СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1150253 A

4(51) C 08 B 5/14

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3625792/23-05
(22) 27.07.83
(46) 15.04.85. Бюл. № 14
(72) Ю.Г. Емельянов, Д.Д. Гриншпан и Ф.Н. Капуцкий
(71) Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета им. В.И. Ленина
(53) 661.728.8(088.8)
(56) 1. Патент ГДР № 135913, кл. С 08 В 5/00, опублик. 1978.
2. Авторское свидетельство СССР № 1094328, кл. С 08 В 5/14, 1982 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, включающий обработку целлюлозы сульфатирующим агентом в смеси диметилформамида и четырехокиси азота, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью ускорения и упрощения процесса, в качестве сульфатирующего агента используют 0,2-4,0 мас.ч. сульфаминовокислого аммония на 1 мас.ч. целлюлозы.

(19) SU (11) 1150253 A

Изобретение относится к получению сульфатов целлюлозы, которые могут использоваться в качестве ионообменников, полиэлектролитов, носителей лекарственных веществ, загустителей и других вспомогательных материалов.

Известен способ получения сульфатов целлюлозы путем обработки растворенной в системе N_2O_4 (диметилформамид целлюлозы тионилхлоридом или сульфурилхлоридом [1].

Для этого способа характерны существенные недостатки: многостадийность процесса выделения синтезированных сульфатов (осаждение, растворение в воде, нейтрализация раствором NaOH, осаждение CH_3COCH_3, промывка MeOH, сушка), высокая агрессивность и токсичность сульфатирующих реагентов $SOCl_2$ и SO_2Cl_2, необходимость охлаждения реакционной среды в процессе сульфатирования. Недостатком этого способа является также значительная продолжительность процесса сульфатирования, составляющая в отдельных случаях несколько часов.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения сульфатов целлюлозы обработкой диоксидом серы в диметилформамиде, в присутствии N_2O_4 0,2-5 ч с последующим выделением целевого продукта из раствора [2].

Недостатками известного способа являются длительность процесса и необходимость высаждения целевого продукта из раствора.

Цель изобретения - ускорение и упрощение процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения сульфатов целлюлозы, включающему обработку целлюлозы сульфатирующим агентом в смеси диметилформамида и N_2O_4, в качестве сульфатирующего агента используют 0,2-4,0 мас.ч. сульфаминовокислого аммония на 1 мас.ч. целлюлозы.

При такой обработке конечный продукт выделяется из реакционной среды в виде пористого осадка, что позволяет исключить из технологии процесса стадию осаждения сульфатов целлюлозы.

Сульфаминовокислый аммоний представляет собой нейтральное солевое соединение, неопасное в обращении.

Сульфаминовокислый аммоний вводится в реакционную смесь в количестве 0,2-3,0 мас.ч. на 1,0 мас.ч. целлюлозы. Образовавшаяся аммониевая соль сульфата целлюлозы отделяется от реакционной смеси через 1-10 мин после начала реакции. Полученный сульфат целлюлозы промывают смесью ацетона с водой, затем чистым ацетоном и сушат на воздухе. Степень замещения (С.З) гидроксильных групп на сульфатные в полученных сульфатах целлюлозы составляет 0,17-1,68 в зависимости от количества добавляемого сульфаминовокислого аммония. Продукты с С.З. меньше 0,36 сильно набухают в воде, с С.З. 0,36-1,68 полностью растворимы в воде с образованием вязких растворов, из которых можно получать прозрачные пленки.

Строение полученных производных целлюлозы подтверждается данными ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для аммониевых солей сернокислых эфиров: 3200 $см^{-1}$ - ν(N-H), 1430 $см^{-1}$ - δ(N-H) 1230 $см^{-1}$ - ν(S=O), 810 $см^{-1}$ - ν(S-O).

Пример 1. К 2,0 г сульфатной целлюлозы (СП=1200) приливают смесь 4,0 г N_2O_4 и 80 г диметилформамида и перемешивают до получения прозрачного раствора. К раствору добавляют при перемешивании 0,4 г сульфаминовокислого аммония (на 1 мас.ч. целлюлозы 0,2 мас.ч. сульфатирующего агента). Образовавшийся через приблизительно 10 мин пористый осадок аммониевой соли сульфата целлюлозы отделяют от реакционной среды, промывают ацетоном с водой, затем чистым ацетоном и сушат на воздухе.

Выход полимера 2,11 г, С.З гидроксильных групп на сульфатные 0,17. Полимер сильно набухает в воде.

Пример 2. Поступают аналогично примеру 1 с тем отличием, что количество добавляемого сульфаминовокислого аамония составляет 2,00 г (на 1 мас.ч. целлюлозы 1 мас.ч. сульфатирующего агента. Выход полимера 2,27 г, С.З 0,36. Полученный сульфат целлюлозы полностью растворяется в воде с образованием прозрачных вязких растворов.

Пример 3. Поступают аналогично примеру 1 с тем отличием, что количество добавляемого сульфаминовокислого аммония составляет 4,00 г (на 1 мас.ч. целлюлозы 2 мас.ч. суль-

фатирующего агента). Выход полимера 2,36 г С.З. 0,46. Полимер полностью растворим в воде.

Пример 4. Поступают аналогично примеру 1 с тем отличием, что количество добавляемого сульфаминовокислого аммония составляет 8,00 г (на 1 мас.ч. целлюлозы 4 мас.ч. сульфатирующего агента). Выход полимера 3,64 г, С.З. 1,68. Полимер полностью растворяется в воде с образованием прозрачных растворов.

Пример 5. К 2,0 г сульфатной целлюлозы приливают смесь 4 г N_2O_4 и 80 г диметилформамида и перемешивают до получения однородного раствора. К раствору при перемешивании добавляют 4,00 г сульфаминовокислого аммония. Через 1 мин после начала реакции образовавшийся пористый осадок отделяют от реакционной смеси на фильтре, промывают смесью ацетона с водой, затем чистым ацетоном и сушат на воздухе. Выход полимера 2,29 г С.З. 0.41. Полученная аммониевая соль сульфата целлюлозы полностью растворима в воде.

Пример 6. Поступают аналогично примеру 1 с тем отличием, что пористый осадок отделяют от реакционной смеси через 5 мин после начала реакции. Выход аммониевой соли сульфата целлюлозы 2,31 г, С.З. гидроксильных групп на сульфатные 0,43.

Полученная аммониевая соль сульфата целлюлозы полностью растворима в воде.

Таким образом, предлагаемый способ получения сульфатов целлюлозы отличается от известных более простой технологией процесса, так как он позволяет отказаться от использования агрессивных и опасных в обращении сульфатирующих реагентов, исключить стадию осаждения целевых продуктов из реакционной среды и значительно сократить время проведения процесса.

Составитель Т. Мартинская
Редактор Т. Веселова Техред М.Гергель Корректор О.Билак

Заказ 2048/19 Тираж 475 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4