

661.728.8

К МЕХАНИЗМУ ОКИСЛЕНИЯ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
КИСЛОРОДОМXVI. УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ТРИТИЛ- И БЕНЗОИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ*О. П. Козьмина, М. П. Козлов*

Предыдущие исследования показали, что действие кислорода при нагревании эфиров целлюлозы направляется на атом углерода эфирной группы, связанный с атомом кислорода [1—4].

Для выяснения механизма реакции и получения наиболее устойчивых производных целлюлозы синтезируются и обследуются эфиры целлюлозы с третичной группой в заместителе. В данной статье сообщается об отношении к термоокислительному воздействию двух представителей таких простых и сложных эфиров — тритилцеллюлозы и трибензоилцеллюлозы, характеризующихся также наличием фенильных групп *.

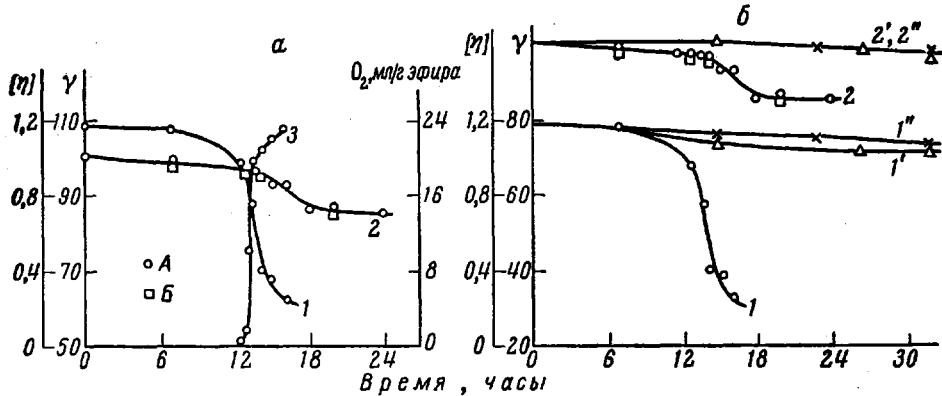


Рис. 1. Термоокислительный распад тритилцеллюлозы при 180°.

a: изменение характеристической вязкости $[\eta]$ (1) и степени замещения (γ) (2) тритилцеллюлозы (A — по элементарному составу; B — по гидролизу); 3 — поглощение кислорода в мл на грамм тритилцеллюлозы. *b:* изменение $[\eta]$ в кислороде (1), азоте с парами воды (1') и в сухом азоте (1''); изменение γ в кислороде (2), азоте с парами воды (2') и в сухом азоте (2'').

Как показали опыты, оба эфира выдерживают длительное нагревание в атмосфере кислорода без заметных изменений. В то время, как этилбензилцеллюлоза и другие простые эфиры целлюлозы [2, 4] претерпевают окислительный распад за короткое время уже при 100—120°, тритилцеллюлоза при нагревании выше 50 час. при 150° не деструктируется. Оба исследуемых эфира сохраняют устойчивость и при более высоких температурах; лишь при 180° выявляются окислительно-деструктивные процессы, протекающие по-разному у изучаемых эфиров (рис. 1, *a*, *b*, кризая 3).

* О предварительных результатах исследования сообщено в докладе [9].

Деструкция тритилцеллюлозы (ТЦ) характеризуется наличием длительного периода индукции (около 12 час.), по окончании которого быстро понижается характеристическая вязкость (с 1,2 до 0,5 за 13,5 час. окисления *), отщепляются тритильные (трифенилметильные) группы и поглощается кислород (рис. 1, а). Одновременно образуются низкомолекулярные соединения, среди которых найдены трифенилкарбинол, фенол, вода и углекислый газ. Количество низкомолекулярных продуктов незначительно и находится в соответствии с отщеплением трифенилметильной группы: эфирное число, как показано на рис. 1, а и б, снижается (в исследованной области) с $\gamma = 100$ до $\gamma = 84-86$ (при $\gamma < 87$ эфир теряет растворимость).

Изменение элементарного состава (понижение содержания углерода) соответствует количеству отщепившихся тритильных групп, которые определяются гидролизом серной кислотой (рис. 1, а, кривая 2). В ИК-спектрах ** появляется полоса поглощения в области частот, соответствующих карбонильной и гидроксильной группам. Опыт указывает на незначительные превращения макромолекулы эфира (рис. 2).

ТЦ нагревали для сравнения в параллельных опытах в отсутствие кислорода в токе сухого и увлажненного азота. В атмосфере сухого азота наблюдается небольшое и медленное снижение характеристической вязкости (рис. 1, б, кривая 1) и отщепление трифенилметильной группы в виде трифенилметана. При нагревании в токе азота с парами воды вязкость эфира понижается несколько больше (рис. 1, б, кривая 1') и выделяются трифенилкарбинол и трифенилметан. Степень замещения эфира в том и другом случае снижается незначительно (рис. 1, б, кривая 2' и 2'').

Полученные экспериментальные данные не позволяют с достоверностью судить о механизме окислительной деструкции, но дают основание предполагать возможные направления окислительно-деструктивных процессов по схемам (1) — (3):

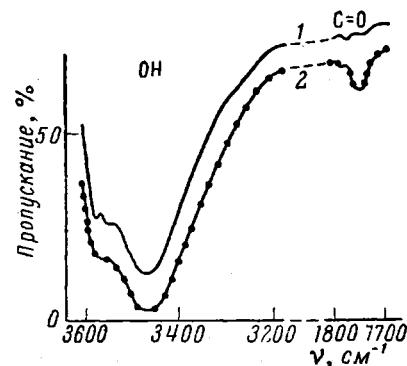
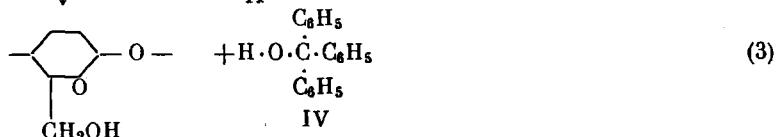
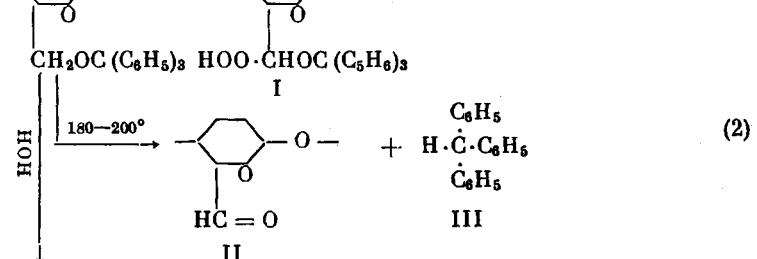
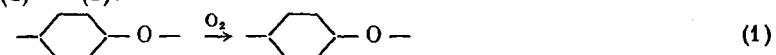


Рис. 2. ИК-спектры тритилцеллюлозы:

1 — исходной; 2 — окисленной в течение 13,5 ч при 180°

* За это время механическая прочность пленки падает с 5,8 до 3,2 кГ/мм², а относительное удлинение — с 5,1 до 1,4%.

** ИК-спектры поглощения ТЦ сняты Р. Г. Жбанковым в Институте физики АН БССР.

В результате распада I и окисления III могут образоваться все полученные при реакции низкомолекулярные соединения. Образование трифенилметана по схеме (2) подтверждается аналогичными результатами, полученными при нагревании низкомолекулярных простых тритиловых эфиров [5]. Трифенилкарбинол (IV) может возникнуть вследствие окисления III [6] и в результате гидролиза тритилового эфира (схема (3)) под влиянием воды, образующейся при реакции.

Реакции (1) — (3) могут протекать и последовательно и параллельно. Альдегидные группы в макромолекуле (III) должны окисляться до карбоксильных, а последние при высокой температуре частично декарбоксилируются и образуют углекислоту.

Рассмотренные схемы указывают лишь на некоторые из возможных путей отщепления трифенилметила, но не отмечают одновременного распада целлюозной цепи. Распад макромолекулы может происходить в результате отщепления тритильной группы или предшествовать последнему, например, в результате первичного образования и распада гидроперекисей у ацетальных C-атомов.

Деструкция бензоилцеллюлозы (БЦ) при 180° в присутствии кислорода протекает постепенно, причем характеристическая вязкость за 40 час. снижается только наполовину (рис. 3, кривая 1). Потом не изменяется степень замещения (рис. 3, кривая 2), сохраняются внешний вид, прочность и растворимость пленки. В ловушках обнаруживаются лишь следы воды, двуокись углерода и бензойной кислоты. В тех же условиях у триацетилцеллюлозы *, имеющей приблизительно такую же начальную (как у бензоилцеллюлозы) характеристическую вязкость, последняя уже через 3 часа уменьшилась в 11 раз (рис. 3, кривая 3).

Рис. 3. Термоокислительный распад бензоил- и ацетилицеллюлозы при 180° :

изменение $[\eta]$ бензоилцеллюлозы в кислороде (1), увлажненном (1') и сухом азоте (1''); изменение γ бензоилцеллюлозы в кислороде (2), увлажненном (2') и сухом азоте (2''); изменение $[\eta]$ триацетилцеллюлозы в кислороде (3) и увлажненном азоте (3').

Пленка желтеет и разрушается, выделяются уксусная кислота, окись, двуокись углерода и другие продукты распада. Образец становится растворимым в ацетоне.

При нагревании в атмосфере сухого азота и влажного азота отмечается слабая деструкция обоих эфиров (рис. 3, кривые 2', 2'', 3').

Возможно, что уменьшение скорости окислительно-деструктивных процессов со временем как у ТЦ, так и у БЦ связано с ингибирующим действием вторичных продуктов реакции, этим можно объяснить факт необычно высокой начальной устойчивости к термоокислительному воздействию устойчивостью к окислению трифенилметоксильных и бензоильных групп.

Экспериментальная часть

Трифенилцеллюлозу синтезировали по методу Гельфераха [7] действием на сухое вискозное волокно трифенилхлорметана в абсолютном пиридине при соотношении реагентов 1 : 4 : 36.

Волокно предварительно подвергали набуханию в пиридине. Продолжительность реакции 15 час. при 120° . Продукт тщательно очищали экстракцией метанолом и многократным переосаждением из раствора в хлороформе серным эфиром. Элементарный состав (%): С 74,89; Н 6,43 (теоретически у монотритилового эфира целлюлозы С 74,24, Н 5,89). Степень замещения ТЦ вычисляли на основании данных элементарного анализа и определяли непосредственно по количеству трифенилкарбинола, образую-

* Из этого образца деацетилированием получали гидратцеллюлозу, использованную для синтеза бензоилцеллюлозы.

щегося при гидролизе ТЦ 72%-ной серной кислотой по методу Хирона [8]. Эфир имеет слегка желтоватую окраску, полностью растворяется в хлороформе, метиленхлориде, пиридине. Температура перехода в высокоэластическое состояние 183° (по Вика). При нагревании в капилляре выше 260° постепенно разлагается, не плавясь.

Трибензоат тритилцеллюлозы (приготовленной деацетилированием триацетата целлюлозы) действием хлористого бензоила в абсолютном пиридине при соотношении реагентов 1 : 10 : 36 в течение 3 час. при 120°. По мере этерификации целлюлоза переходила в раствор. Раствор после охлаждения разбавляли хлороформом и эфир осаждали метанолом. Осадок измельчали, тщательно промывали большим количеством воды, метанолом, экстрагировали серным эфиром в аппарате Сокслета, четырежды переосаждали из раствора в хлороформе метанолом и серным эфиром. Элементарный состав (%): С 67,35; Н 5,03 (теоретически у трибензоилцеллюлозы С 68, 32; Н 4,67. Эфир — белый порошок, полностью растворимый в хлороформе, метиленхлориде, пиридине. Температура перехода в высокоэластическое состояние 164° (по Вика); в капилляре расплавляется при 278—283°.

Проведение реакции. Эфиры в виде пленок толщиной 10—20 μ, полученных из раствора в смеси спирт — хлороформ (1 : 20), подвергали действию кислорода в приборе для динамического окисления [3] со скоростью циркуляции кислорода 3 л/час.

Анализ продуктов окисления тритилцеллюлозы. Образцы пленок после окисления в течение 50 час. экстрагировали серным эфиром в аппарате Сокслета. К экстракту добавляли продукты, сконденсированные в ловушке, охлажденной смесью сухого льда с ацетоном. Из эфирного раствора кислоты извлекали многократной экстракцией 10%-ным раствором соды, фенолы — экстракцией остатка после содовой вытяжки 5%-ным раствором едкого натра. Остаток после отгонки эфира растворяли в изооктане для удаления смол, к раствору добавляли силикагель и встраивали на холода в течение 1 часа. Силикагель отфильтровывали, экстрагировали в аппарате Сокслета изооктаном для извлечения адсорбированных силикагелем ароматических углеводородов и экстракт присоединяли к фильтрату. Изооктан отгоняли в токе азота. Остаток представляет нейтральные продукты, очищенные от смол, кристаллические, слабо окрашенные в желтый цвет, растворимые в спирте (на холоду), бензоле, эфире. После перекристаллизации, т. пл. 159—160°, смешанная проба с трифенилкарбинолом не дает депрессии. Они дают оранжево-желтую окраску с концентрированной серной кислотой, исчезающую при добавлении воды; при этом трифенилкарбинол выпадает в осадок.

При нагревании тритилцеллюлозной пленки при 180° в токе сухого азота в нейтральных продуктах обнаружен трифенилметан (бесцветные кристаллы, т. пл. 93°, растворимые в спирте при нагревании, но нерастворимые на холоду).

Содой в ю в ю т я ж к у нейтрализовали 2 н. серной кислотой до кислой реакции и экстракцией эфиром из нее выделяли небольшое количество кислот, которые не идентифицировали.

Щелочную вытяжку нейтрализовали 2 н. серной кислотой до слабокислой реакции на лакмус и тщательно экстрагировали эфиром. После отгонки эфира присутствие фенола в остатке устанавливали качественно (образование трибромфенола при добавлении бромной воды, фиолетовое окрашивание с водным раствором хлорного железа, характерный запах фенола).

Смолы выделяли из силикагеля экстракцией хлороформом в аппарате Сокслета. Анализ смол не проводили из-за недостаточного их количества. Смолы горят с выделением копоти.

Ниже приводится пример количественного соотношения низкомолекулярных продуктов окисления ТЦ:

| | Вес, мг | % |
|---|---------|------|
| Взято для анализа | 608 | 100 |
| Получено: | | |
| 1) из содовой вытяжки (кислоты) | 26 | 4,3 |
| 2) из щелочной вытяжки (фенолы) | 19 | 3,1 |
| 3) нейтральные продукты, включая смолы | 557 | 91,6 |
| а) смолы | 42 | 6,9 |
| б) нейтральные продукты (в основном трифенилкарбинол) | 425 | 69,8 |
| Всего | 602 | 99,0 |

Выводы

Относительно высокая устойчивость тритилцеллюлозы и трибензоата к термоокислительным воздействиям по сравнению с другими эфирами целлюлозы обусловлена химическим строением заместителей, устойчивых к окислению, а также их физическими свойствами.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. L. M c B u r g e y, Industr. and Engng. Chem., **41**, 1251, 1949.
 2. О. П. К о зь ми на, В. И. К ур ля нки на, Е. Н. М а тве ев а, Докл. АН СССР, **97**, 111, 1957.
 3. О. П. К о зь ми на, В. И. К ур ля нки на, Ж. прикл. химии, **31**, 601, 1958.
 4. О. П. К о зь ми на, В. И. К ур ля нки на, Ж. прикл. химии, **31**, 1761, 1958.
 5. I. F. N o r g g i s, A. C g e s s w e l l, J. Amer. Chem. Soc., **55**, 4946, 1933.
 6. Н. И. Ч е рно жу ков, С. Э. К р ейн, Окисляемость минеральных масел, Госхамиздат, М.—Л., 1946, стр. 124.
 7. B. H e l f e r i c h, H. K o e s t e r, Ber., **57**, 587, 1927.
 8. W. M. H e a g o n, G. D. H i a t t, C. R. F o r d y c e, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 2449, 1943.
 9. О. П. К о зь ми на. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 2226.
-

MECHANISM OF THE OXIDATION OF CELLULOSE ESTERS BY OXYGEN.

XVI. RESISTANCE OF TRITYL AND BENZOYL CELLULOSES TO THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION

O. P. Kozmina, M. P. Kozlov

S u m m a r y

Trityl and benzoyl esters of cellulose have been characterized as film-forming materials with enhanced thermal and oxidative stabilities. The resistance to thermo-oxidative effects on the part of both esters is explained by the chemical (tertiary) structure of the substituents, which are stable towards oxidizing agents, and by the physical properties of the esters.