей лаборатории;

б) эфир целлюлозы с метилфосфиновой кислотой, получаемый взаимодействием инклюдированной целлюлозы с дихлорангидридом метилфосфиновой кислоты в присутствии акцептора HCl. Эта реакция протекает по схеме¹³



Этот тип эфиров целлюлозы с фосфоросодержащими кислотами может представлять значительный интерес.

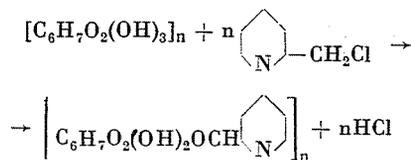
Синтез некоторых других новых типов производных целлюлозы

Возможность широкого использования целлюлозных, в частности, хлопчатобумажных тканей в качестве ионообменных материалов в значительной степени связано с введением в макромолекулу целлюлозы различных группировок, содержащих третичный атом азота (с последующим образованием четвертичных аммониевых оснований) при получении тканей, обладающих катиообменными свойствами. Для введения в молекулу целлюлозы третичного атома азота наиболее целесообразно получить различные производные целлюлозы с пиридином.

Для синтеза этого нового типа производных целлюлозы могут быть использованы различные методы.

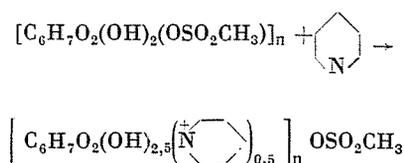
Синтез производных целлюлозы, содержащих пиридиновое кольцо, был осуществлен в нашей лаборатории по следующим схемам:

а) Синтез эфира целлюлозы с α -пиридинкарбинолом путем взаимодействия инклюдированной целлюлозы с ω -хлорпиколином в присутствии акцептора HCl по схеме¹²

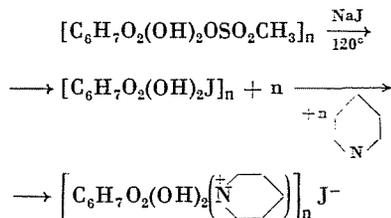


Наличие в этом эфире целлюлозы третичного атома азота обеспечивает возможность последующего образования высокомолекулярных четвертичных аммониевых оснований при взаимодействии с диметилсульфатом или различными галоидными алкилами

б) Реакция нуклеофильного замещения при взаимодействии мезилового эфира целлюлозы с пиридином по схеме¹³

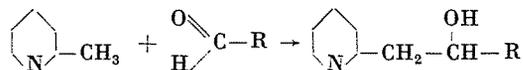


в) Более высокая степень замещения мезильных групп на пиридин в мезиловом эфире целлюлозы может быть достигнута при осуществлении этой реакции в две стадии-получение в качестве промежуточного продукта иод-целлюлозы (при взаимодействии мезилового эфира целлюлозы с раствором NaJ в циклогексаноне) и последующее взаимодействие иодосодержащих производных целлюлозы с пиридином по схеме¹³

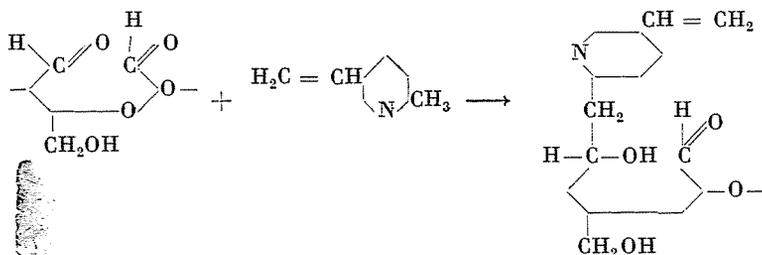


По этой же схеме может быть осуществлен синтез привитого сополимера целлюлозы с полиметилвинилпиридина (см ниже).

г) Образование химического соединения модифицированной целлюлозы и α пиколина может быть осуществлено и при непосредственном взаимодействии с пиридином модифицированной целлюлозы, содержащей альдегидную группу, так называемую диальдегидцеллюлозы. Известно, что α метилпиридин легко реагирует с органическими соединениями, содержащими альдегидную группу по схеме



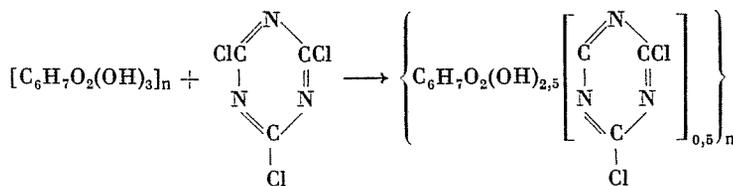
Используя эту реакцию, нами был осуществлен синтез производного диальдегидцеллюлозы и метилвинилпиридина. Эта реакция протекает по схеме



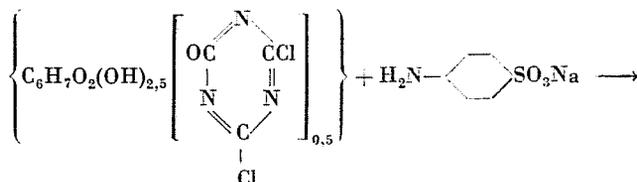
Большой интерес представляет сопоставление всех этих методов введения пиридина в молекулу целлюлозы и выбор наиболее рационального, обеспечивающего осуществление этой реакции в более простых условиях при минимальной деструкции целлюлозы. Это исследование проводится в настоящее время в нашей лаборатории.

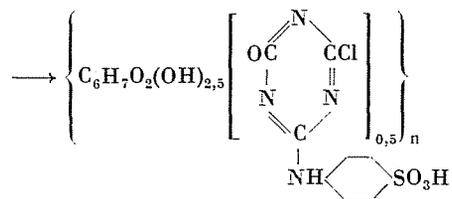
Введение ароматической сульфогруппы в молекулу целлюлозы с целью получения производных целлюлозы, обладающих катионообменными свойствами, осуществлялось нами двумя методами¹³.

а) Синтез имида цианурцеллюлозы с сульфаниловой кислотой по следующей схеме: вначале получается цианурцеллюлоза путем взаимодействия инклюдированной целлюлозы с цианурхлоридом по методу, разработанному Гамалайненом¹⁴

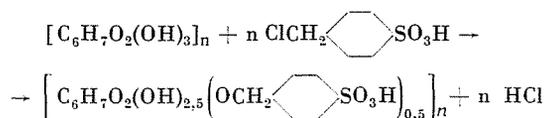


При взаимодействии цианурцеллюлозы с сульфаниловой кислотой или другими сульфокислотами аналогичного строения получается по приведенной ниже схеме соответствующий имид цианурцеллюлозы.





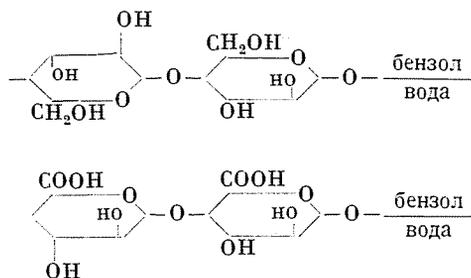
б) Синтез простого эфира целлюлозы, содержащего сульфогруппу путем взаимодействия целлюлозы с *n*-хлорметилбензолсульфокислотой по схеме



Новый метод этерификации целлюлозы на поверхности раздела фаз

Как известно, в последние годы в США разработан очень интересный и оригинальный метод синтеза гетероцепных полимеров на поверхности раздела фаз, используя реакцию Шотен-Баумана.

Принципиально этот метод может быть использован и для синтеза разнообразных эфиров целлюлозы путем взаимодействия растворов хлорангидридов органических кислот в бензоле или другом неполярном растворителе и лабильного производного целлюлозы, растворимого в воде (в частности, ксантогенат целлюлозы). Используя этот принцип, нами был синтезирован эфир целлюлозы с *n*-нитробензойной кислотой и хлоралкановыми кислотами¹⁵. Также как и при проведении реакции поликонденсации на поверхности раздела фаз синтез соответствующих эфиров целлюлозы осуществляется в течение 5-10 минут при нормальной температуре или даже при 0°. При осуществлении этой реакции нами был установлен ряд закономерностей, представляющих существенный интерес для определения структуры различных полисахаридов. Эти закономерности заключаются в следующем: Максимальное значение γ в эфирах целлюлозы, полученных по разработанному нами методу, составляло 150. Никакие изменения условий проведения реакции (время, температура, характер, среды, интенсивность перемешивания, количество этерифицирующего реагента) не привели к повышению значения γ . Обработка полиманнуроной кислоты (альгиновая кислота) в этих же условиях не приводила к получению эфиров альгиновой кислоты. Этот, на первый взгляд неожиданный, факт становится понятным, если учесть структуру этих полисахаридов и, в частности, расположения в них реакционно способных OH групп.



Как видно из приведенных общепринятых схем строения этих полисахаридов при проведении реакции этерификации на поверхности раздела бензол-вода в молекуле целлюлозы 50% от общего количества OH групп находятся на поверхности соприкосновения с бензолом. Следовательно только 50% общего числа OH групп молекул целлюлозы могут принимать участие в реакции этерификации на поверхности раздела фаз. Поэтому максимальное значение γ для эфиров целлюлозы, полученных этим методом, может составлять 150. Следовательно, таким путем впервые удалось синтезировать из стереорегулярного полимера, каким является целлюлоза, стереорегулярные частично замещенные эфиры целлюлозы, в которых осуществлено стро-го фиксированное положение в элементарном звене макромолекулы.

Невозможность получения соответствующих эфиров альгиновой кислоты на границе раздела фаз объясняется тем, что OH группы в макромолекуле этого полисахарида расположены в водной фазе и поэтому взаимодействие на поверхности раздела фаз с этерифицирующими реагентами не может быть осуществлено. При этерификации альгиновой кислоты теми же этерифицирующими реагентами в обычных условиях (а не на границе раздела фаз) образуются, как и можно было ожидать, соответствующие эфиры альгиновой кислоты.

Введение функциональных групп в макромолекулу целлюлозы

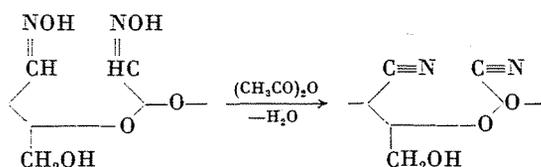
Одной из характерных особенностей химического строения целлюлозы является наличие в макромолекуле целлюлозы только одного типа функциональных групп. Это значительно ограничивает возможность получения разнообразных производных целлюлозы и соответственно модификации ее свойств. Поэтому одним из интересных перспективных направлений в разработке проблемы модификации свойств целлюлозы и других полисахаридов является введение в макромолекулу целлюлозы новых типов функциональных реакционноспособных групп. Из таких групп наибольший интерес представляют карбонильные, в частности, альдегидные группы, карбоксильные, аминогруппы, нитрильные и амидные группы. При наличии в макромолеку-

ле модифицированной целлюлозы указанных групп возможность химических превращений целлюлозы и синтеза новых производных целлюлозы резко расширяется.

Химические превращения модифицированной целлюлозы, содержащей альдегидные группы. Единственным, известным до настоящего времени методом получения таких соединений является действие на целлюлозу периодата натрия или тетраацетата свинца с образованием так называемой диальдегидцеллюлозы. Это соединение можно только условно отнести к производным целлюлозы, так как в звеньях макромолекулы, содержащих альдегидные группы, происходит разрыв пиранового цикла. Наличие альдегидной группы в макромолекуле целлюлозы дает возможность осуществить следующие превращения:

а) Синтез диоксимов целлюлозы путем взаимодействия диальдегидцеллюлозы с гидроксилмином¹⁶. Как показали проведенные опыты, диоксими целлюлозы мало устойчивы к действию различных реагентов, в частности кислот, и поэтому не представляют значительного интереса. Однако диоксими могут быть использованы в качестве промежуточного продукта для синтеза динитрилов целлюлозы.

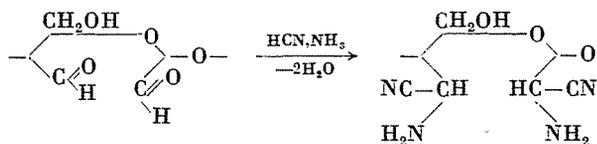
б) Синтез динитрилов целлюлозы путем дегидратации диоксимов целлюлозы может быть осуществлен по следующей схеме¹⁷.



В качестве дегидратирующего реагента использовался уксусный ангидрид в присутствии уксуснокислого натрия. Были получены динитрилы целлюлозы с $\gamma=25$.

в) Синтез производных целлюлозы, содержащих пиридиновое кольцо и винильную группу, используя реакцию взаимодействия альдегидной группы в молекуле целлюлозы с метильной группой в молекуле метилвинилпиридина. Об использовании этой реакции указано выше.

г) Синтез α -аминонитрилов целлюлозы путем взаимодействия диальдегидцеллюлозы с KCN и NH₃ при одновременной дегидратации диальдегидцеллюлозы. (Эта реакция протекает по следующей схеме)



Синтез этого производного целлюлозы, содержащего две функциональные реакционноспособные группы, представляет значительный интерес. Пока нам удалось синтезировать аминонитрилы целлюлозы сравнительно низкой степенью замещения ($\gamma=10-15$), так как наряду с аминонитрилами целлюлозы образуются и лабильные, легко распадающиеся оксинитрилы целлюлозы.

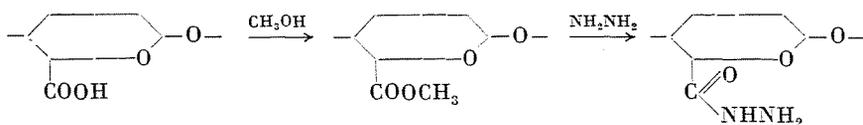
Необходимо, однако, отметить, что использование диальдегидцеллюлозы, как исходного продукта для синтеза различных производных целлюлозы, затрудняется низкой устойчивостью диальдегидцеллюлозы к действию повышенных температур и лабильных кислот и щелочей. Так как все описанные выше превращения диальдегидцеллюлозы протекают не количественно и в получаемых производных целлюлозы содержится некоторое количество диальдегидных группировок, то для повышения устойчивости этих производных к указанным воздействиям необходимо удалить диальдегидные группировки. Это требование может быть выполнено путем восстановления в мягких условиях (например, действием раствора боргидрида натрия) или образования ацеталей при действии диазометана.

Химические превращения модифицированной целлюлозы, содержащей карбоксильные группы. Как известно, путем избирательного окисления целлюлозы могут быть получены препараты модифицированной целлюлозы, содержащие I COOH группу в элементарном звене (монокарбоксилцеллюлоза) или две карбоксильные группы (дикарбоксилцеллюлоза). Введение карбоксильной группы в макромолекулу целлюлозы может быть осуществлено и путем синтеза эфиров целлюлозы с монохлоруксусной кислотой—карбоксиметилцеллюлоза.

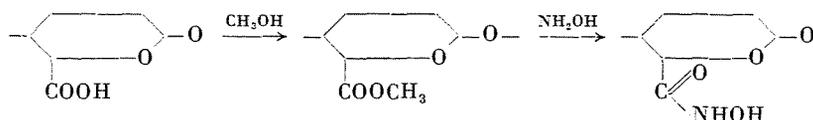
Введение небольших количеств карбоксильных групп в молекулу вискозного и хлопкового корда должно повысить адгезию этих материалов к каучуку, содержащему основные группы (например, к сополимеру бутадиена и винилпиридина).

Наличие COOH групп в макромолекуле модифицированной целлюлозы позволяет осуществить ряд химических превращений, из которых наибольший интерес представляют:

а) Синтез гидразидов целлюлозы по схеме¹⁸



Такие модифицированные препараты Полисахаридов со значением $\gamma=50$ были получены в нашей лаборатории, исходя из карбоксиметилцеллюлозы и альгиновой кислоты.

б) Синтез гидроксамовых кислот по схеме¹⁹

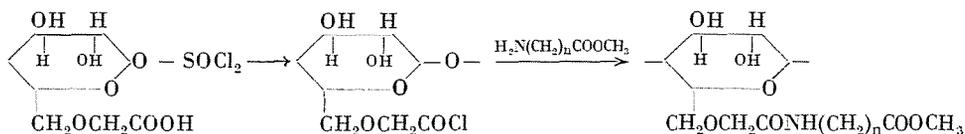
Аналогичные превращения были осуществлены Керном с сотрудниками²⁰ для Полиакриловых кислот.

Наличие в элементарном звене макромолекулы двух карбоксильных групп, находящихся в соседнем положении, дает возможность образования «клеешей», которые могут быть использованы для улавливания из растворов небольших количеств тяжелых металлов. Согласно литературным данным, для этой цели еще более пригодны гидроксановые кислоты, которые могут образовываться по приведенной выше схеме.

в) Синтез амидов целлюлозы (см. ниже).

г) Синтез привитых сополимеров целлюлозы с полиамидами (см. ниже).

Как уже указывалось, карбоксильные группы могут быть введены в макромолекулу целлюлозы различными методами. Кроме описанных выше методов, карбоксильные группы могут быть введены и путем прививки акриловой или метакриловой кислоты к целлюлозе, а также при формовании вискозного кордного волокна из смеси ксантогената целлюлозы, например, с карбоксиметилцеллюлозой. До настоящего времени не решен, однако, вопрос какой из этих методов модификации целлюлозы наиболее приемлем в технологическом отношении и обуславливает минимальную деструкцию целлюлозы и получаемых производных этого типа модифицированной целлюлозы. *Модифицированные препараты целлюлозы, содержащие амидные группы.* Амиды карбоксилсодержащих полисахаридов (полиуроновые кислоты, монокарбоксилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза) могут быть получены различными путями. Так, например, в нашей лаборатории были синтезированы амиды карбоксиметилцеллюлозы с аминокислотами по схеме²¹



Этот класс производных карбоксилсодержащих полисахаридов не обладает, однако, какими-либо ценными свойствами и не являются достаточно перспективными.

Модифицированные препараты целлюлозы, содержащие нитрильную группу. Введение этих функциональных групп в макромолекулу целлюлозы

может представить существенный интерес в отношении повышения светостойкости целлюлозных материалов.

Эта задача может быть решена различными способами.

1) Введение нитрильных групп непосредственно в элементарное звено макромолекулы путем замещения большего или меньшего числа OH групп.

Введение этих групп может быть реализовано:

а) Дегидратацией амидов целлюлозы по схеме



Однако проведенные в нашей лаборатории исследования возможности дегидратации амидов карбоксиметилцеллюлозы действием п-толуолсульфохлорида аналогично тому, как это имеет место для низкомолекулярных амидов²² не привели пока к положительным результатам.

б) Дегидратацией диоксимов диальдегидцеллюлозы по приведенной выше схеме. По этой реакции нами получены динитрилы диальдегидцеллюлозы с $\gamma=25$.

2) Синтез цианэтиловых эфиров с различным количеством цианэтиловых, а следовательно и нитрильных групп в макромолекуле целлюлозы.

3) Синтез привитых сополимеров целлюлозы с акрилнитрилом.

До настоящего времени не выяснено насколько идентичны эти методы введения нитрильных групп в макромолекулу модифицированной целлюлозы в отношении повышения светостойкости и термостойкости целлюлозы и какой из этих методов обеспечивает минимальную деструкцию и снижение прочности целлюлозных материалов.

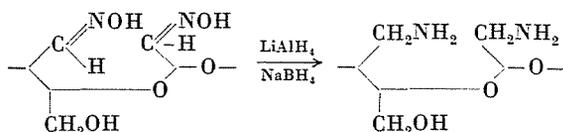
Для выяснения этого интересного и практически важного вопроса необходимо провести детальные исследования указанных выше типов препаратов модифицированной целлюлозы, содержащих нитрильные группы.

Модифицированные препараты целлюлозы, содержащие аминогруппу.

Решение этой задачи также возможно двумя путями.

1) Непосредственное введение аминогруппы в элементарное звено макромолекулы целлюлозы путем замещения в результате ряда последовательных превращений гидроксильных групп. Кроме предложенных ранее различных методов (обработки тозилцеллюлозы аммиаком под давлением, омылением и одновременным восстановлением нитрата целлюлозы), имеющих ряд существенных недостатков (низкие выходы аминоцеллюлозы, сильная деструкция целлюлозы при этих обработках), в нашей лаборатории разработаны два новых метода, которые могут быть использованы для решения этой задачи. Эти методы следующие.

а) Восстановление диоксимов целлюлозы раствором боргидрида натрия или алюмогидрида лития по схеме



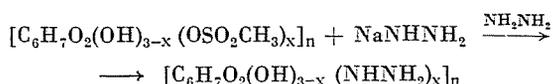
При синтезе диаминоцеллюлозы по этой схеме пока удалось получить только низкозамещенный препарат диаминоцеллюлозы с значением $\gamma=12-20^{18}$.

б) Аминоцеллюлоза принципиально может быть получена и восстановлением нитрилов целлюлозы. В настоящее время проводятся соответствующие исследования в нашей лаборатории.

в) Синтез эфиров целлюлозы, содержащих свободную аминогруппу (как ароматическую, так и алифатическую). Методы синтеза этих эфиров целлюлозы были изложены выше.

Непосредственно к этому классу препаратов модифицированной целлюлозы примыкает осуществленный в последнее время в нашей лаборатории метод синтеза гидразинцеллюлозы.

Синтез этого нового производного целлюлозы осуществляется также путем нуклеофильного обмена, исходя из мезилового эфира при действии на него гидразида натрия в присутствии избытка гидразина по следующей схеме:



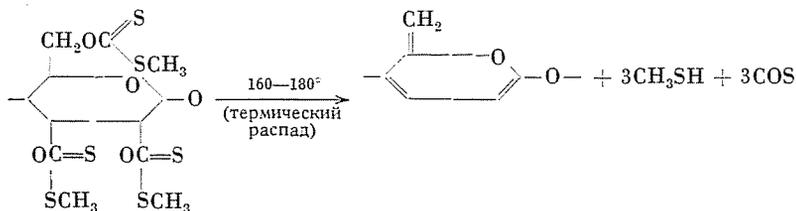
До настоящего времени удалось получить только низкозамещенный препарат гидразиноцеллюлозы с $\gamma=15-20$.

Превращение целлюлозы в гетероциклический полимер, содержащий систему сопряженных двойных связей. В свое время Л. А. Чугаевым было осуществлено превращение²³ эфиров метилксантогеновой кислоты путем термического разложения, приводящее к дегидратации соответствующих спиртов.

Мы использовали реакции Чугаева для осуществления очень своеобразного и интересного превращения макромолекулы целлюлозы, исходя из стабильных производных ксантогената целлюлозы, в частности, метилксантогената целлюлозы.

При термическом распаде этого соединения, осуществленного при $160-180^\circ$, должна произойти полная дегидратация макромолекулы целлюлозы с образованием своеобразного циклического полимерного соединения, содер-

жащего систему сопряженных двойных связей. (Эта реакция протекает по следующей схеме):



Нам удалось осуществить эту реакцию превращения, исходя из метиксантогената $\gamma=30^{27}$. В настоящее время, продолжается исследование этой реакции, исходя из высокозамещенного ксантогената целлюлозы $\gamma=250-270$, а также исследование этого модифицированного «целлюлозного» препарата, который может представить существенный интерес для различных областей его использования.

Синтез блок и привитых сополимеров целлюлозы

Возможности модификации свойств целлюлозы и ее производных значительно расширяются при использовании для этой цели новых методов синтетической химии полимеров, в частности, синтез блок и привитых сополимеров. Систематические и целеустремленные исследования в этой области начаты в самое последнее время.

Синтез блоксополимеров. Исследований в области получения блоксополимеров целлюлозы или ее эфиров с различными природными или синтетическими полимерами проведено очень немного. Для осуществления этого метода модификации целлюлозы принципиально могут быть использованы те же методы, которые применяются при синтезе блоксополимеров других классов высокомолекулярных соединений, в частности:

а) Механо-химические методы, образование макрорадикалов целлюлозы и последующее взаимодействие их с макрорадикалами других полимеров, которые подверглись совместной деструкции с целлюлозой в результате различных воздействий (истирание, дробление, действие ультразвука и т. д.). Однако этот метод имеет существенные недостатки, заключающиеся в том, что образуются смеси различных полимеров (блоксополимеры и два гомополимера) и пока отсутствует возможность регулирования величины блоков отдельных сополимеров и их соотношения в макромолекуле образующегося блоксополимера.

Более перспективным является метод механо-химической деструкции целлюлозы при низкой температуре в инертной среде (например, аргон) и в отсутствии мономера. Образующийся макрорадикал целлюлозы

является достаточно устойчивым и может инициировать процесс цепной полимеризации мономера, который затем добавляется к полимеру, подвергнутому процессу механо-химической деструкции. В этих условиях возможность передачи цепи значительно уменьшается и соответственно уменьшается и количество образующегося гомополимера.

б) Взаимодействие полностью замещенных эфиров целлюлозы, содержащих на конце макромолекулы специфические функциональные группы (альдегидные и гидроксильные) с макромолекулами других бифункциональных мономеров или полимеров, аналогично тому, как это имеет место, например, при синтезе блоксополимеров полиэфиров и диизоцианатов, представляет значительные экспериментальные затруднения и, повидимому, не является достаточно перспективным.

Синтез привитых сополимеров. Для получения этого класса препаратов модифицированной целлюлозы, кроме обычных методов, использованных для синтеза привитых сополимеров различных классов синтетических полимеров, могут быть использованы наряду с обычными и другие методы, основанные на реакции взаимодействия с функциональными группами, находящимися в макромолекуле целлюлозы или других полисахаридов (гидроксильные и карбоксильные группы).

Для синтеза привитых сополимеров целлюлозы могут быть использованы следующие методы:

1) Синтез привитых сополимеров целлюлозы с карбоцепными полимерами по реакции цепной полимеризации с предварительным образованием макрорадикала в молекуле целлюлозы.

2) Синтез привитых сополимеров целлюлозы с гетероцепными полимерами по реакции конденсации и поликонденсации, используя реакционно-способные функциональные группы в макромолекуле целлюлозы.

3) Синтез привитых сополимеров целлюлозы и других полисахаридов с гетероцепными полимерами по реакции ступенчатой полимеризации, ис-

Таблица

Метод синтеза привитых сополимеров	Образование побочного продукта гомополимера	Возможность регулирования длины боковой цепи сополимера
1. Реакция цепной полимеризации.....	Да*	Нет
2. Реакция поликонденсации	Да	Нет
3. Реакция конденсации с низкомолекулярными полимерами	Нет	Да
4. Реакция ступенчатой полимеризации (превращение цикла в линейные полимеры)	Нет	Да

* В последнее время в нашей лаборатории разработан метод синтеза привитого сополимера по реакции цепной полимеризации без образования гомополимера.²⁵

пользуя реакционноспособные группы в макромолекуле целлюлозы или других полисахаридов.

Большинство указанных методов имеют существенный недостаток, заключающийся в образовании наряду с привитым сополимером гомополимера, для отделения которого необходима специальная обработка полученной смеси полимеров (фракционное растворение).

При синтезе привитых сополимеров, как правило, пока не имеется возможности регулировать величину прививаемой боковой цепи, что существенно затрудняет изменение свойств получаемого материала.

В приведенной ниже таблице схематически суммированы особенности привитых сополимеров, получаемых по различным методам.

Синтез привитых сополимеров целлюлозы с карбоцепными полимерами по реакции цепной полимеризации

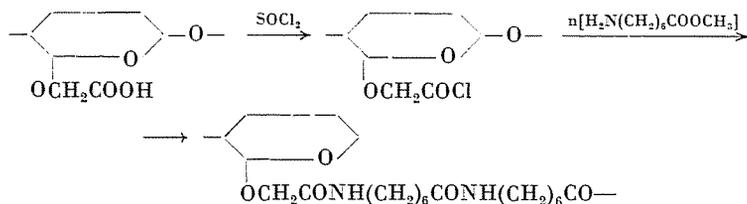
Метод синтеза этого класса привитых сополимеров целлюлозы так же, как и результаты исследовательских работ, проведенных за последние годы в различных странах, хорошо известен присутствующим здесь специалистам и поэтому нет необходимости особо останавливаться на этой работе.

В нашей лаборатории осуществлена прививка к препаратам целлюлозы и, в частности, к хлопчатобумажным тканям полиметилвинилпиридина и полиакриловых кислот. Введение этих функциональных групп в макромолекулу целлюлозы имеет, как уже указывалось выше, большое значение для получения ионообменных целлюлозных материалов, а также для других областей использования этих материалов.

Интересно отметить установленное в нашей лаборатории специфическое влияние добавок небольших количеств нитратов целлюлозы на процесс блочной полимеризации различных винильных мономеров²⁶. Влияние добавления нитратов целлюлозы на процесс полимеризации этих мономеров в основном определяется химическим составом и активностью мономера. Так, например, если добавление 3—5% нитрата целлюлозы (от веса мономера) значительно замедляет полимеризацию винилацетата и практически полностью ингибирует полимеризацию винилиденхлорида, то добавление того же количества нитрата целлюлозы инициирует процесс термической полимеризации акрилнитрила, который в отсутствие нитрата целлюлозы не имеет места.

Синтез привитых сополимеров карбоксилсодержащих полисахаридов с гетероцепными полимерами. Синтез привитых сополимеров по реакции поликонденсации с бифункциональными мономерами.

Синтез привитого сополимера карбоксилсодержащего полисахарида монокарбоксилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, полиуроновых кислот с полиамидами (полиаминоэнантовая кислота) был осуществлен по следующей схеме²⁷:



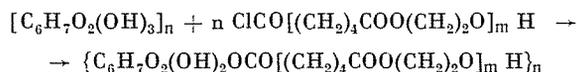
Степень полимеризации аминоксантовой кислоты в боковой цепи макромолекулы в полученных нами сополимерах составляла 6—8. Недостатком этого способа является одновременное протекание побочной реакции образования полиамида (полиаминоксантовая кислота), который отделяется от привитого сополимера методом фракционного растворения — обработкой полученной смеси продуктов 20% раствором CaCl_2 в метаноле. По аналогичной схеме могут быть синтезированы привитые сополимеры карбоксилсодержащих полисахаридов с полиэфирами.

Синтез привитых сополимеров целлюлозы с гетероцепными полимерами по реакции конденсации

Принципиально этот вариант синтеза привитых сополимеров может быть осуществлен двумя путями:

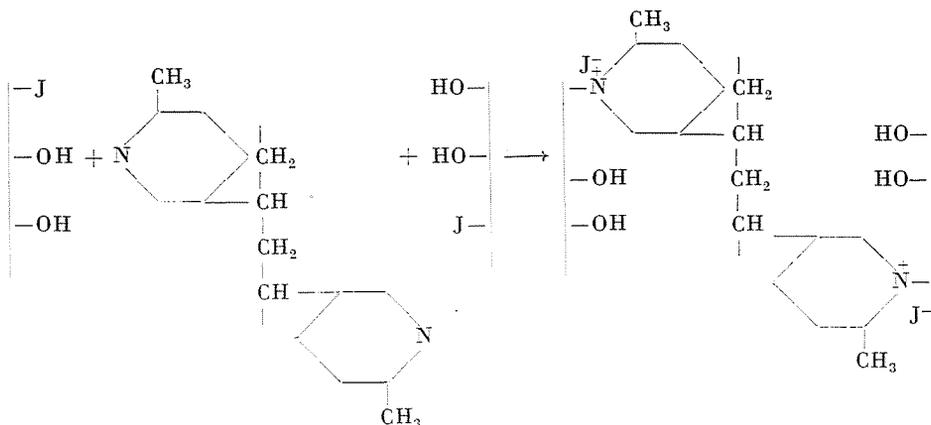
а) Взаимодействием ОН групп макромолекулы целлюлозы с реакционноспособными группами, находящимися на конце молекулы полиамида или полиэфира сравнительно невысокого молекулярного веса.

При получении привитого сополимера по первой схеме прививка, например, полиэфира к молекуле целлюлозы может быть осуществлена путем взаимодействия инклюдированной целлюлозы с раствором хлорангидрида полиэфира, образовавшегося при взаимодействии адипиновой кислоты и этиленгликоля по следующей схеме:



Как уже указывалось выше, используя этот метод образования привитого сополимера, можно получить сополимер, который содержит в боковой цепи полимер строго определенного молекулярного веса. Существенным затруднением при практическом осуществлении этой реакции является малая вероятность взаимодействия по стерическим причинам двух реагирующих макромолекул и, соответственно, низкая скорость этой реакции. Это затруднение может быть устранено при осуществлении данной реакции на границе раздела фаз, аналогично тому, как это имеет место при гетерофазной поликонденсации. В настоящее время проводятся исследования в этом направлении.

Возможность получения привитого сополимера по второй схеме может быть проиллюстрирована на примере взаимодействия иодцеллюлозы с полиметилвинилпиридином. Эта реакция может быть осуществлена по следующей схеме:

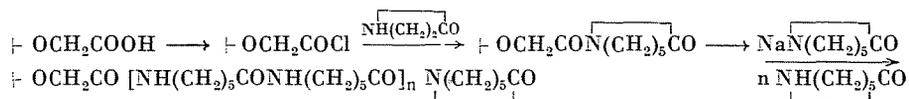


Получаемый привитый сополимер имеет структуру, существенно отличающуюся от структуры обычных привитых сополимеров. При осуществлении этой реакции могут быть получены «сендвичполимеры» разнообразной структуры.

Синтез привитого сополимера целлюлозы с гетероцепными полимерами по реакции ступенчатой полимеризации (превращение циклов в линейные полимеры)

Этот метод модификации свойств целлюлозы привлекает в последнее время все большее внимание исследователей. Привитый сополимер подобного типа получается при взаимодействии целлюлозы в присутствии щелочи с трехчленными напряженными циклами (окись этилена, этиленимин). Также были получены привитые сополимеры целлюлозы с полипропионлактаном, образующимся при раскрытии в определенных условиях проведенная реакция с четырехчленным циклом β пропионлактона²⁸. Наконец, недавно нами был синтезирован привитый сополимер целлюлозы с поликапролактамом, используя установленный Вихтерле²⁹ факт возможности полимеризации капролактама в присутствии нового типа катализатора при значительно более низких температурах, чем это имеет место при обычном процессе синтеза капролактама.

Синтез привитых сополимеров целлюлозы с поликапроамидом был осуществлен по следующей схеме³⁰ (на примере карбоксиметилцеллюлозы)



Максимальная степень полимеризации капролактама в боковой цепи, достигнутая до настоящего времени, составляет 5—6.

В этих условиях проведения реакции побочный продукт—гомополимер капролактама не образуется, что является существенным преимуществом этого метода синтеза привитого сополимера.

Литература

1. З. А. Роговин., Т. В. Владимирова: «Высокомолекулярные соединения», **II**, 341, (1960).
2. З. А. Роговин, Т. В. Владимирова: «Химическая наука и промышленность», **IV**, 286 (1959) 1959.
3. Линь Янь, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения», **I**, 157 (1959).
4. Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения», **II**, 785 (1960).
5. А. И. Поляков, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения», **III**, № 7, (1961).
6. Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения», **II**, 1768 (1960).
7. Сунь Тун, М. А. Чекалин, З. А. Роговин: ЖПХ **XXXIV**, 350 (1961)
8. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин и др. **9**, 139 (1957)
9. Джан Вей-Ган, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения», **II**, 456 (1960).
10. У Мей -Янь. З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения» (в печати).
11. А. И. Пудовик: Ж.О.Х. **XXIII**, 237 (1953)
12. Ю. Г. Кряжев, А. И. Поляков, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения» **III**, (в печати)
13. Л. С. Гальбрайт, В. А. Деревицкая. Э. А. Рогорин: «Высокомолекулярные соединения», **II**, (в печати).
14. **J. Wazzen, J. D. Reid**: Text. Res. J. **22**, 584 (1952).
15. Сун Тун, Джан Вэй-ган, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения», **III**, 382 (1961).
16. Ю. С. Козлова, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения», **II**, 614 (1960).
17. Л. С. Гольбрайт, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения» **III**, № 7 (1961)
18. Л. С. Гольбрайт, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения», **III**, № 10 (1961)
19. Л. С. Гальбрайт, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения» (в печати).
20. **W. Kezn, R. F. Schulz**: «Angw. CH.» **69**, 153 (1957).
21. Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения». **I**, 1178 (1959).
22. **G. K. STEFENS, E. I. BIANCO, E. I. PILGRIM**: I. Am. CH. Soc. **77**, 1702 (1955).
23. Л. А. Чугаев. Избранные труды т. **II**. Изд. А. Н. СССР. 1955.
24. А. И. Поляков, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения», **II**, 384 (1960).
25. Э. А. Роговин, Сунь Тун. А. Д. Вирник, Н. М. Хвостенко: »Высокомолекулярные соединения» **III**, (печати)
26. А. Г. Исправникова, Л. С. Слеткина, З. А. Роговин: «Высокомолекулярные соединения» **III**, 46 (1951)

27. Сынь Трн, В. А. Геревницкая, З. А. Роговин «Высокомолекулярные соединения» **II**, 1625 (1960 г).
28. J. K. КОВАРТ. С. D. ДРАКЕ. J. D. ГУТНРИЕ : Тех. Res. I. 29, 884 [1959 г].
29. O. K. Wichterle, W. Gregor.: »J. Pol. sei.« **34**, 27, 309 (1959 г).
30. З. А. Роговин, У Жуй-Жуй: »Высокомолекулярные соединения,« I 1630, 1959.

Проф. З. А. Роговин, Московский, Текстильный Институт, москва.