

УДК 661.728.01:54

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОПЕРЕЧНОГО МОСТИКА
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ
НА СКОРОСТЬ ЕЕ ОКИСЛЕНИЯ**

Н. И. Носова, Х. Шахидаев, О. П. Голова

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что модификация гидратцеллюлозы диглицидным эфиром, образующим поперечные химические связи между ее макромолекулами, приводит к понижению скорости окислительного распада гидратцеллюлозы под действием кислорода воздуха в щелочной среде.

Цель настоящей работы — выяснение влияния химического строения поперечного мостика на скорость окисления модифицированных гидратцеллюлозных материалов. Прежде всего интересно было выяснить влияние самого короткого поперечного мостика — метиленового, обеспечивающего минимальное расстояние между макромолекулами целлюлозы. Кроме этого, представляло интерес исследовать влияние поперечного мостика, содержащего гидроксильные группы, но более короткого, чем исследованный нами ранее [1] оксипропоксиоксипропиленовый мостик $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, образующийся при взаимодействии целлюлозы с диглицидным эфиром. Таким мостиком мог явиться оксипропиленовый мостик $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, образующийся при действии на целлюлозу 1,3-дихлорпропанола-2 или эпихлоргидрина.

Ниже приведены данные об устойчивости гидратцеллюлозных материалов к окислению при спшивке их при помощи метиленовых и оксипропиленовых мостиков. Эти данные сравниваются с результатами, полученными нами ранее [1] при введении поперечных связей в виде оксипропоксиоксипропиленовых мостиков.

Экспериментальная часть

Для исследования была использована гидратцеллюлоза, имеющая коэффициент полимеризации 500 и медное число 0,72 по Хейсу [2].

Введение метиленового мостика проводили по методу [3]. Гидратцеллюлозу пропитывали водным раствором формальдегида при pH-2 пропитывающего раствора, что обеспечивалось применением буферного раствора по Кларку содержащего в 200 мл раствора 10,6 мл 0,2 н. HCl и 50 мл 0,2 н. KCl. Концентрация формальдегида в пропитывающем растворе — 7,5 и 3,75%, продолжительность пропитки — 5 мин. После пропитки гидратцеллюлозу отжимали на отжимных валиках и немедленно подвергали термической обработке при 110° в течение 5 и 10 мин. в сушильном шкафу. Затем гидратцеллюлозу многократно промывали водой до отсутствия кислой реакции, кипятили в воде в течение 30 мин. для удаления следов формальдегида, снова промывали водой и высушивали до воздушно сухого состояния.

Определение формальдегида производили димедоновым методом [4]. Отщепление формальдегида с одновременной его отгонкой вели при кипячении модифицированной гидратцеллюлозы с 5%-ной серной кислотой.

Реакцию гидратцеллюлозы с 1,3-дихлорпропанолом-2 проводили по методу [5], заключающемуся в последовательной обработке целлюлозы 1,3-дихлорпропанолом-2 и 20%-ным раствором NaOH. Гидратцеллюлозу пропитывали в течение 4 час. 1,3-ди-

хлорпропанолом-2, отжимали и погружали в раствор едкого натра при комнатной температуре. Затем гидратцеллюлозу промывали водой до нейтральной реакции 1%-ным раствором уксусной кислоты, снова дистиллированной водой и высушивали до воздушно сухого состояния.

Количество присоединившегося реагента определяли по привесу. Доказательством образования межмолекулярных химических связей служила потеря растворимости исследованных образцов в гидроокиси триазилбензиламмония.

Окисление исходной и модифицированной гидратцеллюлозы проводили по методике [4].

Скорость окислительного распада гидратцеллюлозы характеризовали по потерям в весе, т. е. по количеству веществ, перешедших при окислении в раствор и не выпадающих из него при нейтрализации.

Результаты и обсуждение

Результаты, полученные при проведении реакции гидратцеллюлозы с формальдегидом, представлены в табл. 1.

Содержание в гидратцеллюлозе формальдегида увеличивается при увеличении концентрации формальдегида в пропитывающем растворе при одинаковой степени отжима после пропитки гидратцеллюлозы. Так, например, если концентрация формальдегида в пропитывающем растворе составляла 3,75%, то содержание формальдегида в модифицированной целлюлозе равнялось 2%, при концентрации формальдегида 7,5% количество

Таблица 1

Зависимость содержания формальдегида в гидратцеллюлозе от условий реакции

Состав смеси для пропитки, %	Продолжительность нагревания при 100°/мин	Содержание формальдегида в модифицированной гидратцеллюлозе	
		%	моля на 100 элементарных звеньев целлюлозы
CH ₂ O (3,75), HCl 0,04, KCl (0,37), H ₂ O (95,84)	5	2,08	11,3
То же	10	2,43	13,2
CH ₂ O (7,5), HCl 0,04, KCl (0,37), H ₂ O (92,09)	5	4,04	22,2
То же	10	4,50	24,6

формальдегида в гидратцеллюлозе повышалось до 4%. Увеличение продолжительности нагревания гидратцеллюлозы после пропитки с 5 до 10 мин. незначительно влияло на количество присоединившегося формальдегида.

Реакция образования поперечных связей при взаимодействии с 1,3-дихлорпропанолом-2 проходила только в том случае, если после пропитки 1,3-дихлорпропанолом-2 гидратцеллюлоза обрабатывалась 20%-ным раствором NaOH.

Для того чтобы избежать изменения физической структуры целлюлозы под действием 20%-ного раствора NaOH и последующего влияния этого изменения на увеличение скорости окислительного распада гидратцеллюлозы мы пытались применить 5%-ные растворы NaOH, но при продолжительности обработки от одного часа до трех суток реакция не имела места.

При пропитке гидратцеллюлозы 1,3-дихлорпропанолом-2 в течение 4 час. и последующей четырехчасовой обработке 20%-ным раствором NaOH привес составил 3,2—3,6%, т. е. 9,3—10,4 моля на 100 элементарных звеньев целлюлозы.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие препараты гидратцеллюлозы, модифицированные формальдегидом, дихлорпропанолом и диглицидным эфиром, и результаты их окислительного распада.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что модификация целлюлозы путем сшивки бифункциональными соединениями понижает скорость окисления гидратцеллюлозы кислородом воздуха в щелочной среде. Скорость окисления уменьшается с увеличением количества поперечных связей между макромолекулами целлюлозы в случае сшивки одним и тем же химическим реагентом.

Большое влияние на скорость окисления оказывает химическое строение поперечного мостика. Наиболее сильно повышает устойчивость к окис-

Таблица 2

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

Опыт, №	Материал	Количество присоединившегося вещества в молях на 100 элементарных звеньев целлюлозы	Потери в весе при окислении, %
1	Исходная гидратцеллюлоза	—	34—40
2	Гидратцеллюлоза, модифицированная формальдегидом	11,3	25
3	То же	13,2	23
4	» »	22,2	23
5	» »	24,6	9
6	Гидратцеллюлоза, модифицированная 1,3-дихлорпропанолом-2	9,3—10,4	25—28
7	Гидратцеллюлоза, модифицированная диглицидным эфиром (катализатор NaOH)	1,9—2,5	30—36
8	То же	10—11	9—2
9	» »	17	2—1
10	Гидратцеллюлоза, модифицированная диглицидным эфиром (катализатор Zn(BF ₄) ₂)	10—11	14—36 1

лению введение оксипропоксиоксипропиленовых поперечных связей между макромолекулами гидратцеллюлозы. При одинаковых молярных количествах присоединившихся реагентов самую низкую скорость окисления имеет гидратцеллюлоза, модифицированная диглицидным эфиром. Так, если количество присоединившихся реагентов равно 9—11 молям на 100 ангидроглюкозных единиц, то потери в весе при окислении гидратцеллюлозы, модифицированной диглицидным эфиром, составляют 9—12%, гидратцеллюлозы, модифицированной 1,3-дихлорпропанолом,— 25—28% и гидратцеллюлозы, модифицированной формальдегидом,— 25%. Увеличение количества присоединившегося диглицидного эфира до 17 молей на 100 элементарных звеньев целлюлозы понижает потери в весе при окислении до 2—3%, в то время как гораздо большее количество присоединившегося формальдегида (24 моля на 100 ангидроглюкозных единиц целлюлозы) понижает потери в весе при окислении только до 9%.

Следует заметить, что при одинаковом количестве присоединившегося диглицидного эфира (10—11 молей на 100 элементарных звеньев целлюлозы) модифицированная гидратцеллюлоза имеет несколько большую устойчивость к окислению в том случае, если модификация производилась с применением в качестве катализатора NaOH по сравнению с модификацией в присутствии катализатора Zn(BF₄)₂. Потери в весе в первом случае равнялись 9—12%, во втором — 14—16%.

Устойчивость гидратцеллюлозы, модифицированной диглицидным эфиром с применением в качестве катализатора Zn(BF₄)₂, все же значительно

выше, чем устойчивость гидратцеллюлозы, модифицированной формальдегидом (табл. 2, опыты 2 и 10).

При реакции с 1,3-дихлорпропанолом-2 могло иметь место разрыхление структуры гидратцеллюлозы при действии 20%-ного раствора NaOH, что, как нами было показано ранее [6], могло повысить скорость ее окисления.

При рассмотрении свойств гидратцеллюлозных препаратов, полученных в результате окисления кислородом воздуха в щелочной среде исходной и модифицированных гидратцеллюлоз, было обнаружено, что исходная гидратцеллюлоза после окисления, промывания и высушивания становится чрезвычайно хрупкой и легко превращается в порошок. Препараты гидратцеллюлозы, модифицированные диглицидным эфиром в условиях, обеспечивающих значительное снижение скорости окислительного распада (табл. 2, опыты 8—10), после окисления сохраняют волокнистую структуру. Препараты гидратцеллюлозы, модифицированной 1,3-дихлорпропанолом-2 (табл. 2, опыт 6), после окисления становятся хрупкими.

Ранее нами [1] высказывалось предположение о том, что одной из причин снижения скорости окисления гидратцеллюлозы при спивке ее диглицидным эфиром может быть образование дополнительных водородных связей между гидроксильными группами, расположенными в неупорядоченных областях гидратцеллюлозы, и кислородными атомами, входящими в состав поперечного мостика. Образовавшиеся поперечные мостики могут восполнить дефекты структуры в неупорядоченных областях путем образования новых водородных связей. Полученные результаты, как нам кажется, подтверждают это предположение: метиленовый мостик, не содержащий атомов кислорода, и оксиэтиленовый мостик, содержащий одну гидроксильную группу, уменьшают скорость окисления менее значительно, чем оксиэтиленоксиэтиленовый мостик, содержащий три атома кислорода, способных вступать в водородные связи.

Полученные нами данные о зависимости устойчивости гидратцеллюлозы, модифицированной путем спивки, к окислительной деструкции от химического строения поперечных мостиков открывают широкие возможности поисков таких реагентов для спивки целлюлозы, которые играли бы двойную роль: изменяли физико-технические свойства целлюлозного материала (несминаемость, эластичность и т. п.) и в то же время повышали устойчивость к окислительной деструкции, как это показано нами на примере модификации целлюлозы диглицидным эфиром. Надо полагать, что в качестве спивающих реагентов можно применять различные ингибиторы.

Выводы

1. Показано влияние химического строения поперечного мостика, образующегося между макромолекулами целлюлозы при ее взаимодействии с бифункциональными соединениями, на скорость распада модифицированной гидратцеллюлозы при окислении кислородом воздуха в щелочной среде.

2. Высказано предположение о целесообразности применения в качестве спивающих реагентов веществ, которые могли бы играть двойную роль — улучшать физико-технические свойства целлюлозного материала при одновременном повышении устойчивости к окислительной деструкции.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Голова, Н. И. Носова, И. И. Николаева, Высокомолек. соед., А9, 1516, 1967.
 2. T. F. Heyes, J. Soc. Chem. Industr. transact. 47, 90T, 1928; P. O. Bethge, T. P. Nevell, Svensk papperstidn., 67, 37, 1964.
 3. H. K. Woo, J. H. Dusenbury, J. H. Dillon, Text. Res. J., 26, 745, 1956.
 4. Губен-Вейль, Методы органической химии, т. II, Госхимиздат, 1963, стр. 451.
 5. V. B. Chipalkatti, R. M. Desai, N. B. Sattur, J. Varghese, J. C. Patel, Text. Res. J., 33, 282, 1963.
 6. О. П. Голова, Н. И. Носова, Е. А. Андреевская, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 7, 1619, 1965.
-

EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE OF CROSSLINK IN MODIFIED CELLULOSE ON RATE OF ITS OXIDATION

N. I. Nosova, Kh. Shakhidayatov, O. P. Golova

Summary

Effect of structure of crosslink rising at cellulose treatment with bifunctional compounds on rate of degradation of modified hydratecellulose at oxidation in air in alkali medium is studied. At equal molar content of added reagents methylene and oxipropylene crosslinks decrease of rate of oxidation degradation half as much as in case of oxipropoxyoxypolypropylene crosslinks.
