

УДК 661.728.89+678.01:54

## ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЙ РАСПАД ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

*О. Н. Козьмина, В. Н. Сюткин, П. А. Славецкая,  
С. Н. Данилов\**

Цианэтилцеллюзоза (ЦЭЦ) принципиально отличается от других эфиров целлюлозы специфическими свойствами, обусловленными наличием нитрильной группы в аллоксиле. При частичном цианэтоксилировании целлюлозных материалов (до  $\gamma = 100$ ) повышается их механическая проч-

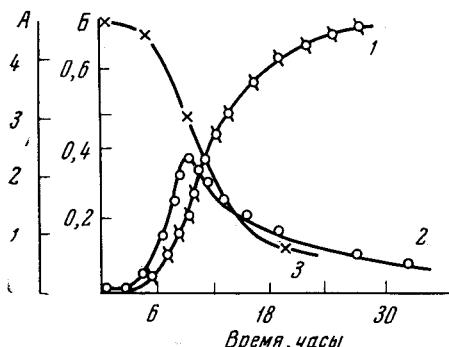


Рис. 1

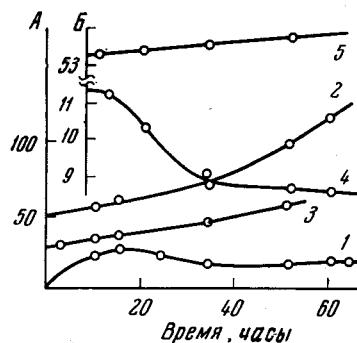


Рис. 2

Рис. 1. Окисление ЦЭЦ при 150°:

1 и 2 — интегральная и дифференциальная кривые поглощения кислорода, 3 — изменение характеристической вязкости.  
По осям ординат: A —  $[\eta]$ , B — моль  $O_2$ /моль глюкозного звена

Рис. 2. Изменение функционального и элементарного состава ЦЭЦ при окислении кислородом при 150°:

1—3 — накопление перекисных, карбоксильных и альдегидных групп в макромолекуле ЦЭЦ, ммоль на глюкозное звено эфира; 4 и 5 — содержание азота и углерода, %.  
По осям ординат: A — ммоль/глюкозное звено, B — элементарный состав, %

ность и удлинение, термо- и светоустойчивость, средство к кислотным красителям и другие важные эксплуатационные свойства [1—3].

Высокозамещенные эфиры, однако, еще мало изучены, и важно было выяснить, как они ведут себя в условиях нагревания и действия кислорода, что связано с использованием их в качестве диэлектриков и для других назначений.

Наши опыты показали, что ЦЭЦ с  $\gamma = 220$ —270 значительно более устойчива в отношении термоокислительного распада, чем другие простые эфиры целлюлозы [4—6]. Ниже приводятся данные окисления образца ЦЭЦ с  $\gamma = 220$  при 150°.

\* Авторы выражают благодарность А. М. Болдыреву за снятие спектра ЭПР окисленной цианэтилцеллюлозы.

Из рис. 1 видно, что при сравнительно небольшом расходе кислорода резко падает характеристическая вязкость эфира. В области наибольшего понижения последней происходит и наибольшее уменьшение содержания азота (рис. 2). Затем процесс распада ЦЭЦ затормаживается. Со временем нарастает количество карбоксильных и карбонильных групп в макромолекуле эфира (рис. 2 и 3), причем общее содержание углерода увеличивается (рис. 2, кривая 5), а водорода остается на одном уровне — ~6%; эфир после 30—35 час. окисления начинает желтеть.

С самого начала и на всем протяжении окисления образец имеет положительную реакцию на перекиси (рис. 2, кривая 1). Асимметричная перекисная линия при окислении эфира в резонаторе спектрометра ЭПР-2 появляется уже при 130° и усиливается с повышением температуры. На рис. 4 показан сигнал ЭПР, зарегистрированный при 150°, отвечающий структуре перекисного радикала [7], стационарные концентрации которого достигали  $10^{16}$ — $10^{17}$  спин/ $\text{см}^3$ .

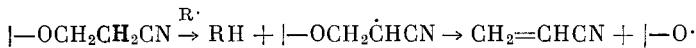
Хотя перекисные группы определяются в незначительном количестве вследствие их распада при температуре реакции, все же на соответствующей кинетической кривой (рис. 2) заметен максимум, характерный для кривых накопления перекисей как первичных продуктов окисления, что более отчетливо показано на примерах окисления других эфиров целлюлозы [4—6].

Исходя из энергии C—H-связей, соседних с нитрильными группами в различных соединениях [8], можно предположить, что перекисные группы образуются у второго С-атома в цианэтоксили. При распаде таких гидроперекисей возможно образование нитрильных радикалов и цианистого водорода, который и обнаружен в летучих продуктах реакции. За первые 25—30 час. окисления количество летучих продуктовничтоожно (следы), оно увеличивается до 3—4% (от исходного эфира) к 50—60 час.

В конденсате летучих, кроме HCN, найден акрилонитрил, вода, CO<sub>2</sub>, следы аммиака и формальдегида. Наличие этих соединений доказано химическим анализом, хроматографическим методом (рис. 5) и ИК-спектрами (рис. 3).

По мере отщепления акрилонитрила происходит его полимеризация: из продуктов окисления был извлечен полиакрилонитрил, идентифицированный химическими методами и ИК-спектрами.

Учитывая общее содержание свободного акрилонитрила, продуктов его полимеризации и других превращений, можно считать, что распад ЦЭЦ в значительной мере обусловлен вторичным процессом отщепления акрилонитрила под влиянием свободных радикалов по схеме:



Это подтверждено опытным воздействием на ЦЭЦ свободных радикалов (рис. 5). При добавке радикалообразующих веществ резко ускоряется

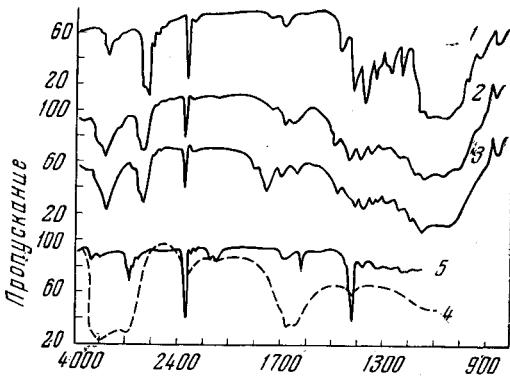


Рис. 3. ИК-спектрограммы исходной и окисленной при 150° ЦЭЦ (1—3) и летучих продуктов окисления (4—5):

1 — ПЭЦ исходная, 2 и 3 — окисленная в течение 36 и 70 час.; 4 и 5 — летучие до и после удаления воды. Поглощение в области 2248 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям нитрильной группы

и окисление ЦЭЦ: поглощение кислорода происходит уже при 80° без периодов индукции.

Образование на целлюлозной цепи радикалов типа целл- $\text{O}^{\cdot}$  в результате отщепления акрилонитрила и окислительных превращений ЦЭЦ приводит к распаду макромолекулы целлюлозы, как это было рассмотрено ранее на примере окисления радиоактивной этилцеллюлозы [4]. Термоокис-

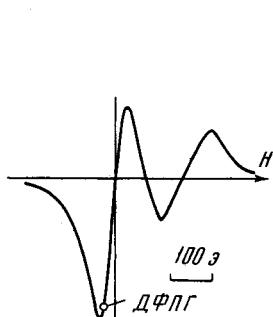


Рис. 4

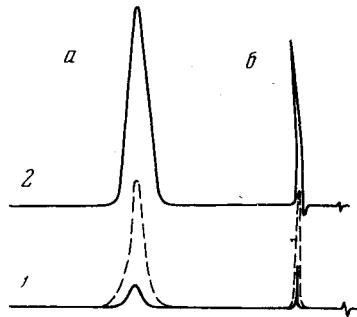


Рис. 5

Рис. 4. Сигнал ЭПР при окислении ЦЭЦ при 150°

Рис. 5. Хроматограммы летучих продуктов окисления ЦЭЦ при 150° (1) и летучих продуктов взаимодействия ЦЭЦ с перекисью бензоила при 80° в атмосфере азота (2)

Пунктиром показаны контрольные хроматограммы: акрилонитрила (а) и синильной кислоты (б)

лительный распад ЦЭЦ термозится антиоксидантами. Из исследованных соединений лучший эффект показали производные фенилендиамина.

В отличие от устойчивых к действию щелочей таких простых эфиров, как этил- и метилцеллюлоза, ЦЭЦ может расщепляться в щелочной и кислотной среде по эфирной связи [2]. Нами показано, что незначительные примеси гидратов окисей и сслей щелочных металлов, а также кислот приводят к потере цианетоксильных групп в условиях длительного хранения эфира, особенно при повышенной температуре. Поэтому в присутствии малого количества щелочи резко повышается скорость термоокислительного распада ЦЭЦ.

### Методическая часть

Для исследования термоокислительного распада ЦЭЦ использовали эфир, полученный на основе хлопковой целлюлозы, содержащий незначительное количество COOH и CONH<sub>2</sub>, которые образуются в результате гидролиза нитрильных групп во время синтеза, и минеральные примеси порядка 3·10<sup>-4</sup>. Условия синтеза ЦЭЦ описаны в работе [9]. Характеристическую вязкость ЦЭЦ определяли в растворе в диметилформамиде.

Содержание углерода и водорода определяли микрометодом сожжения, азота — по Кельдalu, аминных, карбоксильных и альдегидных групп — по известным методикам [10—11]. Их значения соответствуют начальным точкам на рис. 2.

ЦЭЦ в виде волокнистого разрыхленного материала нагревали в ультратермостате в токе кислорода со скоростью 3 л/час. Окисление в стеклянном сосуде с пористым дном в замкнутой системе позволяло измерять расход кислорода посредством бюретки с автоматической системой для поддержания постоянного давления [4].

Окисление ЦЭЦ непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР-2 проводили при 110—170° при ступенчатом режиме (через каждые 15 мин. повышали температуру на 20°). Точность поддержания температуры ±0,5°.

Летучие продукты конденсировали в стеклянных ловушках при глубоком охлаждении. Их анализ проводили капельным методом [12—17], хроматографическое разделение — на колонке с диатомитовым кирпичом, с нанесенным на него полистилен-гликолем (высота колонки 1,25 м., температура 74—76° при скорости потока гелия 30 мл/мин). Соединения, содержащие альдегидные группы, связывали 2,4-динитрофенилгидразином. Гидразоны подвергали хроматографическому разделению на бумаге [18].

Другую часть продуктов извлекали из реакционного сосуда (в том числе полиакрилонитрил) органическими растворителями, особенно спиртом и диэтиловым эфиром.

Окисленную ЦЭЦ после исчерпывающей экстракции анализировали на элементарный и функциональный состав. ИК-спектры продуктов окисления ЦЭЦ снимали на приборе Ниппон — Бунко, модель DF-301 с призмой из хлористого натрия, и автоматической записью спектрограммы. Для жидких продуктов использовали кювету из КВг, а волокнистые образцы окисленной и исходной ЦЭЦ прессовали с КВт в виде таблеток по известной методике.

Окисление ЦЭЦ с добавками ингибиторов и радикалообразующих соединений проводили на стационарной статической установке при начальном давлении 760 мм рт. ст. с насадками поглотителей для летучих продуктов реакции. Ингибиторы, перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты вводили в ЦЭЦ посредством спиртовых и эфирных растворов с последующим удалением растворителей в вакуме.

### Выводы

Цианэтилцеллюлоза при 150° претерпевает деструкцию вследствие образования перекисей за счет кислорода воздуха и их распада, а также вторичного процесса отщепления акрилонитрила при действии активных свободных радикалов на цианэтоксильные группы.

Процесс термоокислительного распада цианэтилцеллюлозы тормозится добавками антиокислителей.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
28 V 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, О. П. Козьмина, Ж. прикл. химии, 36, 2522, 1963.
2. G. C. Daul, R. M. Reinhardt, J. D. Reid, Text. Res. J., 25, 246, 1955.
3. Ф. И. Садов, И. М. Соколова, Ж. Текст. пром-сть, 5, 33, 1956.
4. В. И. Курлянкина, О. П. Козьмина, Высокомолек. соед., 5, 785, 1963.
5. О. П. Козьмина, Сб. Химия и технология производных целлюлозы, Верхневолжское книжное издательство, Владимир, 1964.
6. О. П. Козьмина, Э. П. Просвирякова, О. В. Каллистов, Высокомолек. соед., 7, 1701, 1965.
7. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. А. Фомичев, П. Смейтек, Ф. Сеч, Физика твердого тела, 5, 675, 1963.
8. V. H. Diebel, R. U. Reese, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1813, 1961.
9. В. Н. Сюткин, О. П. Козьмина, П. А. Славецкая, С. Н. Данилов, Ж. прикл. химии, 38, 2246, 1965.
10. S. A. Siggia, W. H. Maxcy, Analyt. Chem., 19, 1023, 1947.
11. K. J. Nienwenhuis, J. Polymer Sci., 12, 237, 1954.
12. S. P. Mulliken, C. L. Gabriele, Chemiker-Ztg, 36, 1186, 1912.
13. Я. М. Слободин, Ж. общей химии, 16, 1698, 1946.
14. А. Ваэуэр, Ann. Chem., 103, 244, 1888.
15. H. A. Friedman, Analyt. Chem., 24, 1126, 1952.
16. Н. А. Тананаев, А. А. Будкевич, Ж. прикл. химии, 9, 362, 1936.
17. J. H. Joe, L. C. Reid, Analyt. Chem., 13, 238, 1941.
18. L. H. Horner, W. M. Kirnse, Analyt. Chem., 48, 597, 1955.

### THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF CYANETHYLCELLULOSE

O. P. Koz'mina, V. N. Syutkin, P. A. Slavetskaya, S. N. Danilov

#### Summary

It was studied thermooxidative degradation of cyanethylcellulose at 150° C. The process is radical one proceeding through formation and decomposition of peroxides and chipping off acrylonitrile by free radicals.