



纤维素在新的非水有机溶剂体系 中的均相衍生作用研究*

B. Philipp W. Wagenknecht I. Nehls

(民主德国科学院高分子化学研究所)

M. Schnabelrauch D. Klemm

(弗里德里希·席勒大学化学系, DDR)

林 锡 权 译

(中国科学院广州化学研究所, 广州)

提要 本文首先回顾了纤维素衍生化反应和非衍生化反应的有机溶剂, 特别是偶极非质子含氧碱性溶剂体系, 扼要介绍了纤维素在这两类溶剂中的均相酰化、烷基化和接枝共聚反应的现状。然后, 着重叙述作者利用 N_2O_4 /DMF衍生化反应溶剂体系进行纤维素酰化反应合成阴离子酯类(硫酸酯、磷酸酯)的最新研究成果。最后讨论了纤维素在新的有机溶剂体系中的均相衍生化作用的优缺点, 强调指出羟基位置的取代反应选择性控制的可能性和后处理步骤对决定产物性质的重要作用。

一、序 言

纤维素的结构与反应性之间的关系仍然是纤维素化学中的一个主要问题。在多相反应中, 总反应速率和最终产物的取代度(D. S.)取决于纤维素的超分子结构和形态结构。而从分子水平上认识, 在多相的及均相的反应中葡萄糖吡喃环内羟基位置的反应选择性(Regioselectivity)以及取代基沿聚合物链和链间分布也都取决于纤维素的超分子结构和形态结构。

25年前, 这些均相反应在纤维素化学方面只扮演一个极不重要的角色, 因为当时仅有为数不多的强酸或强碱水溶液溶剂体系可作反应介质, 或者不得不使用可溶有机溶剂的部分取代的稳定纤维素醚或酯作为原料, 这些起始反应物仍含有一定羟基可用于进一

步的改性反应。

随着各种各样纤维素非水溶剂的发现与进展, 上述情况发生了变化, 其中一些是属于非质子溶剂体系, 这对纤维素的均相衍生化反应研究无疑是一种强烈的推动力。在最近20年来由此合成出各种具有宝贵应用性能的新的纤维素衍生物。

这里, 对这些新溶剂进行分类并对它们与纤维素之间的相互作用方式作一些述评后, 紧接着首先对纤维素在这些非水溶剂中的醚化、酯化和接枝聚合反应给予简要介绍。然后更详细地阐述我们自己用 N_2O_4 /DMF溶剂体系合成水溶性纤维素阴离子酯类方面的一些最新结果, 着重强调了与反应条件密切相关的羟基位置反应选择性问题。

* 本文系B. Philipp教授应邀在中国“第二次全国纤维素会议”上所作的报告, 1988年, 12月, 广州。

二、纤维素的非水溶剂 的分类及其与纤维素相 互作用方式

基于纤维素均相生化反应考虑,我们可以把非水溶剂划分为如下两类。

1. 衍生化反应溶剂体系

纤维素溶解过程中生成不稳定共价键结合的衍生物,它容易和相当完全地被质子介质所分解,生成再生纤维素(Cellulose I)沉淀。

2. 非衍生化反应溶剂体系

纤维素溶解过程只发生分子间相互作用,没有共价键生成。

表1列出了这两类溶剂的一些例子,并着重指出与均相反应有关的溶剂体系。对于衍生化反应溶剂体系,根据纤维素溶解要求,一般每摩尔葡萄糖吡喃环单元(AGU)需要3摩尔活性组分,即使三个羟基并不完全都发生衍生化。通常, C_{6-} 羟基优先反应。二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)是最好的反应介质,其他非质子介质如吡啶、四氢呋喃或氯代烃,在某些特殊情况下也成功得到使用。

对于含一个以上组分的非衍生化反应溶

表 1 纤维素的一些非水溶剂体系

1. 非衍生化反应溶剂体系

肼
甲胺/二甲基亚砜
N-乙基吡啶氯化物
 SO_2 /低分子脂肪胺/极性有机液体
N-甲基吗啉-N-氧化物
二甲基乙酰胺/氯化锂

2. 衍生化反应溶剂体系

多聚甲醛/二甲基亚砜 → 羟甲基化反应
三氯乙醛/非质子极性液体 → 氯乙酰化反应
三甲基氯硅烷/吡啶 → 硅烷化反应
三氯乙酸 → 酯化反应
四氧化二氮/二甲基甲酰胺 → 生成亚硝酸盐

剂体系,通常只以很窄的组分组成比例内才能溶解纤维素,而溶剂的组分组成比例则视形成的分子间络合物类型而定。特别是在含氧碱性体系中,纤维素与活性溶剂组分之间形成的分子间络合物,显然 C_{6-} 羟基起着决定性作用,但是也不排除溶剂与仲羟基之间的相互作用^[1]。在二或三组分组成的溶剂体系中,视为“附加组分”(Excess Component)而存在的极性液体[最好的是DMSO、DMF、二甲基乙酰胺(DMAc),但一些体系也用甲酰胺]也可能参与形成络合物,或者实现络合物所需的溶剂化作用,或者仅起稀释剂作用以阻止活性组分自身的缔合。迄今为止,还没有一种普遍适用的理论模型可用于解释、理解和预测纤维素在这些非衍生化反应溶剂体系中溶解的作用方式,就是在不远的未来是否有,似乎也成问题,这要归结于分子间可能存在各种相互作用方式和形成的络合物的体系特殊性(亦即,不同体系形成不同的络合物结构)。同时,除了能量因素之外,还有几何因素,就是确定溶剂有效性起主要作用的活性试剂的分子大小和形状。现在业已提出两种理解纤维素-溶剂相互作用机理的概念:(1)强调纤维素酸碱两性特征的“酸-碱概念”^[2];(2)假设羟基的氧原子和氢原子参加的电子给体-受体相互作用的“EDA概念”^[3]。最近,Beger、Keck和Philipp^[4]提出偶极非质子溶剂体系和含氧(碱性)溶剂体系[单组分体系如NMMNO,双组分体系如含氧碱性极性有机溶剂与LiCl组成的体系(表2)]的细分方式(Mechanistic model):假设靠库仑作用力生成具有 Li^+Cl^- 离子偶极“扩充效应”(Amplification effect)的隐蔽离子H-键络合物,同时再次强调 C_{6-} 羟基所起的特殊作用。

衍生化的和非衍生化的这两类溶剂体系所存在的最大差别是:(1)纤维素溶解时的链降解;(2)纤维素物理结构对溶解速率及溶解完全程度的影响。在多聚甲醛/二

甲基亚砷 (PF/DMSO) 体系中, 通常认为只发生很少量链降解。NMMNO 和具有适当比例组成的 N_2O_4 /DMF 体系即使对高度超分子有序的高 $D \cdot P$ 纤维素都能迅速而完全溶解, 其他溶剂体系则要求对纤维素进行特殊活化预处理, 因为溶剂对所用纤维素样品的多晶型或链构象敏感^[1]。

表 2 纤维素的含氧碱性溶剂体系一览

1. 不加 LiCl 的纤维素胺氧化物溶剂体系
 - N-甲基吗啉-N-氧化物
 - N-甲基哌啶-N-氧化物
 - N,N-二甲基环己胺-N-氧化物
 - 三乙胺-N-氧化物
 - 三乙醇胺-N-氧化物
2. 加 LiCl 的纤维素含氧碱性溶剂体系
 - N,N-二甲基乙酰胺
 - N-甲基吡咯烷酮
 - N-甲基己内酰胺
 - N,N-六甲基磷酸三酰胺

三、纤维素在非水溶剂中的醚化、酯化和接枝聚合反应研究结果

今天, 虽然已经知道许多纤维素非水溶剂体系, 但只有少数几种体系适用于纤维素均相衍生化反应。大部分溶剂体系常常由于溶剂与所用衍生化反应试剂之间发生迅速而又剧烈的放热副反应而被排除, 在另一些情况下或观察到严重的链降解, 或者在反应早期阶段便出现聚合物沉淀, 从而使体系转变成多相反应。

在非衍生化反应溶剂体系中, NMMNO、DMAc/LiCl、N-甲基吡啶氯化物 (NMP₃, Cl) 和三组分体系 SO_2 /二乙胺 DEA/DMSO 都已分别成功用于醚化、酯化和接枝聚合反应^[5]。与醚化反应相比而言, 含氧碱性溶剂体系, 一般更适用于纤维素的烷基化反应。醚化反应时, C₆ 羟基往往优先被取代^[6]。Lukanoff^[5] 采用 DMSO 稀释的

NMMNO 溶剂进行纤维素一步羧甲基化反应, 得到高取代产物, $D.S. = 1.7$, 但也不溶于水, 所得低 $D.S. \approx 0.2$ CMC 具有极高水保留值, 约 6000%。我们在使用各种含氧碱性溶剂体系的纤维素醚化反应研究中^[7], 使用含硫和磷的酰氯和酸酐作酰化剂, 得到很不好的结果, 这是由于酰化剂与溶剂之间发生了迅速反应。用醋酸酐的乙酰化反应中, 尤其在 DMAc/LiCl 体系里反应过程十分平稳 (见表 3), 与其他研究者的结果一致。另一方面, 我们在硫酸酯化反应和磷酸酯化反应研究中, 即使 $D.S.$ 相当高, 产物仍不溶于水。Isogai^[8] 采用 SO_2 /DEA/DMSO 体系首次合成 3-氧苄基纤维素, 显然在多相体系的醚化反应中是不可能得到的。这种三组分溶剂体系用于乙烯基单体对纤维素的接枝聚合反应也很方便, 得到含亚

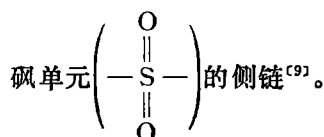


表 3 纤维素在含氧碱性溶剂体系中的醚化反应*

醚化试剂	在相应介质中醚化反应产物的 D.S.			
	NMMNO D.S. _{Acyl} D.S. _{Cl}		DMAc/LiCl D.S. _{Acyl}	
SO ₂ ·DMF	0.06	—	0.40	0.56**
HSO ₃ Cl	0.07	0.003	—	—
H ₃ PO ₄	0.02	—	—	—
POCl ₃	0.29	—	0.25	0.68**
$CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown Cl \end{array}$	0.05	—	—	—
(CH ₃ CO) ₂ O	0.06	—	0.05	0.58**

* 醚化反应的摩尔比 = $\frac{3 \text{ mol 试剂}}{1 \text{ mol AGU}}$ 。

** 在三乙胺存在下的醚化反应。

在衍生化反应溶剂体系中, 尤其是 PF/DMSO (DMF, DMAc)、三氯乙醛/偶极非质子液体和 N_2O_4 /DMF 三种体系, 在纤维素均相反应中是必然被考虑的。

PF/DMSO 体系, 甚至高 D. P. 纤维素都可以很快地溶解, 而没有明显的键降解, 在 C₆ 羟基上优先生成羟甲基。这些羟甲基犹如葡萄糖吡喃环上未取代羟基一样, 接着就可以进行烷基化反应或酰化反应, 甚至常常优先发生反应。其次, 正如我们采用 PF/DMSO 体系研究溶解纤维素的硫酸酯化反应观察到的结果那样, 该体系衍生的羟甲基可以在其后以质子介质的后处理阶段脱除去掉。按照文献[10], 用 PF/DMSO 体系进行醚化反应, C₃ 羟基优先发生取代, 而在 NMMNO/DMSO 体系则发现 C₆ 羟基首先发生烷基化反应。这个例子表明, 在纤维素均相衍生化反应中, 适当地选择溶剂体系就有可能实现控制不同位置羟基的反应选择性。PF/DMSO 体系也成功地用于纤维素与异氰酸酯的反应, 生成纤维素氨基甲酸酯, 和乙烯基单体对纤维素主链的接枝聚合反应。纤维素在三氯乙醛与偶极非质子有机液体如 DMSO 或 DMF 的混合物中溶解时, AGU 上的所有羟基都可能缩醛化, 这些半缩醛基随之可以用醋酸酐或乙酰氯^[11]进行乙酰化反应, 得到具有阻燃性能的改性纤维素醋酸酯。按照文献[12], 在三氯乙醛溶剂体系中, 纤维素可以用甲基磺酰氯或亚硫酸氯进行氯化得到相当高 D. S. 产物。

N₂O₄/DMF 体系, 由于它的酸性特征及其对酸酐和酰氯的稳定性, 所以特别适合作为纤维素酰化反应介质, 而作为醚化反应介质则性能不佳。早期曾进行过吡啶存在下经由亚硝酸酯转移酯化过程的乙酰化反应, D. S. ≈ 2 ^[13], 和用高级脂肪酸酰氯的磨木浆乙酰化反应, 得到有机溶剂可溶的产物^[14]。N₂O₄/DMF 体系特别而又十分有意义的应用领域是纤维素无机酸酯的合成。文献[15]报道了用 N₂O₄/DMF 体系的纤维素溶液制得低取代水溶性纤维素硝酸酯。正如我们在文献[16]中指出的那样, 几种“类盐”亚硝酰化合物如 NOSO₄H、NOBF₄ 和 NOSbCl

的 DMF 溶液经由形成相应的纤维素混合酯而溶解纤维素, 再用质子介质除掉亚硝酸酯基, 得到纤维素的硫酸酯、氟硼酸酯和氯代铋酸酯。又如 Schweiger^[17] 首先指出的那样, 在 N₂O₄/DMF 体系中溶解的纤维素, 与 SO₃·DMF 络合物反应可以制得中等 D. S. 和高粘度完全水溶的纤维素硫酸酯钠。我们最近的工作着力用 N₂O₄/DMF 体系和通过各种途径进行纤维素的硫酸酯化反应及磷酸酯化反应, 以制备高粘度水溶性阴离子型纤维素酯。这将在下节中作简要叙述。

四、在 N₂O₄/DMF 体系中纤维素的硫酸酯反应和磷酸酯化反应最新结果

1. 纤维素在 N₂O₄/DMF 体系中的溶解作用

如果所用溶剂中保持 N₂O₄/AGU = 3 (mol/mol) 和 DMF 中水含量低于 0.02% 的话, 那末即使高 D. P. 纤维素在 N₂O₄/DMF 混合物中, 室温下 1 小时内也能完全溶解。另一方面, 欲使山毛榉木聚糖和 D. S. = 1 的羧甲基纤维素转变成溶液, 则要求更高的 N₂O₄ 使用量和更长的反应时间。对纤维素而言, C₆ 羟基明显地被亚硝酸酯基完全取代, 正如 ¹³C-NMR 谱所示, 信号从 60.8 ppm 位移到 66.9 ppm, 而 C₂/C₃ 区信号裂分表明, 仲羟基在使用的反应条件下只发生部分取代 (见图 1)。对于 C₂/C₃ 羟基, 共价键亚硝酸酯和生成的分子间加成物之间存在几种平衡方式, 其差别可能取决于特殊反应条件^[18]。

2. 纤维素在 N₂O₄/DMF 体系中的硫酸酯化反应

纤维素在 N₂O₄/DMF 体系中溶解后, 均相条件下、在室温或略高于室温, 分别用 SO₃、NOSO₄H 或 SO₂ 硫酸酯化剂, 2~4 小时内完成硫酸酯化反应^[19], 随后使用质子液体脱除去掉残存亚硝酸酯基, 所得产物最终

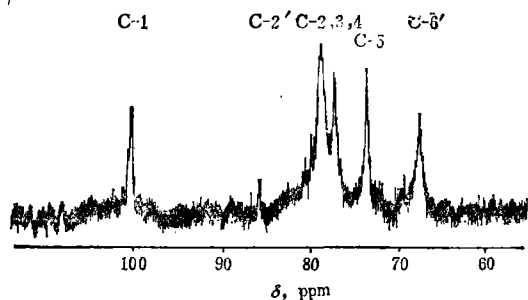


图1 纤维素在 N_2O_4 /DMF体系中溶解后 ^{13}C -NMR谱
(4mol N_2O_4 /1mol AGU)

D. S. 主要取决于硫酸酯化剂/AGU 的摩尔比, D. S. 对上述三种硫酸酯化剂的这种依赖性基本相似。与此相比, 用 SO_3 所得产物的 D. S. 值略高一些 (见图 2)。原则上, 将硫酸酯化剂与 N_2O_4 /DMF 溶液一起加到预膨胀纤维素中或在溶解时, 使用 N_2O_4 /AGU 摩尔比小于 3 时, 反应过程可以变成由多相体系逐渐转变到均相体系的“准均相 (Quasi-homogeneous)”反应过程。要得到重复结果, 不论使用那种硫酸酯化剂, 体系水含量都必须相当恒定和非常低 (0.01%)。

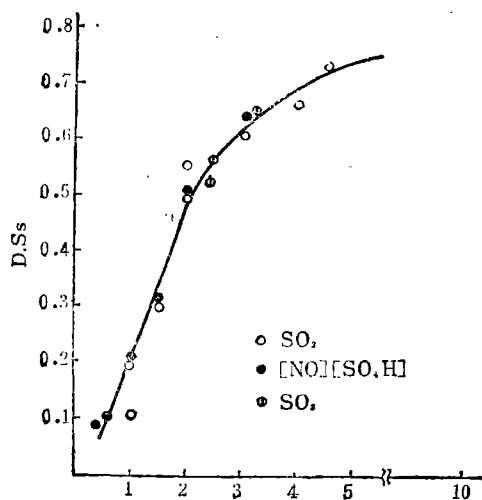
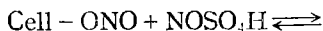
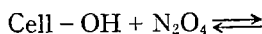


图2 纤维素在 N_2O_4 /DMF体系中溶解后的均相硫酸酯化反应的纤维素硫酸酯D.S., 对(酯化剂/AGU)摩尔比的依赖关系

在均相纤维素硫酸酯化反应中, $NOSO_4H$ 和 SO_2 的反应过程表现十分相似, 不但D. S. 对硫酸酯化剂/AGU摩尔比的依赖性, 而且取代作用的羟基位置的反应选择性, C_6 羟基独特地被硫酸酯化了^[20]。表明, 这两种情况的硫酸酯化反应过程都经由转移酯化作用, 同时我们认为当使用 SO_2 时, 还是以 $NOSO_4H$ 活性中间体形式, 并按如下反应式与 C_6 羟基上的亚硝酸酯基反应:



当使用 SO_3 时, 也与亚硝酸酯基发生转移酯化作用, 显然纤维素溶解时生成的 HNO_3 也参与反应:



可是, 除发生上述转移酯化作用之外, 纤维素羟基与这种试剂的直接酯化反应也是很有可能的。

经脱除掉残存亚硝酸酯基及中和半酸酯最后得到的纤维素硫酸半酯钠的 ^{13}C -NMR谱证明, 用 $NOSO_4H$ 和 SO_2 作硫酸酯化剂时, 仅在66.9ppm处出现一个 C_6 信号, 而用 SO_3 作硫酸酯化剂时, 在80.1ppm处的 C_2/C_3 区也出现信号, 同时观察到 C_1 信号的裂分峰。

当硫酸酯化反应结束后, 向反应体系加入少量水, 对反应过程和取代的羟基位置的反应选择性影响的有关结果, 如表4所示。对于 SO_2 和 $NOSO_4H$ 硫酸酯化剂而言, 加入的水对D. S. 值和羟基位置的反应选择性没有影响; 而用 SO_3 硫酸酯化剂时, 总D. S. 值则有明显增加, 这是由于仲羟基上发生了独特的“后硫酸酯化作用”缘故, 并为最终产物的 ^{13}C -NMR谱再次揭示。一个可能的解释是: 认为这些游离羟基的取代作用受它们与 N_2O_4 反应生成的分子间加成物的阻碍,

表 4 水对纤维素硫酸酯化反应体系取代度
D. S._p的影响

硫酸酯化试剂	摩尔比*	加入水量**	D. S. _p
SO ₂	2	—	0.69
		+	0.66
SO ₃	1	—	0.56
		+	0.86

* 酰化剂/AGU(mol/mol)。

** 硫酸酯化反应3小时后,每份纤维素加入5份H₂O,并继续反应15分钟。

表 5 纤维素硫酸酯的制备和性质
(用SO₂作酰化剂)

D. S. 范围	酯化方法	流 变 性 质	应 用
0.3~0.6	Q	高粘度	微胶 囊的增 稠剂
0.3~0.6	H	超高粘度	
0.25~0.35	Q	中粘度	凝胶
		含K ⁺ 离子的热可逆凝胶	
0.12~0.20	Q	热可逆凝胶	吸附剂
0.05~0.10	Q	可溶胀产物	

Q: 准均相酰化反应 (QuasiHomogeneous Acylation)。

H: 均相酰化反应 (Homogeneous Acylation)。

当水加到反应体系中时,这种加成物就被分解破坏,这样刚刚释放游离出的仲羟基对硫酸酯化反应变得更活泼。除了1.硫酸酯化反应本身的参数之外,2.后处理条件即:①H⁺-型纤维素硫酸亚硝酸酯在酸性反应体系中滞留的时间和温度;②脱除去掉残存亚硝酸酯基所选用的质子溶剂种类,3.H⁺-型纤维素硫酸酯沉淀物以及其中和至纤维素硫酸酯钠之前滞留时间都对确定最终产物的应用性能起决定性作用。

在进行中和之前,溶解的H⁺-型纤维素硫酸亚硝酸酯以及沉淀出的H⁺-型纤维素硫酸酯都会遇到水解引起的链降解,因此为了得到具有高溶液粘度的产物,H⁺-型产物的滞留时间应当尽量短。除此之外,总D. S. 和特别是可离子化的半酯基含量会随沉淀剂种

类和沉淀出的H⁺-型产物在所用质子溶剂中滞留时间而改变^[21]。同时,尤其是使用无水甲醇和乙醇作沉淀剂时,聚合物链有可能通过硫酸半酯基而发生交联。因此,通过改变和适当调节硫酸酯化反应条件及后处理过程、纤维素硫酸酯钠的总D. S._p、离子基团量,取代基分布及其水溶液流变性质都可以在相当广范围内改变以满足特殊应用要求。表5列举出SO₂作酰化剂合成的纤维素硫酸酯的性质及其应用。

3. 纤维素在N₂O₄/DMF体系中的磷酸酯化反应

我们用N₂O₄/DMF体系成功地合成了即使D. S. 低于0.3也能完全水溶的纤维素硫酸酯,这一成功促进我们对该体系的研究,并得到直至今天尚未报道的低D. S._p、完全水溶性和高溶液粘度的纤维素磷酸酯。这个研究中遇到的主要问题是聚合物的亲水性和引进大量多官能磷酸酯基而引起的共价键交联之间的对抗性。因此,必须发展一种即使D. S. 足够高又保证水溶性的交联最小的产物合成方法。我们曾尝试将亚硝酸酯基转移酯化的原则应用到与POCl₃的反应中,期望经由生成的NOCl去消除亚硝酸酯基,结果因为只得到不溶的产物而告失败^[22]。当过量的三乙胺(TEA/AGU=10~15)存在时,生成了相当高的D. S._p=1.0(POCl₃/AGU=3);当TEA用量保持不变时,D. S._p随POCl₃/AGU摩尔比迅速增加;当POCl₃用量保持不变时,D. S._p也随TEA/AGU摩尔比迅速增加。根据这条路线得到D. S._p≈0.3的纤维素磷酸钠或三乙胺盐,它是一种高度膨胀的凝胶,其水保留值大于2000%,但不能溶解呈透明溶液。使用CMC(D. S._p=0.7)作原料进行磷酸酯化反应,尽管期望羧甲基能起空间效应,可是仍得到不溶于水的产物。显然,在磷酸酯化反应的一开始就发生大量的交联。为了得到真正水溶性高粘度的纤维素磷酸酯,必须满足两个先决条件:

(1) 削减三官能性 POCl_3 试剂的官能度, 阻止纤维素链的交联;

(2) 选择一种适当的质子介质, 对初始反应产物进行水解后处理, 以解除已经生成的交联键。

一种削减 POCl_3 试剂官能度的有效方法是: 利用 1mol POCl_3 与 $2\text{mol N}_2\text{O}_4$ 反应生成的低活性基团(可能是硝基)*来代替高活性的 Cl -官能基, 以 NOCl 形式来消除 Cl 原子。使用这种试剂, D. S._p 值可达1.5, 同时能得到 $\text{D. S.}_p \approx 1.0$ 水溶性产物。在给定的 POCl_3/AGU 摩尔比下, 发现 D. S._p 值为使用未改性 POCl_3 试剂的两倍。按照这条合成路线, 还发现在给定的改性 POCl_3/AGU 摩尔比时, 体系中的 TEA 用量对 D. S._p 值有强烈影响, 如图3所示。水解后处理是满足获得高粘度水溶性纤维素磷酸酯的另一个先决条件, 即是凝胶状产物在丙酮/水混合物中, 室温下水、乙醇或醋酸水溶液至少处理几小时。利用这种水解后处理方法, 能消除纤维素链中残存的亚硝酸酯基和裂解掉残存的 $\text{P}-\text{Cl}^1$ 键, 同时磷酸酯基也很可能水解去掉一些。按照这条路线合成的纤维素磷酸酯的组成和溶解性已列于表6, 表明完全水溶性产物的 D. S._p 值的宽度范围。

表6 纤维素磷酸酯的 D. S._p 和溶解性

D. S._p	溶解性	
	1N NaOH	H_2O
0.05	—	—
0.16	+	—
0.34	+	+
0.44	+	+
1.24	+	—

+ 完全可溶; — 不完全可溶。

与硫酸酯化反应相比, 纤维素在 $\text{N}_2\text{O}_4/\text{DMF}$ 体系中的磷酸酯化反应的机理仍有待揭示, 特别是酰化反应本身和后处理。在 ^{13}C -NMR谱中没有观察到取代的 C_6 羟基信

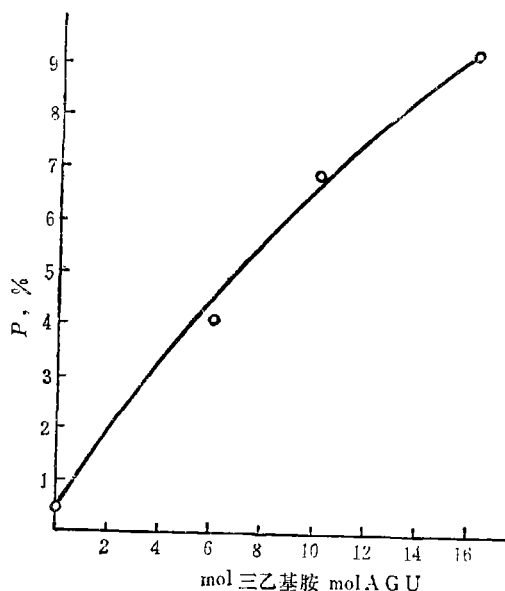
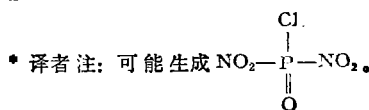


图3 纤维素在 $\text{N}_2\text{O}_4/\text{DMF}$ 体系中使用 1.5mol POCl_3 〔用 N_2O_4 改性, 以 AGU 摩尔计〕进行磷酸酯化反应制备的纤维素磷酸酯的磷(wt%)对(三乙胺/ AGU)摩尔比依赖关系

号, 表明在 C_6 羟基上没有发生预期的磷酸酯基对亚硝酸酯基的转移酯化反应。看起来仲羟基更有可能被磷酸酯基优先取代。再则, 在纤维素链中没有检测到焦磷酸酯基团, 在质子介质中这种基团的水解后处理时可能会起一些有利作用。这里非常扼要地提出的这些问题是我们近期工作正在进行的课题。

五、讨论和结论

总的说来, 新的有机溶剂体系应该看作纤维素化学的一个重要财富, 特别是非质子介质, 它可以用于均相纤维素衍生化反应。利用新的有机溶剂体系作反应介质, 利用均



相衍生化反应方法：(1) 可以合成迄今未知的新的纤维素衍生物；(2) 可以实现使取代基沿链和链间非常均匀分布的部分取代的传统纤维素醚和酯合成，即使低 D. S. 也已能完全溶解；(3) 同时，现在可以在一定程度上控制 AGU 内羟基位置的反应选择性。另一方面，这里还必须指出的是，对于纤维素衍生物合成来说，这条途径也有一定局限性：虽然发现了许多纤维素溶剂，但必须始终考虑到溶剂体系与衍生化反应的试剂之间的副反应，同时因纤维素或反应产物的沉淀会过早地由均相体系转变到多相体系，所以完全适合作为衍生作用的介质只有少数几种。还有，由于溶液粘度的原因，在均相衍生化反应中，要求聚合物的浓度相当低，约 5% 或更低一些。事实上，鉴于所用有机溶剂回收和循环的必要性，这样均相衍生化反应与相应的多相方法相比就变得更加昂贵。

根据我们和其他研究组织的现有实验，非衍生化反应溶剂体系 (NMMNO、DMAc/LiCl、SO₂/DEA/DMSO 和 N-烷基吡啶氯化物) 和衍生化反应溶剂体系 (PF/DMSO、N₂O₄/DMF 及三氯乙醛/DMSO)，它们应优先被考虑用作均相反应介质。诚然，PF/DMSO 体系和 DMAc/LiCl 能用于纤维素的烷基化反应以及有机酸酐或酸酐的酰化反应，而 N₂O₄/DMF 溶剂体系是非常适合用于制备纤维素的无机酸酯。

根据我们对均相纤维素衍生化反应的实验研究表明，产物性质决不仅仅取决于衍生化反应方法本身，而是极大程度上依赖于反应产物的分离、钝化和干燥等的后处理过程，主要归咎于可能产生的产物降解作用和交联反应。

考虑到均相纤维素衍生作用的工业应用，必须首先指出的是，纤维素学科的这个领域发展十分迅速，但是仍处于实验室阶段，因此目前还不可能作出确切的预言。根据我们的看法，出于经济原因，均相方法将不能替

代制备传统纤维素衍生物的多相方法。可是，采用纤维素新的溶剂体系进行均相衍生化反应对于小规模精细化工产品的合成提供了一个极好的途径，例如生产生物医药领域里要求具有以共价键连接的特殊基团的产品以及控制取代基分布的产品。

参 考 文 献

- [1] Schleicher, H., Philipp, B. and Kabrelian, V., *Das Papier* 1988 42, in press.
- [2] Turbak, A. F., Hammer, R. R., Davis, R. R. and Hergert, H. L., *Chem. Tech.*, 1980 10, 51.
- [3] Philipp, B., Schleicher, H. and Wagenknecht, W., *Cell. Chem. Technol.*, 1978 12, 529, *Chemtech*, 1977, 702.
- [4] Berger, W., Keck, M. and Philipp, B., *Cell. Chem. Technol.*, 1988 22, 387.
- [5] Philipp, B., Lukanoff, B., Schleicher, H. and Wagenknecht, W., *Z. Chemie*, 1986 26 50.
- [6] Johnson, D. C., UP—Patent 3 447 939.
- [7] Wagenknecht, W., Philipp, B. and Keck, M., *Acta Polymerica*, 1985 36, 697.
- [8] Isogai, A., Ishizu, A. and Nakano, J., *Sen-i Gakkaishi*, 1984 40, 66.
- [9] Tsuzuki, M., Hagiwara, N., Shiraishi, N. and Yokoto, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980 25, 2721, 2909.
- [10] Nicholson, M. D. and Johnson, D. C., *Cell. Chem. Technol.*, 1977 11, 349.
- [11] Seymour, R. B. and Johnson, E. L., *J. Polymer Sci.*, 1978 16, 1.
- [12] Ishii, T., Ishizu, A. and Nakano, T., *Carbohydrate Res.*, 1977 59, 115.
- [13] Mamson, P. and Westfeld, L., *Cell. Chem. Technol.*, 1980 14, 13.
- [14] Jap. Patent 82/02 360.
- [15] Chermont, L. P. and Bender, F., *J. Polymer Sci.*, 1972 A1, 1669.
- [16] Wagenknecht, W., Philipp, B., Schleicher, H. and Beierlein, I., *Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch.*, 1977 28, 422.
- [17] Schweiger, R. G., *Carbohydrate Res.*, 1979 70, 185.
- [18] Nehls, I., Wagenknecht, W. and Philipp, B., *Acta Polymerica* 1986 37, 610.
- [19] DDR—Patent, 152 565, 1981.
- [20] Philipp, B., Nehls, I. and Wagenknecht, W., *Carbohydrate Res.*, 1987 164, 107.
- [21] Philipp, B., Wagenknecht, W. and Holzapfel, G., *Cell. Chem. Technol.*, 1985 19,

331.

[22] Wagenknecht, W. and Philipp, B., *Faser-**forsch. u. Textiltechnik/Z. Polymer-*
forsch., 1978 29, 645.

Cellulose Derivatization in the New Non-aqueous Cellulose Solvents

B. Philipp, W. Wagenknecht and I. Nehls

(Academy of Science of the GDR, Institute of Polymer Chemistry "Erich Correns" in Teltow-Seehof)

M. Schnabelrauch and D. Klemm

(Friedrich-Schiller-University of Jena, Department of Chemistry)

Summary In this paper, the derivatizing and non-derivatizing organic solvents for cellulose with special accentuation of dipolar-aprotic, O-basic solvent systems, are surveyed and the present state of knowledge on homogeneous acylation, alkylation and graft polymerization of cellulose in both categories of solvents is reviewed briefly. Recent results of the authors' work are then presented on the acylation of cellulose to anionic esters (sulphate and phosphate), especially in the derivatizing solvent system " $\text{N}_2\text{O}_4/\text{DMF}$ ". Finally, the advantages and the shortcomings of homogeneous cellulose derivatization in the new organic solvents are considered in a general discussion, accentuating the possible control of regioselectivity of substitution and the important role of the steps of after-treatment in determining product properties.

国际会议消息

MACRO 90, 33次IUPAC国际大分子会议, 1990.7.8-7.13, IUPAC-蒙特利尔, 加拿大.

IUPAC Macro 90 Secretariat, Dept. of Chem. Eng., McGill Univ. 3480 University St., Montreal, Quebec, Canada, H3A 2A7

第3次欧洲共混高分子会议, 1990.7.24-7.26, PRI, MGUK-剑桥, 英国.

The Conference Office, The Plastics and Rubber Institute, 11 Hobart Place, London, SW1W 0HL

SYMPOL 90: 聚合反应机理和动力学, 1990.9.10-9.13, UMPC/GFP/CNRS/IUPAC-巴黎

SYMPOL 90, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Tour 44-ler etage, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France.

(下转第18页)