

УДК 541.64

Сульфатирование микрокристаллической целлюлозы с использованием ультразвуковой активации в среде N,N-диметилформаида

М. А. ТОРЛОПОВ

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
ул. Первомайская, 48, Сыктывкар 167982 (Россия)

E-mail: torlopov-ma@chemi.komisc.ru

(Поступила 27.01.11; после доработки 07.04.11)

Аннотация

Предложен метод сульфатирования микрокристаллической целлюлозы в системе N,N-диметилформамид/хлорсульфоновая кислота с предварительной обработкой целлюлозы ультразвуком в органическом растворителе. Показано, что обработка ультразвуком приводит к увеличению реакционной способности целлюлозы в реакции сульфатирования, а также к протеканию реакции сульфатирования в гомогенной среде. Воздействие ультразвука на микрокристаллическую целлюлозу сопровождается уменьшением степени полимеризации целлюлозного материала и не влияет на его индекс кристалличности. С использованием предлагаемого метода получены водорастворимые сульфаты целлюлозы со степенью замещения до 1.5.

Ключевые слова: микрокристаллическая целлюлоза, сульфаты целлюлозы, ультразвуковая обработка

ВВЕДЕНИЕ

Сульфат целлюлозы (СЦ) – один из наиболее востребованных эфиров целлюлозы. Он легко доступен и может быть получен из различных видов целлюлозы. Просматривается перспектива широкого внедрения СЦ вместо других полисахаридов, используемых сегодня. Благодаря бóльшей доступности и технологичности получения, в сфере медицинской и пищевой промышленности СЦ способен, по-видимому, частично заменить природные сульфатированные полисахариды, такие как гепарин и каррагинаны.

В медицине СЦ может быть использован для изготовления специальных покрытий и получения антикоагулянтов крови [1], противовирусных [2] и противовоспалительных веществ [3].

Основной способ получения СЦ – обработка целлюлозы серной кислотой в присутствии инертных разбавителей или алифатических спиртов [4]. Другие способы его получения основаны на использовании ангидрида или хлор-

ангидрида серной кислоты, аминосульфоновой кислоты, часто в смеси с третичными аминами [5, 6]. Еще один путь получения СЦ – модификация уже имеющихся эфиров целлюлозы. Таким способом, например, СЦ получают из нитратов целлюлозы после их обработки диоксидом серы в присутствии катализатора либо переэтерификацией формиатов и ацетатов целлюлозы [7].

К недостаткам первого метода относятся сравнительно низкая степень замещения (СЗ) продукта и параллельно протекающая сильная деструкция целлюлозы. Применение второго метода ограничено из-за токсичности третичных аминов, а также их высокой стоимости и малой доступности. В этой связи для синтеза СЦ перспективно использовать промежуточную химическую модификацию целлюлозы. Однако получаемые продукты в той или иной мере содержат остатки непрореагировавших групп, например нитратных, что изменяет физико-химические свойства и ограничивает сферу применения такого СЦ. Это особенно важно

для практического использования СЦ в пищевой и медицинской промышленности.

По этим причинам поисковые работы в области разработки новых способов синтеза СЦ, несомненно, имеют актуальное значение и представляются как научную, так и практическую ценность.

В данной работе предлагается способ получения водорастворимого СЦ на основе МКЦ, который включает предварительную ультразвуковую обработку исходного материала в полярном органическом растворителе. Такая обработка способствует протеканию последующей реакции этерификации с использованием смеси N,N -диметилформамид/ $ClSO_3H$ в гомогенной среде и получению продукта с высокой степенью и однородностью замещения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использована хлопковая МКЦ производства АО “Полиэкс” (г. Бийск). Образцы МКЦ из целлюлозы лиственных и хвойных пород получены гидролизом исходного волокнистого материала с помощью серной кислоты. Хлорсульфоновая кислота ($ClSO_3H$, Merc), этанол квалификации “х. ч.”, аминосульфоновая кислота (NH_2SO_3H) квалификации “ч. д. а.”, $NaOH$ квалификации “ч. д. а.”, ДМФА, N,N -диметилацетамид (ДМАА) осушали с CaO и перегоняли.

Методы анализа

ИК-спектры образцов записывали на спектрометре Prestige-21 в таблетках KBr в области $700-4000\text{ см}^{-1}$. Спектры ЯМР снимали на спектрометре Bruker DRX-300 (300 МГц) в D_2O . Элементный анализ образцов (определение серы) в образцах СЦ проводили с использованием прибора EA-1110 фирмы SE Instruments после сжигания образца в токе кислорода с хроматографической регистрацией продуктов. Степень замещения серы ($C3_S$) в препаратах СЦ– Na определяли по уравнению $C3_S = 162\omega_S / (3200 - 102\omega_S)$ где ω_S – массовая доля серы, %; 102 и 3200 – молекулярные массы сульфатной группы и серы с учетом коэффициента ($32 \cdot 100$) соответственно [8].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (начальный угол 5.00 град, шаг измерения 0.05 град, конечный угол 40.00 град). Индекс кристалличности $I_{кр}$ рассчитан по отношению интенсивностей рефлекса при углах 22 и 19° (угол дифракции 2θ) по методу Сегала [9]. Образцы подготавливали к РФА следующим образом: после ультразвуковой обработки МКЦ при удельной мощности 260 Вт/см^2 в течение заданного времени в токе аргона колбу охлаждали, суспензию МКЦ и растворитель разделяли на стеклянном фильтре. Препарат промывали ацетоном и сушили в вакууме при 60°C . Молекулярную массу (ММ) образцов СЦ определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для анализа использовали хроматографическую систему Shimadzu (Япония): насос LC-20AD, термостат СТО-10AS, рефрактометр RID-10A, колонка Shodex OHpac SB804 HG ($8\text{ мм} \times 30\text{ см}$). Элюирование проводили раствором 0.15 М NaCl при 40°C со скоростью потока $0.3\text{ см}^3/\text{мин}$. Для калибровки колонки использовали образцы сульфатированных пуллуланов с ММ $\sim (1.3-800) \cdot 10^3$. Среднюю степень полимеризации ($СП_{ср}$) МКЦ определяли вискозиметрическим методом [10]. Приведенную вязкость $\eta_{пр}$ растворов измеряли с помощью вискозиметра Оствальда с диаметром капилляра 0.56 мм при температуре $(25 \pm 0.2)^\circ\text{C}$. Характеристическая вязкость η рассчитана экстраполяцией величины $\eta_{пр}$ при концентрации полимера $C \rightarrow 0$.

Ультразвуковую (УЗ) обработку проводили на лабораторном приборе ИЛ 10-0.1 при удельной мощности 170 и 260 Вт/см^2 ; частота звука составляла $(22 \pm 0.5)\text{ кГц}$.

Типовой синтез СЦ осуществляли по схеме, приведенной на рис. 1. Хлопковую МКЦ (2 г , 0.0123 моль) помещали в стеклянную колбу вместимостью 250 см^3 , добавляли 35 см^3

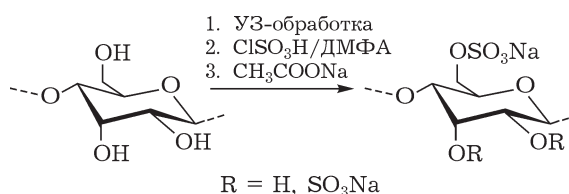


Рис. 1. Схема сульфатирования целлюлозы с использованием УЗ-предобработки.

безводного ДМФА и подвергали УЗ-обработке в токе аргона. Длительность обработки ультразвуком составляла 20 мин при мощности 170 Вт/см² и 15 мин при мощности 260 Вт/см². Температуру растворителя выдерживали в пределах (80±5) °С. Далее полученную суспензию МКЦ охлаждали до 20 °С и приливали отдельно приготовленный раствор ClSO₃H в ДМФА (по каплям, охлаждая и перемешивая растворитель, в количестве 0.0617 моль (пятикратный избыток), ClSO₃H к ДМФА). Реакцию проводили при 20 °С в течение 3 ч при перемешивании. Реакционная смесь гомогенизируется в течение первых 15 мин реакции.

Для выделения продукта к реакционной смеси объемом 50 см³ добавляли ацетон (100 см³). Выпавший осадок отделяли центрифугированием, промывали ацетоном, раствором ацетата натрия в этаноле и затем этанолом. Продукт растворяли в воде и нейтрализовали водным раствором NaOH до pH 7.8±0.5, после чего добавляли этанол объемом до 70 %. Выпавший осадок натриевой соли СЦ отделяли центрифугированием, промывали 70 % водным этанолом до получения нейтральной реакции промывных вод и отрицательной реакции на сульфат-ионы. Затем промывали ацетоном и сушили в вакууме при 60 °С.

Выход порошкообразного продукта снежно-белого цвета в виде натриевой соли (СЗ = 1.47) составил 6.8 г. Продукт полностью растворяется в воде, раствор имеет нейтральную реакцию среды. ИК-спектр: 1240 см⁻¹ $\nu_{ac/cp}$ (S=O); 810 см⁻¹ $\nu_{b/c}$ (C–OS); 3400 см⁻¹, ν_{ac} (OH). ЯМР ¹³C (D₂O), δ , м. д. (I, Гц): 100.8 (C₁), 79.2 (C₂ – OSO₃⁻), 78.1, 75.1 и 73.3 (C₃–C₅), 66.7 (C₆ – OSO₃⁻).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ключевой стадией метода сульфатирования является активация МКЦ ультразвуком. Известно, что УЗ-обработка приводит к реорганизации надмолекулярной структуры целлюлозы, изменению внутри- и межмолекулярных связей, к распаду кристаллитов на агрегаты [11, 12]. При этом облегчается доступ растворителя во внутреннюю часть микрокристаллитов.

В табл. 1 приведены данные по средней степени полимеризации (СП_{ср}) и индексу кри-

ТАБЛИЦА 1

Изменение характеристик МКЦ под влиянием обработки ультразвуком в среде ДМФА (удельная мощность УЗ-обработки 260 Вт/см²)

Продолжительность обработки, мин	СП _{ср}	I _{кр}
0	220	0.88
5	200	0.88
10	180	0.86
15	180	0.86
20	180	0.86
25	160	0.87

сталличности I_{кр} хлопковой МКЦ, подвергнутой УЗ-обработке в среде ДМФА. Видно, что обработка МКЦ ультразвуком приводит к изменениям в степени полимеризации материала, но не влияет на величину I_{кр}. Данные табл. 1 свидетельствуют о частичной деструкции макромолекул целлюлозы при сохранении упорядоченной структуры фибрилл. Это приводит к увеличению доступной для реагентов поверхности микрокристаллов целлюлозы, образованию сети капилляров внутри этих агрегатов. В результате реакционная способность МКЦ повышается.

В табл. 2 представлены результаты изучения реакции сульфатирования МКЦ в ДМФА.

Реакция этерификации МКЦ смесью N,N-ДМФА/ClSO₃H после предварительной ультразвуковой обработки протекает в гомогенной среде (реакционная смесь гомогенизируется в первые 15–20 мин, после добавления этерифицирующей смеси). В случае сульфатирования МКЦ без УЗ-обработки получены продукты со сравнительно низкой СЗ (см. табл. 2, № 4). Увеличение продолжительности реакции до 24 ч в этом случае не приводило к заметному росту степени замещения (см. табл. 2, образцы № 3 и 4). Так же не наблюдалась и гомогенизация реакционной смеси.

Сульфатирование обработанной ультразвуком МКЦ аминосульфоновой кислотой осуществляли при 80 °С. Реакция в этих условиях протекала в гетерогенной среде. Получен продукт с низкой степенью замещения (см. табл. 2, № 5). Для сравнения осуществлена ультразвуковая предварительная обработка и последующее сульфатирование МКЦ в ДМАА. При использовании данного раство-

ТАБЛИЦА 2

Условия и результаты сульфатирования МКЦ в среде ДМФА со стадией УЗ-обработки

Номер образца	Исходный вид МКЦ	Сульфатирующий агент/растворитель	Расход реагента, 1 М агента/1 М МКЦ	Температура, °С	Продолжительность, ч	Степень замещения
1	Хлопковая	ClSO ₃ H/ДМФА	2.0	20	3	0.86
2	«	ClSO ₃ H/ДМФА	3.0	20	3	1.20
3	«	ClSO ₃ H/ДМФА	5.0	20	3	1.47
4*	«	ClSO ₃ H/ДМФА	5.0	20	24	0.68
5	«	NH ₂ SO ₄ H/ДМФА	5.0	80	3	0.15
6	«	ClSO ₃ H/ДМФА	5.0	50	1	1.43
7	«	ClSO ₃ H/ДМАА	5.0	20	3	1.26
8	Древесная лиственная	ClSO ₃ H/ДМФА	5.0	20	3	1.51
9	Древесная хвойная	ClSO ₃ H/ДМФА	5.0	20	3	1.42

*Образец получен без стадии УЗ-обработки. Исходную МКЦ выдерживали в ДМФА в течение 2 ч при 100 °С и обрабатывали сульфатирующей смесью в течение 24 ч при 20 °С (реакционная смесь гетерогенная).

рителя отмечено более медленное растворение целлюлозного материала в системе ClSO₃H/ДМАА и более низкая степень замещения получаемой СЦ (см. табл. 2, образцы № 3 и 7).

Гомогенизация реакционной среды в системе ДМФА/ClSO₃H после УЗ-обработки МКЦ объясняется эффектом модифицирующего растворителя [13]. Можно предположить, что обработка УЗ повышает доступность реакционных центров целлюлозы и, следовательно, способствует более равномерному распределению эфирных групп. Введение значительного числа сульфатных групп приводит к образованию ассоциатов с растворителем, т. е. к растворению материала (в первые минуты реакции). Эта гомогенизация реакционной среды аналогична растворению целлюлозы в иных модифицирующих растворителях, например в муравьиной кислоте [13]. Сульфатирование МКЦ в системе ДМФА/

ClSO₃H без УЗ-обработки приводит к значительному набуханию целлюлозного материала без его растворения (см. табл. 2, № 4), в том числе при повышении температуры реакции вплоть до 50 °С. В этом случае гомогенизации реакционной смеси препятствуют медленная скорость сульфатирования, неоднородность распределения сульфатных групп и ограниченная диффузия сульфатирующего агента внутрь микрокристаллитов. Без предварительной УЗ-обработки доступными для этерификации оказываются, прежде всего, внешние области микрокристаллов. Неоднородность распределения сульфатных групп в препаратах СЦ, полученных без использования предварительной УЗ-обработки, подтверждается их низкой растворимостью в воде. Если натриевые соли СЦ, полученные с УЗ-обработкой, полностью растворяются в воде с образованием прозрачных рас-

ТАБЛИЦА 3

Молекулярная масса (M_n) и характеристическая вязкость (η) образцов СЦ

Номер образца	Степень замещения	$M_n, 10^3$	M_w/M_n	η , в 1 М NaCl, дл/г
1	0.86	21	3.12	0.31
2	1.20	23	2.80	0.37
3	1.47	22	2.37	0.35
6	1.43	18	4.57	0.28

Примечание. M_w/M_n – полидисперсность.

творов, то ее натриевые соли, полученные из необработанных исходных материалов, лишь набухают в воде. В случае $СЗ > 0.5$ в воде растворяется не более 5–10 мас. % образца, хотя известно, что водорастворимая СЦ может быть получена уже при $СЗ \sim 0.3$ [11].

Данные, характеризующие молекулярную массу образцов СЦ, полученных с использованием предварительной УЗ-обработки, приведены в табл. 3.

Сравнительно невысокие значения молекулярной массы (ММ) и характеристической вязкости образцов СЦ обусловлены как низкой ММ исходной МКЦ, так и протекающими на стадии УЗ-обработки процессами деструкции полимера. Дополнительная деструкция макромолекул под действием минеральных кислот возможна и в процессе сульфатирования.

Для образцов, полученных при более высокой температуре реакции, отмечено более резкое снижение молекулярной массы (см. табл. 3, № 6). Определенные по данным хроматографического исследования значения критерия полидисперсности (M_w/M_n) превышают значение такового для порошковых продуктов, полученных кислотным гидролизом целлюлозы, к которым относится и МКЦ [11]. Однако использованные методы не позволяют проследить изменение критерия полидисперсности целлюлозного материала отдельно на стадии ультразвуковой обработки и на стадии сульфатирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью метода сульфатирования целлюлозы, предварительно обрабо-

танной ультразвуком, можно получать водорастворимый СЦ методом гомогенной этерификации смесью ДМФА/ $ClSO_3H$. Показано, что предварительная ультразвуковая обработка МКЦ в среде органического растворителя приводит к снижению $СП_{ср}$ целлюлозного материала, тогда как его фазовый состав не изменяется.

Благодаря простоте используемого метода и его эффективности он может найти применение в качестве препаративного синтеза и основы для разработки технологий промышленного синтеза СЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Baumann H., Liu C., Faust V. // *Cellulose*. 2003. No. 10. P. 65–74.
- 2 Yoshida T., Yasuda Y., Mimura T. // *Carbohydrate Res.* 1995. Vol. 276. P. 425–436.
- 3 Matsui S., Muizzudin N. // *Appl. Biochem. & Biotechnol.* 2003. Vol. 104. P. 13–21.
- 4 Петропавловский Г.А., Крунчак М. М. // *ЖПХ*. 1967. Т. 38, № 10. С. 2209–2220.
- 5 Liu C., Baumann H. // *Carbohydrate Res.* 2002. Vol. 337. P. 1297–1307.
- 6 Wang Z. M., Li L. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2007. No. 41. P. 667–678.
- 7 Philip B., Wagenknecht W. // *Cellulose Chem. Tech.* 1990. No. 24. P. 667–678.
- 8 Mahner C., Lechner M., Nordmeier E. // *Carbohydrate Res.* 2001. Vol. 331. P. 203–208.
- 9 Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самсонова Т. И. // *ЖПХ*. 1966. № 1. С. 176–180.
- 10 Сеницын А. В., Черноглазов В. М., Гусаков А. В. // *Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Биотехнология*. 1990. Т. 25. 152 с.
- 11 Петропавловский Г. И. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 288 с.
- 12 Paula C. S., Tischer F. // *Biomacromol.* 2010. No. 11. P. 1217–1224.
- 13 Томас Х. // *Тр. XI Междунар. конф. “Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез свойства, применение”*. Владимир, 2007. С. 260.