

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

# СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1962

## К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КИСЛОРОДОМ

### XI. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ НА ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*O. П. Козьмина, М. К. Александрович*

В технических эфирах целлюлозы в большем или меньшем количестве содержатся примеси солей металлов, особенно железа, внесенных с сырьем, из аппаратуры при синтезе, а также из плохо очищенной воды при промывках.

Учитывая многочисленные литературные данные о катализитическом влиянии солей металлов переменной валентности на окисление органических соединений, важно было выяснить их роль в процессе окисления эфиров целлюлозы атмосферным кислородом. С этой целью нами в предварительно очищенные от металлических примесей эфиры вводились добавки ацетатов и других солей металлов и было установлено ясно выраженное ингибирующее действие солей железа и меди, некоторый эффект торможения наблюдался у солей и гидроокисей щелочных металлов [1—4]. Эти выводы позволили нам объяснить интересовавшие промышленность причины различной устойчивости технической этилцеллюлозы при переработке ее в пластмассы, в частности партий, долго хранившихся в контакте с воздухом [1]. Оказалось, что партии этилцеллюлозы, наиболее устойчивые к нагреванию, имели при прочих близких характеристиках повышенную зольность (0,25—0,55%) и содержание железа (0,10—0,25%)<sup>1</sup>. О стабилизирующем действии добавок солей меди к этилцеллюлозе имеются патентные рекомендации [5].

В данной статье представлены результаты наших опытов по изучению действия солей (наftenатов)<sup>2</sup> металлов переменной и постоянной валентности на процесс окисления этилцеллюлозы.

На рис. 1, 2 и 3 показаны различные периоды индукции при окислении этилцеллюлозы в зависимости от природы металла и его количества. Наftenаты меди больше других солей увеличивают период индукции и по окончании его замедляют окисление, в отличие от наftenатов железа, добавки которых удлиняют лишь периоды индукции, но не сказываются на скорости развивающегося процесса. Наftenаты свинца ведут себя как замедлители окисления (рис. 1, б). Наftenаты кобальта и марганца, наоборот, ускоряют процесс. С увеличением количества наftenатов усиливается их действие и как отрицательных, и как положительных катализаторов (рис. 1, 2), но не замечено двойственной функции (промотирующей и ингибирующей окисление) этих солей в зависимости от их количества, как это наблюдалось Кнорре, Чучкиной и Эмануэлем [6] при окислении

<sup>1</sup> Кроме железа в значительных количествах в золе содержатся натрий, кальций, хром и следы никеля, меди, марганца и др. в виде хлоридов, сульфатов, карбонатов и окисей, а также окись кремния; реакция золы — щелочная.

<sup>2</sup> Наftenаты выбраны как хорошо растворимые в общих с этилцеллюлозой растворителях и совместимые с ней. Наftenаты железа и других металлов переменной валентности, как хорошо растворимые в углеводородных средах, используются обычно в качестве катализаторов жидкокфазного окисления углеводородов, в оккосинтезах и при полимеризации ненасыщенных соединений.

углеводородов в жидкой фазе. Добавки солей алюминия и цинка практически не оказывают влияния на окисление этилцеллюлозы (рис. 3), а щелочных металлов — замедляют процесс (рис. 4).

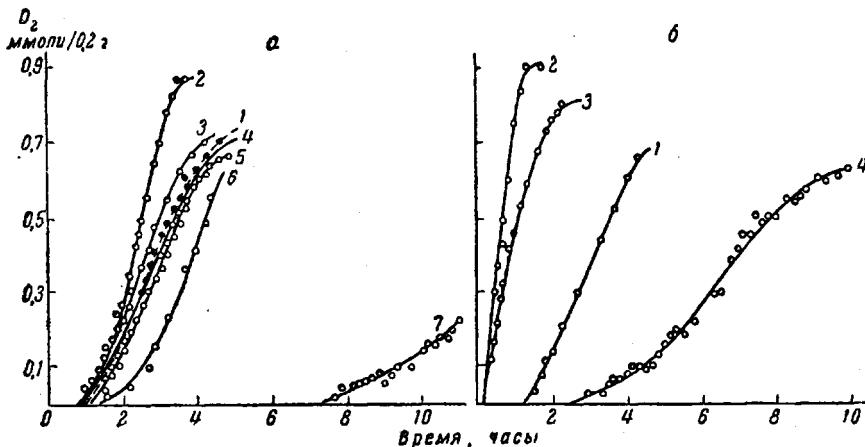


Рис. 1, а и б: Кинетические кривые окисления этилцеллюлозы при 130° добавками  $2,466 \cdot 10^{-6}$  молей нафтенатов металлов на грамм·этилцеллюлозы (а) и  $49,32 \cdot 10^{-6}$  моль/г этилцеллюлозы (б):

1 — без добавки; 2 — Mn; 3 — Co; 4 — Pb; 5 — Sn; 6 — Fe; 7 — Cu

Результаты, аналогичные приведенным на рис. 1—4, были ранее нами получены и с добавками ацетатов тех же металлов к этилцеллюлозе [1]. В контрольных опытах проверяли действие нафтеновой кислоты, которая могла образоваться вследствие распада солей в условиях реакции, и было показано, что присутствие кислоты не оказывает влияния на процесс окисления этилцеллюлозы.

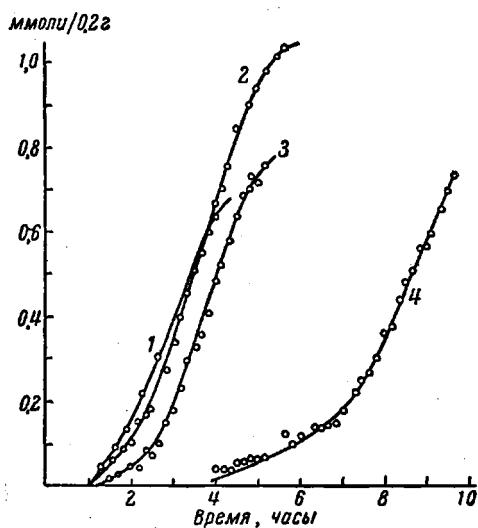


Рис. 2

Рис. 2. Торможение процесса окисления этилцеллюлозы нафтенатом железа в зависимости от его количества:

1 — без добавки нафтената, 2, 3, 4 — с добавками соответственно  $0,86 \times 10^{-6}$  (0,05%),  $1,76 \times 10^{-6}$  (0,1%) и  $2,64 \times 10^{-6}$  (0,3%) моля нафтената на грамм этилцеллюлозы

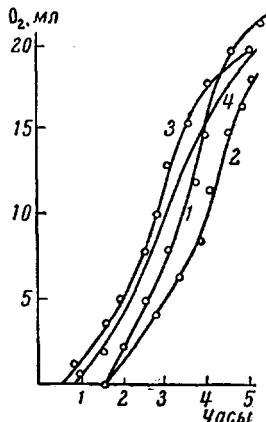


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые окисления этилцеллюлозы при 130° с добавкой  $1,85 \cdot 10^{-6}$  моля на грамм этилцеллюлозы (1%) нафтената цинка (2) того же образца без добавки (1), с добавкой  $1,85 \cdot 10^{-6}$  моль/г этилцеллюлозы нафтената алюминия (4) и без добавки (3).

Если сопоставить ингибирующую способность солей металлов переменной валентности с окислительно-восстановительными потенциалами металлов, то оказывается, что ингибирующий эффект увеличивается ( $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Pb}$ ) с понижением и уменьшается с возрастанием окислительно-восстановительных потенциалов металлов исследованных солей ( $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+ + 0,167 v$ ;  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 0,77 v$ ;  $\text{Pb}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+} + + 1,69 v$ ) [7]. Соли кобальта и марганца, обладающие наиболее высокими потенциалами ( $\text{Co}^{3+} + e \rightarrow \text{Co}^{2+} + + 1,84 v$ ;  $\text{Mn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + + 1,84 v$  [7]), уже не ингибируют, а, наоборот, ускоряют окисление. Эти процессы, несомненно, связаны с переносом электронов и должны зависеть от электронно-донорной и электронно-акцепторной активности ингредиентов системы.

Тинякова, Долгоплоск и др. [8, 9] показали, что органические гидроперекиси взаимодействуют с металлами переменной валентности как окислители и как восстановители. Наши выводы об ингибирующей функции окисленных солей металлов переменной валентности согласуются с выводами Уотерса и др. английских ученых.

Бэмфорд успешно применил хлорное железо для обрыва цепей в процессе полимеризации ненасыщенных соединений с целью изучения кинетики процесса [10].

Для более конкретного суждения о механизме действия солей металлов нет еще достаточных экспериментальных данных.

Гликман с сотрудниками [11] объясняют стабилизирующее действие гидроокисей натрия и кальция при нагревании этилцеллюлозы образованием солей за счет карбоксилов, обычно имеющихся в техническом эфире в очень малых количествах [12]. Карбоксильные группы, конечно, могут оказывать ускоряющее действие на окисление этилцеллюлозы с кислородом, как и вообще кислоты, но объяснение окислительного распада этилцеллюлозы только за счет карбоксильных групп неосновательно, в чем нетрудно убедиться при окислении образцов этилцеллюлозы, не содержащих карбоксильных групп. Простые эфиры, как известно, легко окисляются кислородом за счет подвижных атомов водорода у эфирных С-атомов в их молекулах, что доказано нами и на примере этилцеллюлозы [13, 14].

Выдерживание этилцеллюлозы в растворе с добавками солей металлов переменной валентности [3], а также обработка ее солями и гидроокисями щелочных металлов с последующим их удалением [1] действительно приводит к некоторой стабилизации этилцеллюлозы против термоокислительной деструкции, что наблюдается в рамках увеличения периодов индукции до величин, характерных для свежеприготовленных образцов этилцеллюлозы.

Периоды индукции при окислении эфиров при нагревании, как нами неоднократно указывалось [3, 15], сокращаются по мере предварительного хранения эфира в контакте с воздухом. Щелочные и другие обработки (кипячение, переосаждение [16]) оказывают влияние в связи с разрушением активных центров реакции окисления этилцеллюлозы и, прежде всего, перекисных соединений.

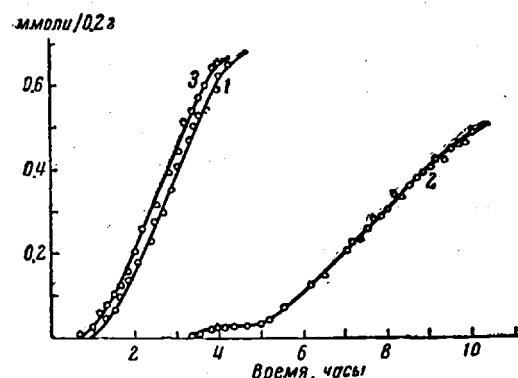


Рис. 4. Кинетические кривые окисления этилцеллюлозы при 130°:

1 — без добавки; 2 и 3 — с добавками нафтената натрия  $4,92 \times 10^{-6}$  (1%),  $7,48 \times 10^{-6}$  (0,15%) моля на грамм этилцеллюлозы

## Экспериментальная часть

**Исходные материалы и метод.** Очистка этилцеллюлозы<sup>1</sup>. Для исследования использовали техническую этилцеллюлозу ( $\gamma$  240—250), которую очищали предварительно от минеральных примесей. Применяли различные приемы безкислотной очистки. Наиболее простой и эффективный способ — фильтрация разбавленных (1%-ных) растворов этилцеллюлозы через обеззоленный березовый активированный уголь. При многократном пропускании раствора через колонки с углем удается снизить содержание золы до 0,005—0,008%. Несколько худшие результаты получаются при фуговании 1%-ных растворов этилцеллюлозы на центрифуге (3500 об./мин.), причем минерализованная часть преимущественно оседает в виде небольших плотных осадков.

Очищенные растворы концентрируют отгонкой растворителя в вакууме или в токе азота обычно до концентрации 4% и из них осаждают этилцеллюлозу равномерной подачей в осадитель при сильном перемешивании, именно из растворов в водорастворимых растворителях (acetон) — водой, из спирто-бензольных растворов — петролейным эфиром и т. п. Удобнее переосаждать этилцеллюлозу из растворов в концентрированной уксусной кислоте, разбавленной (10%-ной) уксусной кислотой: при этом содержание минеральных примесей снижается до 0,01%. При повторении операции растворения — осаждения можно достичь еще более полной очистки. Уксусная кислота практически не действует на этилцеллюлозу и ее уксуснокислые растворы могут длительно храниться без изменений.

Очистка этилцеллюлозы посредством уксусной кислоты совершенно не сказывается на прохождении процесса окисления этилцеллюлозы.

Техническая этилцеллюлоза имеет серовато-желтоватый оттенок, и растворы ее соответственно окрашены. Окраска обусловлена не только минеральными примесями (соединения железа), но отчасти и органическими продуктами распада целлюлозы при синтезе. Последние хорошо адсорбируются углем, так что при фильтрации через активированный уголь получаются бесцветные растворы.

Минеральные примеси определяли обычным приемом сожжения и химического и спектроскопического анализа золы. В золе большинства образцов преобладали соли и окислы железа, которые и составляли основную часть примесей металлов переменной валентности.

Для контроля за очисткой от железа удобно использовать метод двойного магнитного лучепреломления.

**Приготовление нафтенатов металлов.** Для приготовления нафтенатов железа, меди, марганца, кобальта, свинца исходили из их азотнокислых солей, для приготовления нафтенатов олова и хрома — из солянокислых. Навеску очищенной нафтеновой кислоты нейтрализовали 10%-ным раствором KOH (до точки перехода с фенолфталеином). Раствор нафтенового мыла нагревали и в него при сильном перемешивании по каплям вливали 10%-ный раствор соли металла. Полученные нафтенаты различных металлов отмывали горячей водой до отрицательной реакции на анион и сушили в вакууме до постоянного веса и анализировали.

**Приготовление пленок этилцеллюлозы с добавками солей и их окислением.** Навеску нафтената растворяли в спирто-бензольной смеси (30 : 70) и в раствор при перемешивании вводили навеску этилцеллюлозы до полного растворения. Из раствора посредством специальной кюветы отливали на зеркальном стекле пленку ровной заданной толщины, не превышающей 25  $\mu$ . Окисление проводили в приборе с непрерывной внутренней циркуляцией (для выдувания летучих продуктов реакции) и с автоматическим измерением расхода кислорода, принцип работы которого был сообщен ранее [9].

## Выходы

1. Радикальный характер процесса окисления эфиров целлюлозы кислородом подтверждается тормозящим и ускоряющим действием на него солей металлов переменной валентности.
2. Ингибирующий эффект солей (нафтенатов) металлов переменной валентности увеличивается с понижением и уменьшается с возрастанием окислительно-восстановительных потенциалов металлов; нафтенаты марганца и кобальта действуют каталитически.
3. Соли щелочных металлов ингибируют окисление эфиров целлюлозы.

<sup>1</sup> В разработке метода очистки этилцеллюлозы от минеральных примесей принимала участие П. А. Славецкая.

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, М. К. Александрович, Отчеты Института высокомолекулярных соединений АН СССР за 1953—1955 гг.
2. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Доклад на IX Конференции по общим вопросам физики и химии высокомолекулярных соединений, Тезисы, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 166.
3. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Е. Н. Матвеева, М. К. Александрович, Ж. общ. химии, 28, 3202, 1958.
4. О. П. Козьмина, Доклад на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Сб. рефератов, Изд. АН СССР, М., 1959, № 6, стр. 68.
5. Пат. США 2561892, 2561893; Off. Gaz. U. S. Pat. Office 648, № 4, 1190, 1951.
6. Д. Г. Кэрр, Л. Г. Чучкина, Н. М. Эмануэль, Сб. Окисление углеводородов в жидкой фазе, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 145.
7. Справочник химика, т. 3. Госхимиздат, 1952, стр. 552.
8. Е. И. Тинякова, Т. Г. Журавлева, Ж. общ. химии, 29, 1262, 1959.
9. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, М. Б. Рабинович, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 702.
10. С. Н. Ватford, A. D. Jenkins, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, СССР, Москва, 14—18 июня 1960, Доклады и авторефераты, секция II, стр. 43..
11. С. А. Гликман, О. Г. Ефремова, М. С. Кудряшева, А. Б. Маркман, Ж. прикл. химии, 28, 877, 1955.
12. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Ж. прикл. химии, 31, 601, 1958.
13. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, А. Ф. Луковников, В. А. Молотков, А. К. Хрипунов, Высокомолек. соед., 4, 546, 1962.
14. О. П. Козьмина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 2226.
15. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Е. Н. Матвеева, Докл. АН СССР, 114, 789, 1957.
16. С. А. Гликман, О. Г. Ефремова, И. К. Косярева, А. И. Сомонова, Ж. прикл. химии, 31, 1087, 1958.

ON THE MECHANISM OF THE OXIDATION OF CELLULOSE ETHERS  
BY OXYGENXI. EFFECT OF METAL SALTS ON THE OXIDATION OF  
ETHYLCELLULOSE*O. P. Kozmina, M. K. Aleksandrovich*

## Summary

An inhibiting and accelerating action has been observed for salts (naphthenates) of varying valency metals on the oxidation of ethylcellulose by oxygen. The inhibiting effect increases with decrease in redox potentials of the metals in the order: Cu > Fe > Pb. Cobalt and manganese naphthenates possessing higher redox potentials accelerate the thermo-oxidative breakdown of ethylcellulose. Sodium and potassium naphthenates somewhat inhibit the oxidation; zinc and aluminum naphthenates have no effect.