

**Н. И. НИКИТИН, член-корреспондент Академии Наук СССР, и Т. И. РУДНЕВА**  
**О НИЗКОЗАМЕЩЕННЫХ КСАНТОГЕНАТАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Для приготовления ксантогенатов, растворимых в 6—7% едком натре при комнатной температуре, необходимо сульфидировать предварительно мерсеризованную 18% NaOH целлюлозу в течение 4—5 часов при комнатной температуре. Если прервать этот процесс на первом часе сульфидирования, то получившиеся ксантогенаты имеют еще волокнистую структуру, они только частично растворяются в 6—8% едком натре, но переходят полностью в раствор после замораживания и оттаивания, давая при этом весьма вязкие растворы вискозы. Имея в виду возможность технического использования подобных вискоз, мы попытались выяснить условия получения таких вискоз с возможно меньшей затратой реагентов. Интересно было также установить состав подобных ксантогенатов.

Ранее нами уже изучалась высокая степень набухания целлюлозы в 8% NaOH при пониженных температурах (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>3</sup>). Имея в виду, что набухание целлюлозы содействует ее реакционной способности, мы сначала предприняли ксантогенирование целлюлозы, предварительно мерсеризованной 8% NaOH при замораживании, сульфидирование также проводилось при пониженной температуре от  $-2^{\circ}$  до  $+2^{\circ}$ . Сульфидирование при таких температурах протекало весьма медленно, только через 2—3 суток получались ксантогенаты, растворимые в 6—8% едком натре после замораживания. Однако в результате целого ряда опытов выяснилось, что мерсеризация при замораживании только немного ускоряет последующее сульфидирование и что весь процесс получения растворимых при замораживании вискоз можно значительно ускорить, проводя как мерсеризацию 8% едким натром, так и сульфидирование при комнатной температуре.

Исходным материалом нам служил беленый линтер и сульфитная вискозная целлюлоза. Мерсеризация 8% едким натром проводилась в течение  $\frac{1}{2}$  часа, после чего алкалицеллюлоза отжималась до 3—4-кратного веса, измельчалась в рыхлую массу и сульфидировалась в закрытых баночках при  $25^{\circ}$ . Растворение ксантогенатов производилось в пробирках, помещенных в сосуды Дюара с охлаждающей смесью с температурой  $-15-20^{\circ}$ .

В табл. 1 мы приводим условия ксантогенирования, при которых были получены полностью растворимые продукты.

Приведенные данные показывают, что сульфидирование линтера протекает несколько быстрее, чем сульфидирование сульфитной целлюлозы.

Таблица 1

Исходный материал	% NaOH для мерсеризации	Величина отжима	% CS <sub>2</sub>	Сульфидиров.		Время замораж. в 8% NaOH, необх. для полн. растворения
				температура	время	
Линтер . . . . .	8	3-кр.	60	25°	3 ч	0,5 ч.
	8	3 »	30	25°	3,5—4 ч.	0,5 »
	8	4 »	60	25°	1,5 ч.	0,5 »
	8	4 »	30	25°	2 »	0,5 »
Вискозная целлюлоза .	8	4 »	60	25°	3 »	0,5 »
	8	4 »	60	25°	2,5 »	2,5—3 ч.
	8	4 »	40	25°	4, 5 »	0,5 »
	8	4 »	30	25°	5 »	0,5 »
	8	4 »	30	25°	3,5 »	2,5—3 ч.
Вискозная целлюлоза .	12	4 »	20	25°	2—2,5 ч.	0,5 »
	12	4 »	10	25°	3—4 »	0,5 »

Очевидно это можно объяснить наличием нецеллюлозных примесей в сульфитной целлюлозе. Весьма важное влияние на быстроту сульфидирования оказывает степень отжатия алкалицеллюлозы после мерсеризации. 4-кратный отжим содействует более быстрому ксантогенированию, чем 3-кратный.

Снижение количества сероуглерода с 60% до 30% от веса исходной целлюлозы несколько удлиняет процесс сульфидирования. Однако при 4-кратном отжиме и несколько более длительном замораживании можно даже из сульфитной целлюлозы получить за 3,5 часа растворимые после замораживания продукты.

Дальнейшее снижение процента сероуглерода до 10—15 при удлинении времени сульфидирования уже не привело к растворимым продуктам. Поэтому мы перешли на мерсеризацию целлюлозы более высокой концентрацией едкого натра, а именно, 12% NaOH, которая позволила снизить расход сероуглерода даже до 10% от веса целлюлозы.

Подбор условий сульфидирования, как и в случае мерсеризации 8% едким натром, производился на 1% растворах (считая на концентрацию целлюлозы).

В результате ряда опытов было установлено, что для сульфидирования алкалицеллюлозы, мерсеризованной при комнатной температуре 12% едким натром (при 4-кратном отжатии алкалицеллюлозы), с 20% CS<sub>2</sub> достаточно было 2—2,5 часа ксантогенирования, чтобы получить продукты, растворимые в 8% NaOH при замораживании, а с 10% CS<sub>2</sub> для сульфидирования требовалось 3—4 часа. Замораживание производилось в течение 0,5 часа (см. табл. 1).

Как уже упоминалось выше, полученные вышеуказанным способом волокнистые ксантогенаты только частично растворялись при комнатной температуре (на 25—50%), переходили же в раствор щелочи только после замораживания. При этом полнота растворения ксантогенатов всецело зависела от концентрации применяемой щелочи. Максимальное растворение наблюдалось в 8—10% NaOH, что является полной аналогией с набуханием целлюлозы при низких температурах.

Полученные нами 1% растворы обладали довольно большой вязкостью—от 300 до 400 миллипуаз. Вязкость же исходных вискозных целлюлоз, определенная стандартным методом, составляла 140—160 миллипуаз. Желая снизить ее, мы подвергли алкалицеллюлозу созреванию.

Алкалицеллюлоза оставлялась в неплотно закрытых баночках при 23—25° на несколько суток. Созревание алкалицеллюлозы в течение 3 суток снижало вязкость вискозы на 50—60%, а в течение 5 суток—на 75—80%.

Установив основные условия сульфидирования на 1% растворах, мы перешли к приготовлению концентрированных вискоз, а именно 7% по целлюлозе, приближаясь, таким образом, к условиям производства.

7% растворы целлюлозы получались нами в указанных выше оптимальных условиях, а именно: 1) при мерсеризации 8% NaOH при комнатной температуре и отжиме до 4-кратного веса и сульфидировании при 25° 30% CS<sub>2</sub> в течение 4—5 часов и 2) при мерсеризации 12% NaOH, отжиме до 4-кратного веса и сульфидировании 10% CS<sub>2</sub> в течение 4—5 часов. Полученные в первом случае вискозы обладали более высокой вязкостью, чем во втором, поэтому и предварительное созревание их проводилось до 6 суток (при 25°), во втором же—для получения вискоз нормальной вязкости достаточно было созревания в течение 2—3 суток. Проверка условий получения 7% растворов производилась на 8 образцах различных вискозных сульфитных целлюлоз. Оказалось, что более благоприятной являлась мерсеризация 12% NaOH и сульфидирование с 10% CS<sub>2</sub> как в отношении цвета ксантогената, цвета вискоз (светложелтые растворы), так и в отношении указанного выше более быстрого созревания.

Переходу набухания волокон ксантогената в растворение сильно содействует энергичное перемешивание массы при охлаждении, еще до замораживания раствора. Перемешивание производилось периодически в течение 1—1,5 часа при охлаждении в снегу. После замораживания и оттаивания полученные растворы содержали только единичные, сильно набухшие волокна.

Указанные интересные свойства ксантогенатов побудили нас изучить их состав. Нами были изучены 4 ксантогената, полученные в различных условиях из линтера и сульфитной целлюлозы. В двух случаях путем центрифугирования мы разделили ксантогенат на часть растворимую в 4 и 6% NaOH при комнатной температуре, и на нерастворимую в указанных растворах. В двух же случаях ксантогенат выделялся целиком. Условия получения ксантогенатов приводятся в табл. 2.

Выделение ксантогенатов производилось путем нейтрализации щелочи уксусной кислотой и высаживания ксантогената спиртом.

Анализ выделенных ксантогенатов производился: 1) на содержание целлюлозы путем разложения ксантогената минеральной кислотой, отфильтровывания и промывания оставшейся целлюлозы; 2) на содержание серы по Вортману путем окисления ее марганцовокислым калием в смеси с содой до серной кислоты с последующим определением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в виде сернокислого бария; 3) натрия в ксантогенате определялся в виде сернокислого натрия путем сжигания навески ксантогената и обработки остатка серной кислотой. Влажность ксантогената определялась в отдельной пробе сушкой в вакуум-эксикаторе<sup>(4)</sup>.

Все результаты пересчитывались на абсолютно сухую навеску. Результаты анализов приведены в табл. 2.

Рассматривая данные анализов табл. 2 и сравнивая их с теоретическими составами весьма низкозамещенных ксантогенатов, помещенных в табл. 3, мы можем сделать следующие выводы.

По найденному содержанию серы (от 0,71 до 2,82%), все полученные ксантогенаты укладывались в рамки формул от C<sub>90</sub> до C<sub>300</sub>, следовательно, на одну CSSNa-группу в них приходилось от 15 до 50 групп C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> в цепях целлюлозы. Ксантогенаты, высаженные из раствора в 4 и 6% едком натре (оп. 1 и 3, табл. 2), в которых % натрия определялся, исходя из

Таблица 2

Исходный материал	Мерсериз.		Сульфидирование			Анализируемый ксантогенат	Выход, %	Целлюлоза в %	Сера в %	Натрий в %
	% щелочи	т-ра	% CS <sub>2</sub>	т-ра	время					
1 Линтер . .	8	-18°	60	0°	2 сут.	Часть раствор. в 4% NaOH при комн. т-ре	25,0	86,4	1,45	3,82
2 Линтер . .	8	+15°	30	+25°	3 часа	Часть нераств. в 4% NaOH при комн. т-ре	66,2	96,9	0,71	0,71
						Без раздел.	—	90,5	1,80	1,23
3 Сульфитная вискозная целлюлоза	8	-18°	60	0°	2 сут.	Растворим. в 6% NaOH при комн. т-ре	46,4	—	2,00	4,20
						Нераств. в 6% NaOH при комн. т-ре	49,2	87,5	2,12	1,57
4 То же	8	-18°	60	+15°	3 час.	Без разделения	—	86,5	2,82	1,95

остаточной зольности, содержали весьма большое количество натрия, по всей видимости увлеченного из раствора в форме адсорбированного CH<sub>3</sub>COONa при самом процессе высаживания и недостаточно отмытого спиртом. По содержанию натрия, не соответствовавшему ни в какой мере % серы, эти последние низкозамещенные ксантогенаты не укладывались ни в какие подсчитанные формулы (табл. 3).

Таблица 3

Ф о р м у л а	Полимер	% целлюл.	% серы	% натрия
NaS-CS-OC <sub>90</sub> H <sub>149</sub> O <sub>74</sub> (NaOH) . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>15</sub>	94,6	2,49	1,79
NaS-CS-OC <sub>108</sub> H <sub>179</sub> O <sub>89</sub> (NaOH) . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>18</sub>	95,4	2,13	1,50
NaS-CS-OC <sub>132</sub> H <sub>219</sub> O <sub>109</sub> (NaOH) . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>22</sub>	96,2	1,73	1,23
NaS-CS-OC <sub>300</sub> H <sub>499</sub> O <sub>248</sub> (NaOH) . . . . .	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>50</sub>	98,3	0,77	0,56

Волокнистая часть ксантогенатов (оп. 1 и 3, табл. 2), нерастворившаяся в 4 и 6% щелочи, показала большее соответствие серы и натрия при анализах. Это было естественно, так как эти ксантогенаты не высаживались и не адсорбировали столь больших количеств уксуснокислого натрия, как при высаживании ксантогенатов из раствора. В этом отношении мы имеем большое число примеров в коллоидной химии и, в частности, в большой зольности высаженных оксиэтиловых эфиров целлюлозы (5, 6) по сравнению с хорошо отмытыми волокнистыми. Волокнистые нерастворимые ксантогенаты (оп. 1 и 3) довольно удовлетворительно соответствовали формулам (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>50</sub> и (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>18</sub> на одну CSSNa-группу, если принять

4\*

во внимание, что и в них, без сомнения, содержались весьма небольшие количества неотмытой уксуснокислой натриевой соли.

Ксантогенаты (оп. 2 и 4, табл. 2) довольно удовлетворительно отвечали подсчитанным формулам  $(C_6H_{10}O_5)_{22}$  и  $(C_6H_{10}O_5)_{15}$  на одну группу  $CSSNa$ . Все данные наших анализов доказывают, что мы имели дело с действительно весьма низкозамещенными продуктами, растворявшимися в 6 и 8% щелочи только после замораживания и оттаивания. Продолжительность замораживания играла при этом довольно существенную роль.

В результате проведенного лабораторного исследования была показана возможность получения вполне растворимых (при замораживании) ксантогенатов путем мерсеризации целлюлозы при комнатной температуре 8 и 12% едким натром и сульфидирования с уменьшением расхода сероуглерода в оптимальных условиях до 10% (от целлюлозы). Дальнейшая работа должна заключаться в подборе условий предварительного созревания алкалицеллюлозы для получения надлежащей вязкости и в подборе осадительной ванны. Эти работы, однако, необходимо проводить уже на укрупненной установке.

В экспериментальной части этой работы принимали участие научн. сотрудница Е. М. Нашиванко и студент Лен. университета А. Д. Батенина.

Лаборатория химии древесины и целлюлозы  
Ленинградской лесотехнической академии

Поступило  
19 V 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Руднева и Никитин, Промышл. орган. химии, 7, 398 (1939). <sup>2</sup> Шоргер и Шумэкер, Ind. Eng. Chem., 20, 114 (1937). <sup>3</sup> Davidson, Journ. Text. Inst., 25, 174 (1934); 27, 102 (1936); Папков, Промышл. орган. химии, 10, 623 (1938). <sup>4</sup> Atsuki и Fujie, реферат, Cell. Chem., XIV, 124 (1933). <sup>5</sup> Шорыгин и Рымашенская, Журн. общ. химии, 6, 1632 (1935). <sup>6</sup> Никитин и Руднева, Журн. прикл. химии, 8, 1024 (1935).