

661. 728. 892.2

К МЕХАНИЗМУ ОКИСЛЕНИЯ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
КИСЛОРОДОМ

XIV. ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*В. И. Курлянкина, О. Н. Козьмина**

Первые кинетические исследования процесса окисления этилцеллюлозы атмосферным кислородом были проведены Мак-Берни [1]. Наблюдаемые общие закономерности процесса позволили автору предвидеть в общем реальную схему реакции, но детально процесс изучен не был. Нами более обстоятельно изучен химизм окисления простых эфиров и, в частности, этилцеллюлозы: исследован состав низкомолекулярных продуктов реакции [2, 3], доказано химически и полярографически строение образующихся перекисных соединений [4, 5], найдены новые функциональные группы, возникающие в макромолекуле этилцеллюлозы при окислении [6].

Для расшифровки механизма реакции изучалось окисление этилцеллюлозы, меченоей радиоуглеродом (C^{14}), в этоксильных группах [7] и в пирановом кольце макромолекулы эфира [8] и было показано, что целлюлозная цепь разрушается с образованием $HCOOH$, CO_2 и CO , причем 20—25% этих соединений возникает из первого углеродного атома глюкозного звена макромолекулы целлюлозы.

В настоящем сообщении приводятся данные, позволяющие охарактеризовать процесс окисления этилцеллюлозы с количественной стороны.

На рис. 1 показаны скорости поглощения кислорода при различных температурах, а на рис. 2 — зависимость логарифмов скорости поглощения кислорода и величины, обратной продолжительности индукционного периода, от величины, обратной абсолютной температуре.

Точки на рис. 2 удовлетворительно ложатся на прямые линии, что позволяет рассчитать энергию активации суммарного процесса окисления как по скорости поглощения кислорода, так и по величинам периодов индукции: в первом случае она равна 26,7 ккал/моль, во втором — 27,4 ккал/моль.

На рис. 1 параллельно с поглощением кислорода приведены кривые накопления перекисей в пленке эфира, откуда видно, что количество их к концу индукционного периода превышает в ~10 раз содержание перекисей, образующихся при хранении образцов при комнатных условиях, а максимальная концентрация соответствует развившемуся процессу окисления со стационарной скоростью потребления кислорода и достигает 10—12 перекисных групп на 100 глюкозных остатков (при 110—120°). На рис. 3—5 дана кинетика накопления перекисных групп и их распада с образованием вторичных продуктов окисления.

Из рис. 3 видно, что образование всех низкомолекулярных соединений начинается одновременно с началом поглощения кислорода и следует

* Исследование процесса методом ИК-спектров проводилось под руководством А. Б. Поляка.

за накоплением гидроперекисей в молекуле этилцеллюлозы. Основным низкомолекулярным продуктом разложения гидроперекисей является ацетальдегид; количество его в несколько раз превосходит концентрацию всех остальных продуктов.

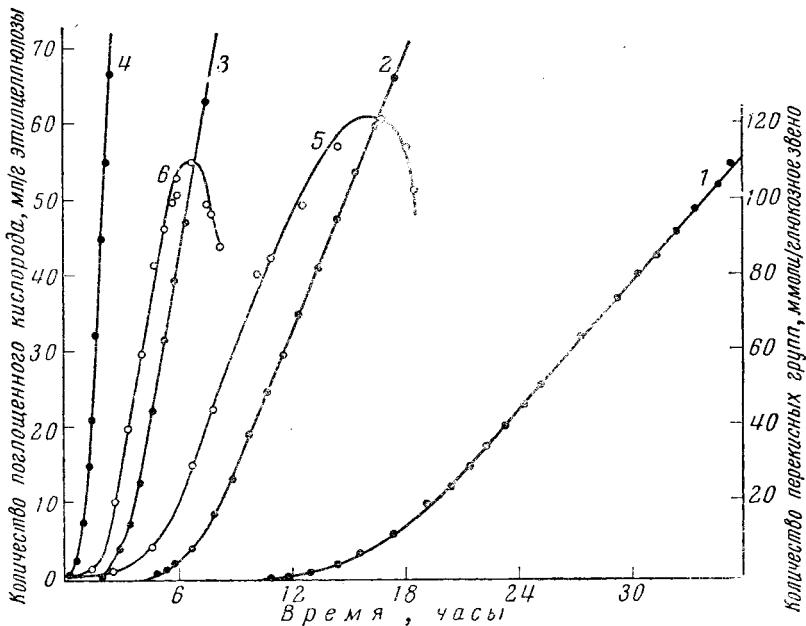


Рис. 1. Поглощение кислорода при окислении этилцеллюлозы и образование гидроперекисей в макромолекуле эфира:
1, 2, 3 и 4 — поглощение кислорода при 100, 110, 120 и 130°; 5 и 6 — накопление гидроперекисей при 110 и 120°

Наряду с ацетальдегидом пропорционально количеству прореагированного кислорода образуется этиловый спирт, свободный и связанный в виде этилформиата, иmonoоксидаэтилперекись—продукт взаимодействия гидроперекиси этила и ацетальдегида

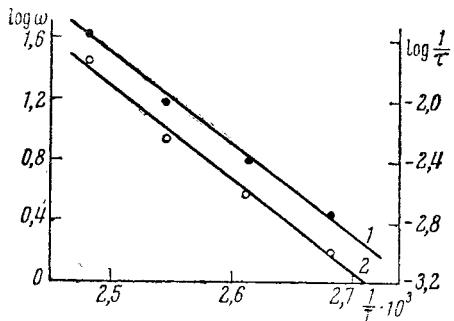
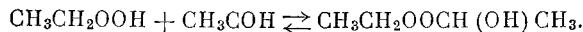


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости поглощения кислорода (1) и логарифма величины, обратной продолжительности периода индукции (2) от величины, обратной абсолютной температуре:

ω — скорость поглощения кислорода в мл/г этилцеллюлозы, час; τ — продолжительность индукционного периода, мин.; T — абсолютная температура, °К

С другой стороны, как видно из рис. 4, методом ИК-спектроскопии окисленных образцов этилцеллюлозы показано, что количество групп, содержащих C = O связь, также возрастает прямо пропорционально количеству поглощенного кислорода. Накопление карбоксильных групп, определенных потенциометрическим титрованием, показано на рис. 5. Там же приведено количество ацетильных групп, найденное в результате

химического анализа растворов окисленных образцов и последующего исследования их ИК-спектров (рис. 4, кривые 2 и 3).

Количества карбонильных и гидроксильных групп непосредственно определить не удалось, так как анализу мешали другие функциональные

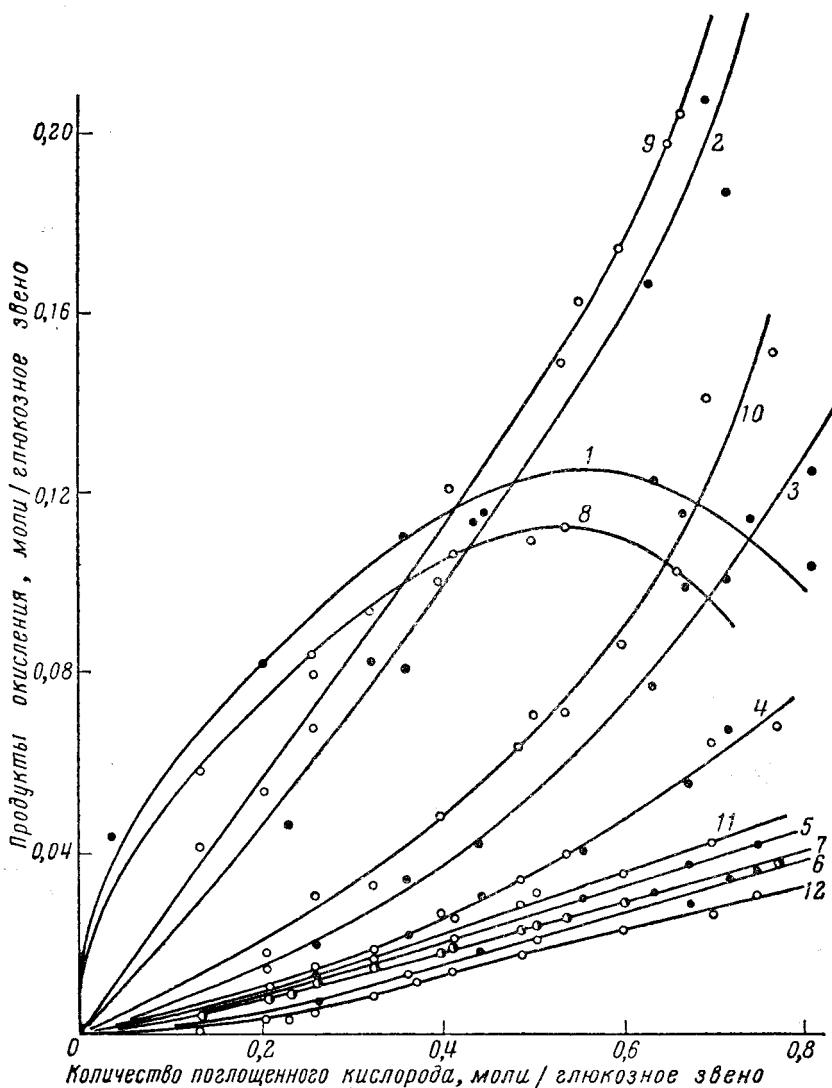


Рис. 3. Накопление перекисных групп в молекуле этилцеллюлозы и образование низкомолекулярных продуктов их распада при 110 и 120°:

1 и 8 — накопление гидроперекиси; 2 и 9 — образование ацетальдегида; 3 и 10 — муравьиной кислоты; 4 — низкомолекулярный перекиси (кривые совпали); 5 и 11 — этилового спирта; 6 и 12 — этилформиата; 7 — двуокиси углерода. (Первый номер кривой относится к 110°, второй — к 120°).

группы: На рис. 5 приведено суммарное количество указанных групп (пунктирная линия), рассчитанное по разности числа эфирных групп, окислившихся с выделением летучих соединений (альдегид, спирт и низкомолекулярные перекиси), и найденного количества карбоксильных групп, муравьиной кислоты и CO_2 , образовавшихся из целлюлозной цепи. Образование карбонильных групп в окисленных образцах подтверждается экспериментальными данными (рис. 4, кривые 3 и 5): суммарное поглощение $\text{C} = \text{O}$ связи значительно падает после обработки окисленных

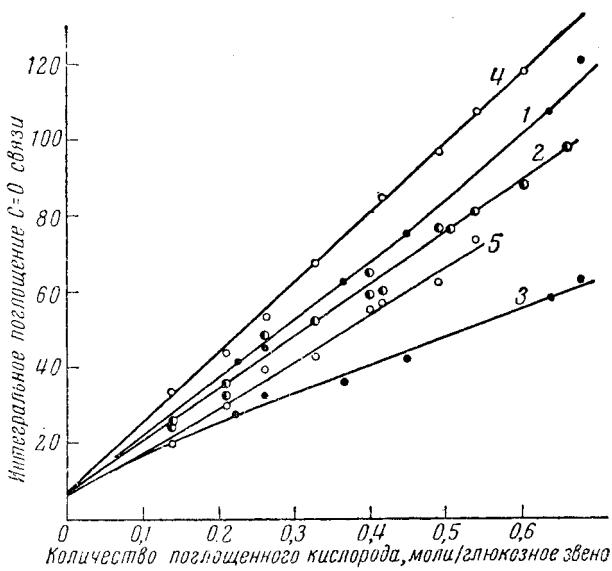


Рис. 4. Образование в молекуле этилцеллюлозы функциональных групп с C=O связью при 110 и 120°:

1 и 4 — интегральное поглощение связи C=O, образовавшейся при окислении этилцеллюлозы при 110 и 120°; 2 — поглощение C=O связи после нейтрализации карбоксильных групп в образцах, окисленных при 120°; 3 и 5 — поглощение C=O связи после связывания карбонильных групп гидроксиламином в образцах, окисленных при 110 и 120°.

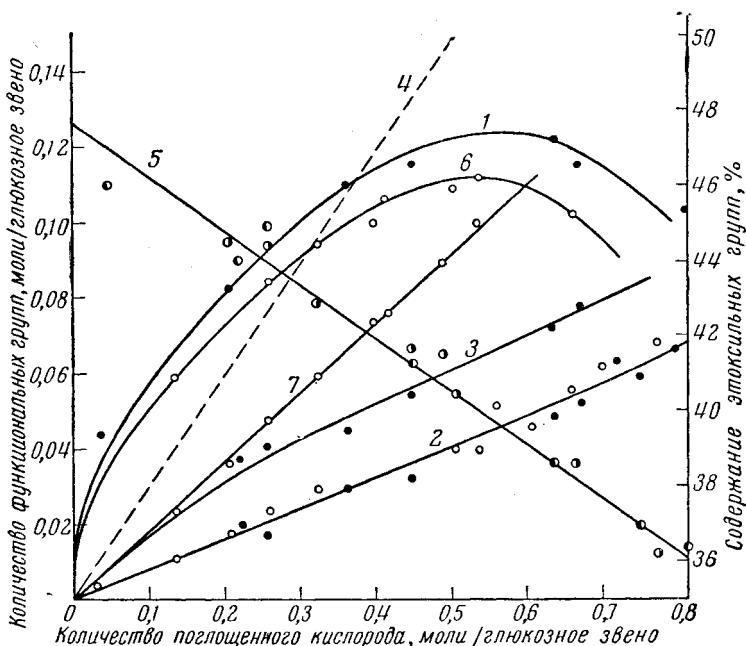


Рис. 5. Образование функциональных групп при окислении этилцеллюлозы при 110 и 120° и падение содержания этоксильных групп:

1 и 6 — накопление гидоперекисей в молекуле этилцеллюлозы при 110 и 120°; 2 — образование карбоксильных групп при 110 и 120° (кривые совпали); 3 и 7 — образование ацетильных групп при 110 и 120°; 4 — сумма гидроксильных и карбонильных групп при 110 и 120° (расчетные данные); 5 — содержание этоксильных групп.

образцов гидроксиламином. В табл. 1 и 2 приведены примерные балансы реакции по кислороду и этоксили.

Таблица 1

Сравнение количества окисленных этоксильных групп с расходом кислорода на реакцию

Расход O_2 ммоля на глюкозное звено	Количество окислившихся этоксилов	Отношение количества окислившихся этоксилов к расходу O_2 , %	Расход O_2 ммоля на глюкозное звено	Количество окислившихся этоксилов	Отношение количества окислившихся этоксилов к расходу O_2 , %
				ммоля на глюкозное звено	
При 110°					
223	181	81,4	208	165	79,2
363	370	101,8	326	261	80,2
446	330	74,0	416	326	78,4
561	554	98,7	490	337	68,8
673	558	82,9	506	398	78,6
721	707	98,7	538	425	79,0
814	—	—	605	566	93,5
917	—	—	662	504	76,2
			699	591	84,2
Среднее			Среднее		
89,4			79,9		
При 120°					

Таблица 2

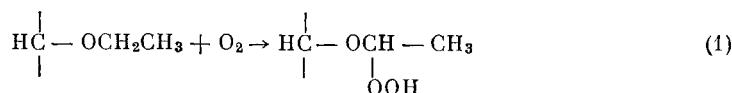
Баланс реакции по окисленным этоксильным группам

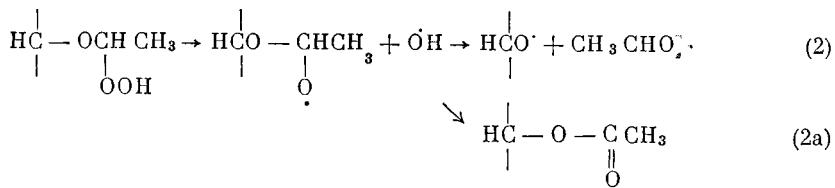
общее	Содержание		Количество окисленных этоксильных групп (потеря этоксила)		Содержание					
	с отщеплением низкомолекулярных соединений	перекисных групп	ацетильных групп	общее	с отщеплением низкомолекулярных соединений	перекисных групп				
ммоля на глюкозное звено		ммоля на глюкозное звено								
При 110°						При 120°				
88	46	43,5	—	165	95,3	95,0	36,2			
181	82	81,4	37,2	178	—	84,8	47,6			
—	129	82,6	40,6	268	144,3	93,2	59,6			
370	171	98,3	44,3	—	246	100,0	73,6			
330	203	115,0	54,1	320	206	105,8	76,0			
554	303	—	83,9	398	279	—	93,0			
—	299	122,0	72,6	425	279	111,2	100,0			
558	379	115,0	78,0	504	332	96,9	—			
707	390	104,0	—	566	346	100,4	—			

Из табл. 1 видно, что на окисление эфирных групп расходуется 80—90% вступившего в реакцию кислорода, а 10—20%, очевидно, идет на окисление альдегидных групп в карбоксильные, на образование муравьиной кислоты, CO_2 , CO и низкомолекулярных перекисей (рис. 3 и 5).

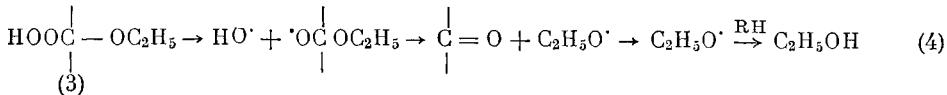
Из табл. 2 видно, что окислившиеся эфирные группы, не отщепившиеся в виде низкомолекулярных соединений (рис. 3), находятся в макромолекуле в виде перекисных и ацетильных групп.

Состав продуктов окисления, кинетика их образования, баланс израсходованного на реакцию кислорода и окислительных превращений этоксильных групп свидетельствуют о том, что основным направлением реакции является окисление этоксильных групп по схеме (1) и распад образовавшихся гидроперекисей (2).





Не исключено образование гидроперекисной группы и у эфирного атома углерода глюкозного звена (3), распад которой может приводить к образованию этилового спирта по схеме (4):



Этиловый спирт может образоваться также из гидроперекиси этила, найденной в продуктах реакции.

Механизм разрыва макромолекулы этилцеллюлозы еще не выяснен, но образование 25 % муравьиной кислоты, 20 % CO_2 и 10 % CO из глюкозного звена [8] свидетельствует о разрыве связи $\text{C}_1 - \text{C}_2$.

Незначительный расход кислорода на побочные процессы, малое количество образующейся при окислении уксусной кислоты и незначительное количество продуктов глубокого окисления ацетальдегида следует объяснить быстрым удалением летучих соединений из сферы реакции и тормозящим действием этилового спирта и муравьиной кислоты в отношении окисления ацетальдегида, что согласуется с известными в литературе данными [9, 10].

Экспериментальная часть*

М а т е р и а л. Окислению подвергали пленки из промышленных образцов этил-целлюлозы, тщательно очищенных переосаждением из уксусной кислоты со следующими характеристиками: содержание этоксила 47,7%; $[\eta]$ (в смеси спирта и бензола 30 : 70) = 2,0; вольность 0,006%.

Прибор. Окисление проводили в приборе, изображенном на рис. 6, с замкнутой циркуляцией кислорода. Пленки этилцеллюлозы помещали в сосуд, термостатируемый с точностью $\pm 0,2^\circ$. Циркуляцию газа осуществляли посредством стеклянного электромагнитного насоса с системой клапанов. Скорость газа контролировали реометром, и она обычно равнялась $3,5 \text{ м/ч}$; давление кислорода автоматически поддерживалось равным атмосферному, а поглощение его измеряли посредством термостатированной бюретки. Летучие продукты реакции конденсировали в ловушке при -170° . Система охлаждения изображена отдельно на рис. 7. В качестве охлаждающего агента использовали жидкий азот, который периодически подымался по пиrexовой трубке в медному стакану²³ охлаждал его до заданной температуры. Температуру внутри стакана контролировали платиновым термометром сопротивления, а подъем жидкого азота ограничивался посредством термопары, закрепленной на нижней части медного стакана. Охлаждение достигалось многократным подъемом и опусканием жидкого азота. Вся система автоматизирована, температура регулировалась с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Условия опыта. В каждом опыте окисляли 2 г этилцеллюзной пленки толщиной 10 мк. Пленку сворачивали в рулон, а для равномерного продувания через нее кислорода между слоями этилцеллюзы прокладывали редкую сетку из стеклянных капилляров. После определенного заданного времени окисления опыт прекращали и проводили полный анализ продуктов окисления. Толщина пленки выбрана равной 10 мк, чтобы обеспечить более равномерное прохождение реакции. В контрольных опытах проверили, насколько скорость окисления может зависеть от скорости диффузии кислорода, и было установлено, что при окислении одинаковой навески этилцеллюзной пленки толщиной от 10 до 35 мк скорость поглощения кислорода совпадали.

При непрерывном выдувании легучих продуктов окисления из реакционного сосуда и вымораживания их при -170° вторичные процессы окисления полученных

* В работе принимали участие М. П. Козлов, Л. Н. Лукьянчикова, И. Н. Белова, В. А. Молотков.

соединений сводятся до минимума. Из продуктов, не конденсирующихся при -170° , газовым анализом найдены лишь доли процента водорода и CO.

Определение количества веществ, вошедших в реакцию и полученных после окисления, показало, что точность работы прибора 0,5%.

Аналиты. Ацетальдегид определяли колориметрически с фуксиносернистой кислотой [11] и по весу продукта конденсации с димедоном при pH 4,6 [12]. Спирт определяли в виде этилнитрита по поглощению в УФ-спектрофотометре на длине волны 355 μ [13]. Этилформиат омыляли при комнатной температуре 0,02 н. щелочью. Муравьиную кислоту титровали 0,01 н. раствором NaOH по феноловому красному.

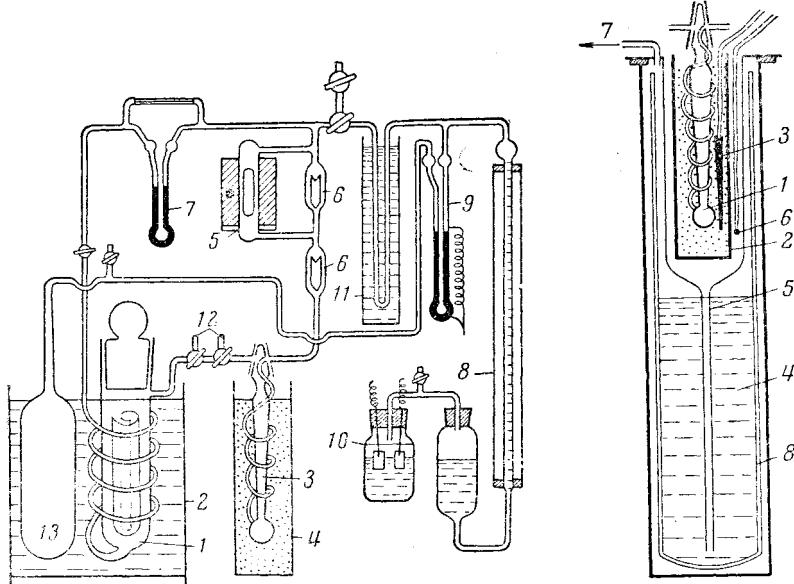


Рис. 6

Рис. 7

Рис. 6. Прибор для окисления с замкнутой циркуляцией газа:

1 — сосуд с окисляемым веществом; 2 — термостат; 3 — ловушка, охлаждаемая до -170° ; 4 — медный стакан охлаждающей установки (см. рис. 7); 5 — электромагнитный насос; 6 — стеклянные клапаны; 7 — реометр; 8 — терmostатированная бюретка для измерения поглощения кислорода; 9 — манометр и 10 — электролитическая камера для автоматического поддержания в системе давления, равного атмосферному; 11 — термостат, охлаждаемый до -80° , предотвращающий попадание паров запирающей жидкости (воды) в бюретку; 12 — краны для вакуумирования системы и промывания ее кислородом; 13 — баллон для компенсации колебаний температуры в термостате 2

Рис. 7. Система для охлаждения ловушки до -170° :

1 — охлаждаемая ловушка; 2 — медный стакан, заполненный алюминиевыми опилками; 3 — термометр сопротивления, регулирующий температуру медного стакана; 4 — жидкий азот; 5 — перекисовая трубка для периодической подъема жидкого азота к медному стакану; 6 — термопара, ограничивающая подъем жидкого азота; 7 — трубка для подачи и выпуска сжатого воздуха, обеспечивающего подъем и опускание жидкого азота; 8 — сосуд Дьюара

Низкомолекулярные перекиси определяли йодометрически в уксуснокислом растворе при 60° в атмосфере азота. Двуокись углерода после повышения температуры ловушки до -70° улавливали едким баритом, избыток которого оттитровывали.

Этилцеллюлозные пленки перед анализом выдерживали в вакууме 10^{-4} мм до постоянного веса для удаления адсорбированных низкомолекулярных соединений. Перекисные группы в пленке определяли в спиртовом растворе в условиях, аналогичных анализу низкомолекулярных перекисей; карбоксильные группы титровали потенциометрически, также в спиртовом растворе. Характеристическую вязкость измеряли в растворе в смеси спирта и бензола (30 : 70).

Химическому анализу на карбонильные и ацетильные группы мешают перекисные группы. Поэтому для анализа окисленных пленок был использован метод ИК-спектроскопии. Спектры снимались на призме из NaCl в области $1600-1850 \text{ см}^{-1}$. На рис. 4 приведено интегральное поглощение C = O связи окисленных образцов (кривые 1 и 4), тех же образцов с нейтрализованными карбоксильными группами (кривая 2) и образцов с карбонильными группами, связанными в виде оксимов (кривые 3 и 5).

Зная количество щелочки, пошедшей на нейтрализацию, можно рассчитать величину удельного поглощения, соответствующего карбоксильным группам. На опытах с чистой галактоновой кислотой, пентаацетатом глюкозы и октаацетатом целлобиозы

было показано, что интенсивность поглощения карбоксильных групп совпадает с интенсивностью поглощения ацетильных групп. Поэтому, связав карбонильные группы в виде оксимов, можно оценить количество ацетильных групп. Реакцию с гидроксиламином при этом проводили в спиртовом растворе в условиях, рекомендуемых Каверзнейвой [14]. Избыток гидроксиламина удаляли, после испарения спирта при комнатной температуре, растворением окисленной этилцеллюлозы в безводной смеси спирта и бензола (10 : 90).

Выводы

1. Количественные исследования процесса окисления этилцеллюлозы молекулярным кислородом показали, что основной реакцией является окисление этоксильных групп с образованием гидроперекисей у эфирного углеродного атома.

2. При разложении гидроперекисей этилцеллюлозы большая часть окисленных эфирных групп разлагается с образованием ацетальдегида, этилового спирта и гидроперекиси этила, карбонильных и карбоксильных групп в макромолекуле целлюлозы; одновременно понижается молекулярный вес эфира. Часть пероксидированных эфирных групп превращается в ацетильные.

3. Энергия активации суммарного процесса, вычисленная по скоростям поглощения кислорода и величинам периодов индукции в зависимости от температуры, соответственно равна 26,7 и 27,4 ккал/моль.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. L. F. McVigney, Industr. and Engng. Chem., **41**, 1251, 1949.
2. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Ж. прикл. химии, **31**, 601, 1958.
3. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Ж. прикл. химии, **31**, 1761, 1958.
4. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Е. И. Матвеева, М. К. Александрович, Ж. общ. химии, **28**, 3202, 1958.
5. В. И. Курлянкина, О. Б. Ильин, О. П. Козьмина, Доклад на конференции по вопросам строения и реакционной способности ацеталей. Тезисы, Изд. АН Киргиз. ССР, Фрунзе, 1961, стр. 25.
6. В. И. Курлянкина, А. Б. Поляк, О. П. Козьмина, Высокомолек. соед., **2**, 1851, 1960.
7. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, А. Ф. Луковников, В. А. Молотков, А. К. Хрипунов, Высокомолек. соед., **4**, 546, 1962.
8. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, С. Ядан-Пушкина, В. А. Молотков, Высокомолек. соед., **5**, 492, 1963.
9. L. B. Farnes, C. A. McDowell, Trans. Faraday Soc., **48**, 624, 1952.
10. В. М. Юрьев, А. И. Праведников, С. С. Медведев. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 364.
11. А. И. Наумов, Ж. аналит. химии, **6**, 253, 1951.
12. J. K. Yoe, L. C. Reid, Industr. and Engng. Chem. (Anal. Ed.), **13**, 238, 1941.
13. С. А. Щукарев, С. И. Андреев, И. А. Островская, Ж. аналит. химии, **9**, 354, 1954.
14. Е. Д. Каверзнева, А. С. Салова, Ж. аналит. химии, **8**, 365, 1953.

MECHANISM OF THE OXIDATION OF CELLULOSE ETHERS BY OXYGEN XIV. KINETICS OF THE OXIDATION OF ETHYLCELLULOSE

V. I. Kurlyankina, O. P. Kozmina

S u m m a r y

Kinetic studies of the oxidation of ethylcellulose have shown from the oxygen balance, composition and quantity of products that the basic reaction is hydroperoxide formation at the ether carbon atom. The decomposition of these hydroperoxides is responsible for the formation of low molecular products and the degradation of the cellulose macromolecules.