

УДК 661.728.678:01:54:678.744

МОДИФИКАЦИЯ ГИДРАТЦЕЛЛЮЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДИГЛИЦИДНЫМ ЭФИРОМ КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ
ИХ УСТОЙЧИВОСТИ К ОКИСЛЕНИЮ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА
В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

O. P. Голова, Н. И. Носова, И. И. Николаева

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что скорость окисления целлюлозы кислородом воздуха в щелочной среде при исключении влияния карбонильных групп зависит главным образом от соотношения упорядоченных и неупорядоченных областей в структуре целлюлозы. Окисление связано с повышенной реакционной способностью гидроксильных групп целлюлозы, расположенных в неупорядоченных областях, и протекает по радикальному механизму. Наиболее высокую скорость окисления имеет целлюлоза, регенерированная из растворов или из растворов ее эфиров. Скорость окисления гидратцеллюзных материалов можно понизить путем уплотнения их структуры.

Мы предположили, что скорость окисления гидратцеллюзных материалов можно понизить также путем образования трехмерных структур посредством спшивки макромолекул целлюлозы бифункциональными соединениями, способными реагировать с гидроксильными группами целлюлозы, расположенными в неупорядоченных областях.

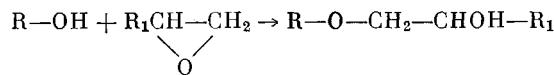
Цель этой работы — изучение влияния модификации гидратцеллюзных материалов — образования поперечных химических связей — на устойчивость их к окислению.

Как известно, спшивка целлюзных материалов широко используется в целях придания тканям несминаемости. Из многочисленных бифункциональных соединений, применяемых для спшивки, нами был выбран диглицидный эфир (ДГЭ). ДГЭ имеет высокий эпоксидный эквивалент, может применяться в водных растворах и дает с целлюлозой соединения, устойчивые в кислых и в щелочных средах.

Реакция целлюлозы с ДГЭ была изучена Джонсом и Ромберном [3], показавшими влияние условий ее осуществления на изменение физических свойств тканей (несминаемости, крепости на разрыв и др.). При этом авторы считали, что если после обработки увеличивается несминаемость ткани, то имеет место реакция спшивки; при небольшом изменении сминаемости происходит главным образом полимеризация эпоксидного соединения. Некоторые авторы приводят в качестве доказательства образования поперечных межмолекулярных связей понижение набухания в воде и растворах щелочей и потерю растворимости в растворителях целлюлозы [4—7].

Было показано [3], что реакция целлюлозы с ДГЭ идет в присутствии щелочных катализаторов (NaOH) и катализаторов кислого характера $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2]$.

При взаимодействии эпоксидных соединений с гидроксилсодержащими веществами происходит раскрытие эпоксидного кольца с образованием вторичной спиртовой группы, которая, в свою очередь, может реагировать с другой молекулой эпоксида:



Поэтому реакция с ДГЭ может идти в нескольких направлениях в зависимости от условий ее проведения с образованием:

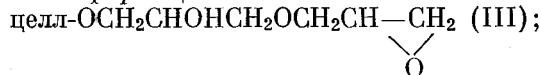
целлюлозы, спицой мономером:



целлюлозы, спицой полимером:

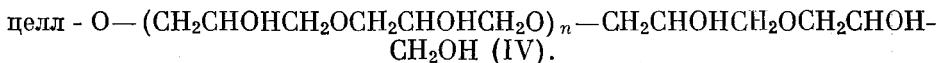


монозамещенных эфиров целлюлозы:



или целл-OCH_2\text{CHONCH}_2\text{OCH}_2\text{CHONCH}_2\text{OH} \quad (\text{III}');

линейных привитых сополимеров монозамещенных эфиров:



Нами изучалась зависимость скорости окислительного распада модифицированных гидратцеллюлозных материалов от условий проведения реакции с ДГЭ: температуры реакции, катализатора и количества присоединившегося ДГЭ.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была использована гидратцеллюлоза, имеющая коэффициент полимеризации 500 и медное число по Хейсу [8] 0,72.

Реакцию гидратцеллюлозы с ДГЭ проводили в одну или в две ступени. По одноступенчатому способу реакция проходила при погружении гидратцеллюлозы в водный раствор ДГЭ и катализатора. После окончания реакции гидратцеллюлозу тщательно промывали дистиллированной водой до отсутствия щелочной реакции и высушивали. Реакцию вели при комнатной температуре (20°). Количество присоединившегося ДГЭ варьировали изменением продолжительности реакции. По двухступенчатому способу гидратцеллюлозу после выдерживания в водном растворе ДГЭ и катализатора отжимали на отжимных валиках, высушивали при комнатной температуре и затем нагревали. После этого гидратцеллюлозу промывали дистиллированной водой и высушивали. Во всех случаях для первой ступени реакции применяли 13–14%-ные водные растворы ДГЭ. Количество катализатора в растворе: NaOH — 0,4%; $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ — 0,6%. Продолжительность первой ступени реакции в случае проведения реакции в две ступени при применении катализатора NaOH составляла 3 часа, при применении $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ — 2 часа.

Об образовании межмолекулярных связей судили по потере растворимости модифицированной гидратцеллюлозы в гидроокиси триэтилбензиламмония. Количество присоединившегося ДГЭ определяли по увеличению веса образца после проведения реакции.

Устойчивость гидратцеллюлозы к окислению характеризовали по потерям гидратцеллюлозы в весе при окислении кислородом воздуха в щелочной среде, т. е. по количеству низкомолекулярных продуктов распада, перешедших в раствор и не выпадающих из него при нейтрализации. Окисление исходной и модифицированной гидратцеллюлозы проводили в сосуде с ложным пористым дном диаметром 30 мм, емкостью 150 мл, снабженным обратным холодильником. Навеску целлюлозы около 1 г помещали в сосуд, заливали 1,0%-ным раствором NaOH (модуль 1 : 50), сосуд погружали в кипящую водяную баню, после чего в течение 10 час. пропускали очищенный от углекислоты воздух со скоростью 40 мл/мин.

После окончания окисления гидратцеллюлозу промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции 1%-ным раствором уксусной кислоты, снова водой до нейтральной реакции и высушивали до постоянного веса в вакууме над P_2O_5 .

Структуру исходной и модифицированной гидратцеллюлозы характеризовали методом измерения дифракции рентгеновских лучей. Дифрактограммы были получены на установке УРС-50 при 8 ма и 34 кв.

Результаты и обсуждение

Полученные результаты, характеризующие устойчивость модифицированной гидратцеллюлозы к окислению в зависимости от условий реакции гидратцеллюлозы с ДГЭ, представлены в таблице.

При применении в качестве катализатора NaOH реакция гидратцеллюлозы с ДГЭ может идти как при комнатной, так и при повышенных температурах. При обработке гидратцеллюлозы водным раствором ДГЭ и катализатора при комнатной температуре в течение 1 и 2 час. гидратцеллюлоза не теряет растворимости в гидроокиси триэтилбензиламмония. При увеличении продолжительности реакции до 3 час. гидратцеллюлоза становится нерастворимой в гидроокиси триэтилбензиламмония. Количество присоединившегося ДГЭ в этом случае составляет 1,5—2% от веса гидратцеллюлозы (см. таблицу, опыт 2). Дальнейшее увеличение продолжительности реакции ведет к увеличению количества присоединившегося ДГЭ, и при обработке в течение 24 час. привес равен 8—10% (опыт 3).

Потери в весе модифицированной гидратцеллюлозы при окислении ее кислородом воздуха в щелочной среде в зависимости от условий модификации

№ Опыт	катализатор	Условия реакции				Количество присоединившегося ДГЭ		Потери в весе при окислении, %	
		I ступень реакции		II ступень реакции		моли на 100 элементарных звеньев целлюлозы			
		продолжительность, часы	температура, °С	продолжительность	температура, °С				
1*	—	--	--	--	--	--	--	34—40	
2	NaOH	3	20	--	--	1,5—2	1,9—2,5	30—36	
3	NaOH	24	20	--	--	18—10	11,2—12,5	9	
4	NaOH	3	20	24 часа	20	5—6	6,2—7,5	24	
5	NaOH	3	20	5 мин.	160	8—14	10—17,4	2—12	
6	Zn(BF ₄) ₂	2	20	7 мин.	150	8—9	10—11,2	14—16	

* Исходная гидратцеллюлоза.

При двухступенчатой реакции после проведения второй ступени реакции при комнатной температуре в течение 24 час. присоединилось 5% ДГЭ. Повышение температуры реакции позволяет значительно сократить время реакции. Так, например, при 160° и продолжительности реакции 5 мин. присоединилось 8—14% ДГЭ (опыт 5).

В случае применения катализатора кислого характера ($Zn(BF_4)_2$) реакция протекает только при повышенной температуре. При обработке растворами ДГЭ и катализатора в течение 2 час., последующем высушивании и прогреве при 150° в течение 7 мин. получается препарат, нерастворимый в гидроокиси триэтилбензиламмония. В этом случае присоединилось 8—9% ДГЭ.

Модификация гидратцеллюлозы ДГЭ понижает скорость ее окисления кислородом воздуха в щелочной среде. При этом, чем больше ДГЭ присоединилось к гидратцеллюлозе, тем ниже скорость ее окисления. Так, при окислении исходной гидратцеллюлозы потери в весе составили 34—40%, при окислении модифицированной гидратцеллюлозы, если количество присоединившегося ДГЭ равнялось 1,5—2%, потери в весе составляли 30—36%; при привесе 5% потери в весе снизились до 24%, при привесе 14% — до 2%.

При одинаковом количестве присоединившегося ДГЭ модифицированная гидратцеллюлоза, полученная с катализатором $Zn(BF_4)_2$, имеет немногим большую скорость окисления по сравнению с модифицированной гидратцеллюлозой, полученной с катализатором NaOH (опыты 3 и 6).

Однаковая дифракционная картина рассеяния рентгеновских лучей для модифицированной и немодифицированной ДГЭ гидратцеллюлозы указывает, что реакция, по-видимому, протекает только в неупорядоченных областях структуры.

Подтверждением этому может служить наблюдение за состоянием гидратцеллюлозы после окисления. Исходная, немодифицированная гидратцеллюлоза после окисления легко растирается в порошок, как это наблюдается при удалении неупорядоченных областей при гидролизе и термоловке. Модифицированная ДГЭ гидратцеллюлоза при привесе 7—8% ДГЭ после окисления сохраняет волокнистую структуру.

Можно предположить, что понижение скорости окисления модифицированной гидратцеллюлозы происходит из-за следующих причин: 1) ДГЭ реагирует с наиболее реакционноспособными гидроксильными группами в неупорядоченных областях целлюлозы, уменьшая количество активных центров, инициирующих окисление; 2) образование трехмерных структур вследствие спшивки макромолекул может привести к образованию новых водородных связей между гидроксильными группами основных цепей в неупорядоченных областях целлюлозы и кислородными атомами, входящими в состав поперечных мостиков, и тем самым пассивировать активность водородов гидроксильных групп, расположенных в неупорядоченных областях.

Таким образом, образование трехмерных структур при помощи поперечных мостиков определенного химического строения обуславливает повышение устойчивости целлюлозы к окислительной деструкции.

Выводы

1. Показана возможность повышения устойчивости гидратцеллюлозных материалов к окислению кислородом воздуха в щелочной среде путем спшивки диглицидным эфиром. С увеличением количества присоединившегося диглицидного эфира уменьшается скорость окисления модифицированных гидратцеллюлозных материалов.

2. Высказано предположение о причинах понижения скорости окисления гидратцеллюлозы при ее модификации диглицидным эфиром.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Голова, Н. И. Носова, Е. А. Андреевская, Н. С. Маят, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 110.
2. О. П. Голова, Н. И. Носова, Е. А. Андреевская, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 7, 1619, 1965.
3. E. W. Jones, J. A. Raumberg, J. Appl. Polymer Sci., 5, 714, 1961.
4. I. Grundfest, R. Steel, Text. Res. J., 18, 643, 1948.
5. R. Steel, Text. Res. J., 25, 545, 1955; 30, 37, 1960.
6. R. Wagner, E. Pacsu, Text. Res. J., 22, 42, 1952.
7. F. Head, J. Text. Inst. Trans., 49, T345, 1958.
8. T. F. Heyes, J. Soc. Chem. Industr. Trans., 47, 90T, 1928; P. O. Bethge, T. P. Newell, Svensk papperstidn., 67, 37, 1964.

MODIFICATION OF HYDRATED CELLULOSE MATERIALS WITH DIGLYCIDYL ETHER AS METHOD OF INCREASING RESISTANCE TO OXIDATION WITH AIR OXYGEN IN ALCALINE MEDIUM

O. P. Golova, N. I. Nosova, I. I. Nikolaeva

Summary

Rearction of hydrated cellulose with diglycidyl ether catalized with NaOH and $Zn(BF_4)_2$ has been studied. Crosslinking with diglycidyl ether considerably increase the polymer stability towards air oxygen oxidation in alcaline medium. The rate of oxidation of the modified hydrated cellulose materials is decreased with higher quantities of added diglycidyl ether. The mechanism of this phenonenon has been discussed.