

УДК 678.544:546.226

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СМЕСЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Н. К. Пятакина, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков

При ацилировании целлюлозы происходит процесс деполимеризации по глюкозидным связям. Большой интерес представляет исследование кинетики деполимеризации продуктов ацетилирования целлюлозы в ацетилирующих смесях. Настоящая работа посвящена установлению количественной связи между константами скорости деполимеризации триацетата целлюлозы и функцией кислотности Гамметта растворов серной кислоты в двойных и тройных смесях органических растворителей*. Прямолинейная зависимость между логарифмами констант скоростей деполимеризации и функцией кислотности или логарифмами индикаторных отношений растворов позволяет сделать выводы в пользу определенного механизма деполимеризации. Деполимеризация триацетата целлюлозы в процессе его получения исследована в работах [2—6]. Вопросы влияния растворителей и катализаторов на деполимеризацию сложных эфиров целлюлозы рассмотрены в [7—11]. В работе [10] изучена кинетика деполимеризации ацетатов и пропионатов целлюлозы в растворах серной кислоты в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом. Однако выводы автора [10] неубедительны, и приведенные значения констант скорости деполимеризации определены с ошибкой 100—200%.

Методика эксперимента

Все реагенты очищали аналогично предыдущей работе [1]; значения плотности и коэффициентов преломления исходных веществ соответствовали литературным значениям для чистых реагентов. Для работы применяли образцы триацетатов целлюлозы с различной исходной степенью полимеризации (СП). Характеристика образцов приведена в табл. 1. Образцы 1 и 2 были получены с опытной заводской установки, остальные образцы приготовлены гомогенным способом в лабораторных условиях. Для улучшения растворимости высокомолекулярные образцы 4 и 5 были переосаждены из фильтрованных 1—2%-ных растворов в метиленхлориде.

Из табл. 1 видно, что изменение соотношения уксусная кислота — уксусный ангидрид практически не влияет на характеристическую вязкость полимеров с одинаковым молекулярным весом.

Деполимеризацию триацетата целлюлозы в исследуемых смесях контролировали по изменению вязкости разбавленных растворов полимера в вискозиметре Остwalda. Навеску триацетата быстро (3—10 мин. в зависимости от исходной СП) растворяли в уксусной кислоте при 110—115° в пикнометре, закрытом трубкой с CaCl_2 для предотвращения поглощения горячей уксусной кислотой влаги из воздуха. Специальными опытами было показано, что деполимеризация триацетата целлюлозы при этом практически не происходит. При работе со смесями, в состав которых входил метиленхлорид, навеску триацетата растворяли при комнатной температуре в метиленхлориде, затем добавляли расчетное количество остальных компонентов деструктирующих смесей. Характеристическую вязкость $[\eta]$ рассчитывали по урав-

* Функция кислотности растворов H_2SO_4 в двойных и тройных смесях органических растворителей исследована в предыдущей работе [1].

нению Марона [14]

$$[\eta] = \frac{\eta_{ud} + \phi \ln \eta_{otk}}{(1 + \phi)c} \quad (1)$$

Для проверки этого уравнения исходную характеристическую вязкость определяли графически экстраполяцией величин η_{ud}/c при пяти различных концентра-

Таблица 1
Характеристика исходных образцов триацетата целлюлозы

Образец, №	Ацетильное число	$C\pi_n^*$	$C\pi_v^{**}$	[η] ***, дЛ/г			
				100%-ная уксусная кислота	смесь уксусной кислоты и уксусно- го ангидрида, об. %		хлоро- форм
					70 : 30	20 : 80	
1	61,60	156	280	2,24	2,24	2,17	1,12
2	59,70	215	390	—	2,70	—	1,48
3	61,36	288	530	—	3,82	—	2,08
4	61,53	396	710	—	4,90	—	2,87
5	61,26	500	950	6,65	6,70	6,45	3,55

* $C\pi_n$ рассчитывали из $[\eta]$ в хлороформе согласно [12].

** $C\pi_v$ определяли экспериментально вискозиметрическим методом [13].

*** $[\eta]$ определена графически в координатах $\eta_{ud}/c - c$.

циях на нулевую концентрацию. Характеристические вязкости, рассчитанные по одной точке с точностью 1–2%, совпадают с $[\eta]$, полученными графическим путем. Значения коэффициента ϕ определены экспериментально.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время большинство исследователей считает, что реакция деполимеризации производных целлюлозы происходит по закону случая, поскольку глюкозидные связи между элементарными звеньями макромолекул обладают одинаковой реакционной способностью [15]. Куном [16] для начальных стадий процессов деполимеризации, идущих по закону случая, было получено уравнение, связывающее изменение среднечисленного молекулярного веса со временем процесса

$$\frac{1}{(M_n)_t} = \frac{1}{(M_n)_0} + kt \text{ или } \frac{1}{(C\pi_n)_t} = \frac{1}{(C\pi_n)_0} + kt, \quad (2)$$

где $(C\pi_n)_t$ и $(C\pi_n)_0$ – соответственно степени полимеризации при любом и начальном времени в полимере, k – эффективная константа скорости реакции первого порядка.

На основании наших экспериментальных данных (табл. 1, рис. 1) и анализа литературных данных [12, 17] для триацетата целлюлозы в различных растворителях получено соотношение

$$[\eta] = k' C\pi_n, \quad (3)$$

причем для $[\eta]$, определенной из уксусокислых растворов, величина $k' = 1,35 \cdot 10^{-2}$. Тогда уравнение (2) можно переписать в следующем

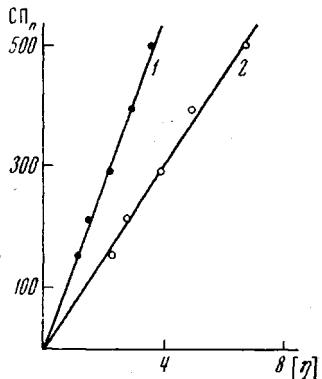


Рис. 1. Зависимость исходной $C\pi_n$ от $[\eta]$ для образцов 1–5 (табл. 1) в $CHCl_3$ (1) и в смеси уксусной кислоты (70 об. %) с уксусным ангидрилом (2)

виде:

$$\frac{1}{[\eta]_t} = \frac{1}{[\eta]_0} + \frac{k}{k'} \cdot t \quad (4)$$

Экспериментальные данные, построенные в координатах $\frac{1}{[\eta]} - t$, представляют прямые линии, угол наклона которых дает величины $k_{\text{эфф}} = \frac{k}{k'}$.

На рис. 2 представлен ряд экспериментальных кинетических кривых для образца 5 и прямые, построенные по этим данным в координатах уравнения (4). Значения $k_{\text{эфф}}$ для разных температур, разных образцов триацетата целлюлозы и различного состава ацетилирующих смесей, а также логарифмы индикаторных отношений, определенные нами в предыдущей работе [1], приведены в табл. 2.

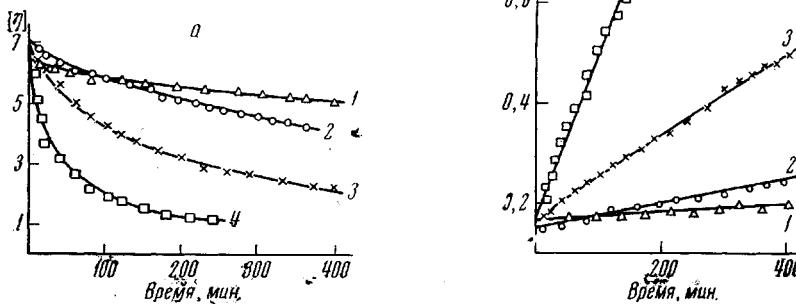


Рис. 2. Общий вид кинетических кривых процесса деполимеризации образца 5 (табл. 1) при постоянной концентрации H_2SO_4 (0,1 моль/л) (а) и те же кривые, построенные в координатах уравнения (4) (б):
 1 — 20% $CH_3Cl_2 + 80% CH_3COOH$, 2 — 96% $CH_3COOH + 4% (CH_3CO)_2O$, 3 — 70% $CH_3COOH + 30% (CH_3)_2O$, 4 — 20% $CH_3Cl_2 + 20% CH_3COOH + 60% (CH_3CO)_2O$

Согласно существующим представлениям для мономолекулярного кислотно-катализитического процесса деполимеризации



где B — неионизованная форма глюкозидной связи; BH^+ — ионизированная форма глюкозидной связи; M^\neq — активированный комплекс.

Скорость реакции

$$w = k_{\text{эфф}} \cdot c_0 = k_{\text{ист}} \frac{a^\neq}{f^\neq} = k_{\text{ист}} \cdot c_{BH^+} \frac{f_{BH^+}}{f^\neq}, \quad (5)$$

где $c_0 = c_B + c_{BH^+}$, f_{BH^+} и f^\neq — соответственно коэффициенты активности для ионизированной формы и активированного комплекса.

Для целого ряда кислотно-катализитических процессов, идущих по мономолекулярному механизму, $f_{BH^+}/f^\neq = \text{const}$. Записывая выражение для константы основности реагента

$$k_B = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+}} \quad (6)$$

Таблица 2

Константы скорости деполимеризации образцов триацетата целлюлозы
(образцы 1—5, табл. 1)

(СП _v) ₀ образца	Состав среды				Концен- трация полимера, г/100 мл	Темпе- ратура, °С	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3$	$\lg c_I/c_{\text{H}^+}$	i/e среды без H_2SO_4
	CH_3COOH	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	CH_2Cl_2	H_2SO_4 , м.с.д./д.					
	об. %								
280	100	--	--	0,1	0,2	25	0,15	+0,92	0,164
	100	--	--	0,2	0,2	25	0,29	+0,60	0,164
	90	10	--	0,1	0,2	25	0,89	+0,28	0,137
	70	30	--	0,1	0,2	25	1,40	-0,02	0,101
	70	30	--	0,1	0,2	15	0,38	--	--
	70	30	--	0,1	0,2	40	7,80	--	--
	50	50	--	0,1	0,2	25	2,40	-0,26	0,0795
	20	80	--	0,1	0,2	25	5,40	-0,57	0,0578
	390	80	--	20	0,1	0,2	25	0,18	+0,89
530	70	30	--	0,1	0,2	25	1,32	-0,02	0,101
	70	30	--	0,1	0,1	25	1,33	-0,02	0,101
	60	20	20	0,1	0,2	25	1,65	-0,06	0,1136
	20	60	20	0,1	0,2	25	5,42	-0,49	0,065
	70	30	--	0,1	0,2	25	1,35	-0,02	0,101
710	70	30	--	0,1	0,2	25	1,38	-0,02	0,101
	70	30	--	0,1	0,1	25	1,34	-0,02	0,101
950	100	--	--	0,2	0,1	25	0,27	+0,60	0,164
	80	--	20	0,1	0,1	25	0,16	+0,89	0,171
	96	4	--	0,1	0,1	25	0,38	+0,61	0,152
	90	10	--	0,1	0,1	25	0,73	+0,28	0,137
	90	10	--	0,1	0,1	15	0,22	--	--
	90	10	--	0,1	0,1	40	5,10	--	--
	70	30	--	0,1	0,1	25	1,35	-0,02	0,101
	70	30	--	0,1	0,1	15	0,34	--	--
	70	30	--	0,1	0,1	40	8,60	--	--
	70	30	--	0,1	0,2	25	1,29	-0,02	0,101
	70	30	--	0,1	0,06	25	1,33	-0,02	0,101
	70	30	--	0,1	0,03	25	1,28	-0,02	0,101
	40	60	--	0,1	0,1	25	2,47	-0,41	0,071
	40	60	--	0,1	0,1	15	0,64	--	--
	40	60	--	0,1	0,1	40	17,5	--	--
	20	60	20	0,1	0,1	25	5,32	-0,49	0,065

и подставляя его в уравнение (5), получим

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{аст}}}{1 + \frac{k_B}{h_0}},$$

где

$$h_0 = \frac{a_H + f_B}{f_{BH^+}}$$

Поскольку соединения с глюкозидной связью имеют $pK_B > 5$ [18], то для данных ацетилирующих смесей $c_B \gg c_{BH^+}$ и $k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{аст}}}{k_B} \cdot h_0$ или в логарифмической форме

$$\lg k_{\text{эфф}} + H_0 = \lg \frac{k_{\text{аст}}}{k_B} \quad (7)$$

На рис. 3, а представлена зависимость $\lg k_{\text{эфф}}$ от $\lg \frac{c_1}{c_{\text{ин}^+}}$ различных ацетилирующих смесей *. Как видно, $k_{\text{эфф}}$ линейно изменяется от логарифма индикаторного отношения с угловым коэффициентом $1,00 \pm 0,05$, причем все точки, независимо от исходной величины СП_n образца, лежат на одной прямой. На основании этих результатов можно сделать следующие выводы: реакция деполимеризации триацетата целлюлозы в ацетилирующих смесях происходит по мономолекулярному механизму; при малых сте-

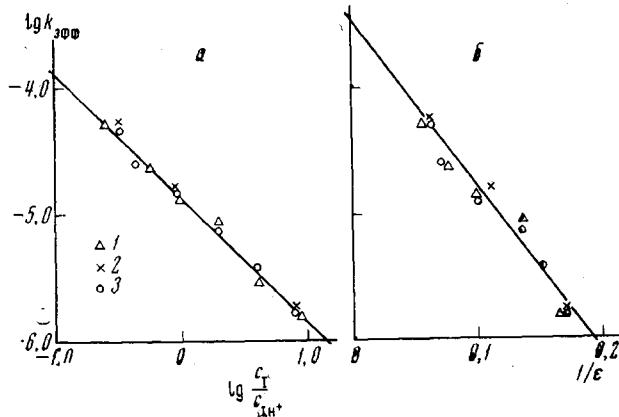


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{\text{эфф}}$ деполимеризации от $\lg c_1 / c_{\text{ин}^+}$ (а) и от величины $1 / e$ соответствующих растворителей (б) для образцов: 1 — 1, 2 — 2 и 3 — 5

пенях деполимеризации изменение СП_n во времени описывается уравнением (4).

Ацетилирующие смеси, используемые в настоящей работе, различаются по диэлектрическим свойствам.

В работе [1] нами была найдена симметричная зависимость между логарифмами индикаторных отношений $\lg \frac{c_1}{c_{\text{ин}^+}}$ для 0,1M H₂SO₄ и обратными величинами диэлектрических постоянных $1 / e$ в двойных и тройных смесях органических растворителей. Интересно было проверить, имеется ли корреляция между $\lg k_{\text{эфф}}$ и обратными величинами диэлектрических постоянных в аналогичных смесях.

Таблица 3

Зависимость энергии активации деполимеризации триацетата от состава растворителя и $(\text{СП}_n)_0$

	0,1 M H ₂ SO ₄ в смеси (CH ₃ CO) ₂ O—CH ₃ COOH, об. %			$(\text{СП}_n)_0$
	60—40	30—70	10—90	
$E, \text{ ккал/моль}$	26 ± 1	22 ± 1	21 ± 1	950 280

На рис. 3, б представлена подобная зависимость, причем все экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую. В настоящее время нам не представляется возможным дать количественную интерпретацию этому интересному эффекту.

Энергия активации деполимеризации триацетата целлюлозы не зависит от степени полимеризации образца, но зависит от состава ацетилирующей смеси (табл. 3).

* В работе [1] вместо H₂O для неводных сред был использован логарифм индикаторного отношения $\lg (c_1 / c_{\text{ин}^+})$, где c_1 и $c_{\text{ин}^+}$ — соответственно концентрации неионизированной и ионизированной форм индикатора.

Выводы

1. Рассмотрена связь скорости деполимеризации триацетата целлюлозы с функцией кислотности двух и трехкомпонентных смесей (уксусная кислота, метиленхлорид, уксусный ангидрид).

2. По изменению вязкости разбавленных растворов полимера изучена деполимеризация триацетата целлюлозы с различной исходной степенью полимеризации в растворах серной кислоты в смесях различного состава и при различных температурных режимах.

3. Установлена линейная зависимость между логарифмами эффективных констант скоростей деполимеризации и логарифмами индикаторных отношений, а также между $\lg k_{\text{эфф}}$ и обратными величинами диэлектрических постоянных соответствующих растворителей.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Пятакина, Ю. В. Моисеев, М. И. Винник, Ж. физ. химии, 44, 1985, 1970.
2. W. C. F r i t h, Tappi, 46, 739, 1963.
3. C. J. M a l m et al., Tappi, 47, 533, 1964.
4. J. L. N e a l, J. Polymer Sci., C11, 161, 1965.
5. Э. П. Бытенский, Е. П. Кузнецова, Н. И. Кленкова, Ж. прикл. химии, 40, 410, 1967.
6. Е. П. Кузнецова, Н. И. Кленкова, Ж. прикл. химии, 37, 1073, 1964.
7. Э. П. Бытенский, Е. П. Кузнецова, Н. И. Кленкова, Ж. прикл. химии, 39, 2319, 1966.
8. Е. П. Кузнецова, Н. И. Кленкова, Ж. прикл. химии, 39, 478, 1966.
9. C. J. M a l m et al., Industr. and Engng Chem., 51, 1483, 1959.
10. A. J. Rosenthal, J. Polymer Sci., 51, 141, 1961.
11. Л. П. Перепечкин, К. Е. Шелахонова и др., Сб. Эфиры целлюлозы, Изд-во ВНИИСС, Владимир, 1969.
12. A. Sharples, H. M. M a j o r, J. Polymer Sci., 27, 433, 1958.
13. D. N e p l e y, Arkiv kemi, 18, 327, 1961.
14. S. H. M a g o n, J. Appl. Polymer Sci., 5, 182, 1961.
15. Химические реакции полимеров, изд-во «Мир», 1967.
16. W. K u h n, Ber., 63, 1503, 1930.
17. Структура волокон, под ред. Д. Херла и Р. Петерса, изд-во «Химия», 1969.
18. Сб. Современные проблемы физической органической химии, изд-во «Мир», 1967.

THE KINETICS OF THE DEGRADATION OF A SULPHURIC ACID SOLUTION OF CELLULOSE TRIACETATE IN A MIXTURE OF TWO OR THREE ORGANIC SOLVENTS

N. K. Pyatakina, Yu. V. Moiseyev, G. E. Zaikov

Summary

The relationship between the rate of degradation of cellulose triacetate and the acidity of a mixture of two or three organic solvents (acetic acid, methylene chloride, acetic anhydride) was investigated. The degradation of cellulose triacetate with different initial degrees of polymerization in sulphuric acid solution in mixtures of different composition was studied by measuring the viscosity of the diluted polymer solutions at different temperatures. It was established that the dependence of the logarithms of the effective rate constants of degradation on the logarithms of indicator ratios was linear and so was the dependence between the logarithms of the effective rate constants and the reciprocals of the dielectric constant values of the corresponding solvents.