

УДК 541.64 : 728.8

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ УГЛЕВОДОВ, ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ИХ ЭФИРОВ С БОРНОЙ КИСЛОТОЙ**

B. B. Герцев, С. А. Комиссаров

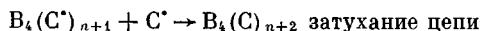
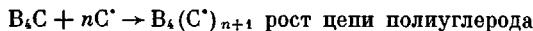
Процессы термической деструкции углеводов, целлюлозы и древесины изучаются давно, и эта область привлекала внимание широкого круга исследователей [1—4].

Пиролиз целлюлозы выше температуры химического разложения сопровождается реакциями карбонизации. При этом в углеррафитовых соединениях сохраняется волокнистая структура [5].

Процесс пиролиза целлюлозы в области температур карбонизации отражается экзотермическими реакциями по данным ДТА и образованием новых C—C-связей с выделением энергии (186 ккал/моль). Образование химических связей между углеродными атомами в sp^3 -гибридном состоянии в форме тетраэдрических σ-связей приводит к структуре алмазного типа. Атомы углерода, находящиеся в sp^2 -гибридном состоянии, образуют слоистые структуры из ароматических колец. Если слои ориентированы друг относительно друга, то в этом случае реализуется структура графита, тип которой зависит от закона чередования слоев [6].

Механизм карбонизации целлюлозы не изучен ввиду его сложности. В этом отношении пока лишь можно делать предположения об участии отдельных фрагментов химической деструкции целлюлозы в образовании карбоциклических конденсированных структур. Вероятно, главная роль принадлежит ненасыщенным соединениям, которые образуются как промежуточные продукты деструкции и которые участвуют в термических реакциях конденсации по Дильсу — Альдеру. Протеканию их часто благоприятствует нарушение электронного равновесия, например электроноакцепторным действием карбонильных групп диенофилов, как показано в работах Като [7]. А в качестве диенов в реакции могут участвовать различные структуры химической деструкции целлюлозы, состоящие из четырех углеродных атомов [8], и соединения с ароматическими свойствами — фуран, стирол и антрацен. Таким образом присутствие диена и диенофила способствует карбоциклизации по механизму кругового электронного перехода.

На формирование соединений углерода оказывают большое влияние факторы, связанные с образованием зародышей углеродных частиц. Этому способствуют различные катализаторы гетерогенных топохимических реакций, например карбида переходных металлов



Данное исследование посвящено изучению влияния бора на процесс пиролиза углеводов и целлюлозы. Можно было предполагать, что наличие связи C—O—B в целлюлозе с электроноакцепторным атомом бора будет способствовать реакции конденсации по Дильсу — Альдеру аналогично действию карбонильной группы. Согласно данным Муассана [9], следовало ожидать также образования карбида бора, который является активным катализатором зарождения углеродных частиц.

Экспериментальная часть

ДТА проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдеи. Условия эксперимента во всех случаях были одинаковы: скорость нагревания 10 град./мин при постоянном отсое газов. Для сравнения были получены дериватограммы: β-D-глюкозы, n-пропилбората-D-глюкозы, β-D-глюкозы в присутствии ортоборной кислоты, целлюлозы (хлопковый пух), целлюлозы, этерифицированной три-n-про-

пилборатом, и целлюлозы, этифицированной фенилборной кислотой. Метод ДТА дает возможность определять не только температуры, при которых происходит деструкция, и количественную потерю веса, но и влияние химических примесей, например борных соединений, на процесс деструкции [10].

Синтез борных эфиров β -D-глюкозы и целлюлозы проводили по прописям [11, 12]. Целлюлозу предварительно inklюдировали пиридином [13].

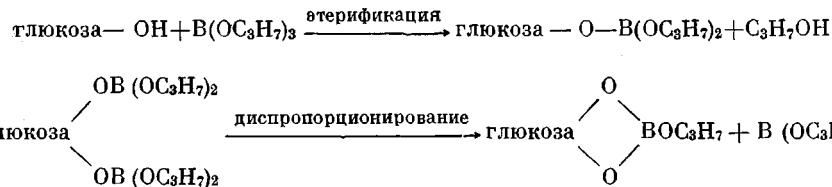
Синтез борных эфиров целлюлозы. К 0,5 г целлюлозы приливали 75 мл три- n -пропилбората до полного ее погружения. Смесь нагревали с ловушкой Дина и Старка, отгоняя пропанол-1, а затем избыток три- n -пропилбората. Твердый остаток промывали сухим серным эфиром и сушили под вакуумом. Получали борат целлюлозы, содержащий 5,8% бора.

Синтез фенилборонатов и фенилборонитов целлюлозы. К раствору фенилборной кислоты 0,45 г в сухом толуоле загружали целлюлозу 0,6 г и проводили реакцию с азеотропной отгонкой воды с ловушкой Дина и Старка за 5–6 час., отгоняя растворитель. Остаток в колбе — фенилборонат целлюлозы — отмывали сухим эфиром на приборе Сокслета и сушили под вакуумом. Получали фенилборонат целлюлозы с содержанием бора 4,26%.

Обсуждение результатов

Как показывает дериватограмма β -D-глюкозы (рис. 1, а), на кривой ДТА имеется два сильно выраженных «пика» в зоне эндотермических реакций. Первый соответствует процессу плавления 140–165° без потери веса, а второй (200–220°) отражает дальнейший эндотермический процесс с потерей веса 22% по кривой ТГА. Характер кривой ДТА, полученной в наших условиях, совпадает с ранее полученной [6], с той лишь разницей, что имеется сдвиг в зону более высоких температур (200–220° по сравнению со 167–203°). Затем протекают экзотермические процессы с началом при 320° и максимумом при 500°, которые сопровождаются наибольшей потерей веса (52%). β -D-глюкоза сгорает без остатка при нагревании до 540°. Наибольшая скорость деструкции приходится на переходную зону от эндотермического к экзотермическому процессу и составляет на кривой ДТГ 7% / мин при 280–300°.

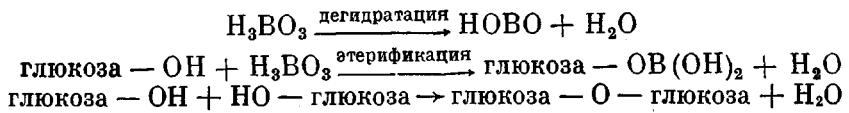
Кривая ДТА на дериватограмме, снятой для β -D-глюкозы, предварительно этифицированной три- n -пропилборатом (рис. 1, б), сохраняет характер кривой ДТА незамещенной β -D-глюкозы. Однако она имеет один сильно выраженный «пик» при 120° и с «волной» при 180°. Понижение температуры деструкции в зоне эндотермического процесса, очевидно, обусловлено химическими реакциями этификации и диспропорционирования с отщеплением n -пропанола (т. кип. 116°) и три- n -пропилбората (т. кип. 176–179°) по схеме



При этом наблюдается наибольшая скорость потери веса (6,4% / мин) в интервале температур 160–195°; общая потеря веса составляет 42% от исходного образца. Экзотермический процесс деструкции n -пропилбората β -D-глюкозы отмечен двумя «пиками» с максимумами при 250° с потерей веса 13% и 620° с потерей веса 6%. Причем в данном случае, в отличие от незамещенной β -D-глюкозы, при нагревании до 540° еще содержится 40% неразложившегося вещества, а при нагревании до 800° количество твердого остатка составляет 36%.

Аналогично идет термическая деструкция β -D-глюкозы, взятой в виде механической смеси с ортоборной кислотой в соотношении 1 : 1 по весу. На кривой ДТА (рис. 1, в) отмечен весьма сильный максимум эндотермического процесса при 160°. Это можно отнести за счет целого ряда хи-

мических реакций, главными из которых являются реакции дегидратации, этерификации и, возможно, поликонденсации.



Кривая ДТГ показывает, что этот процесс имеет максимальную скорость деструкции, равную 6,1% /мин, а потеря веса по кривой ТГА рав-

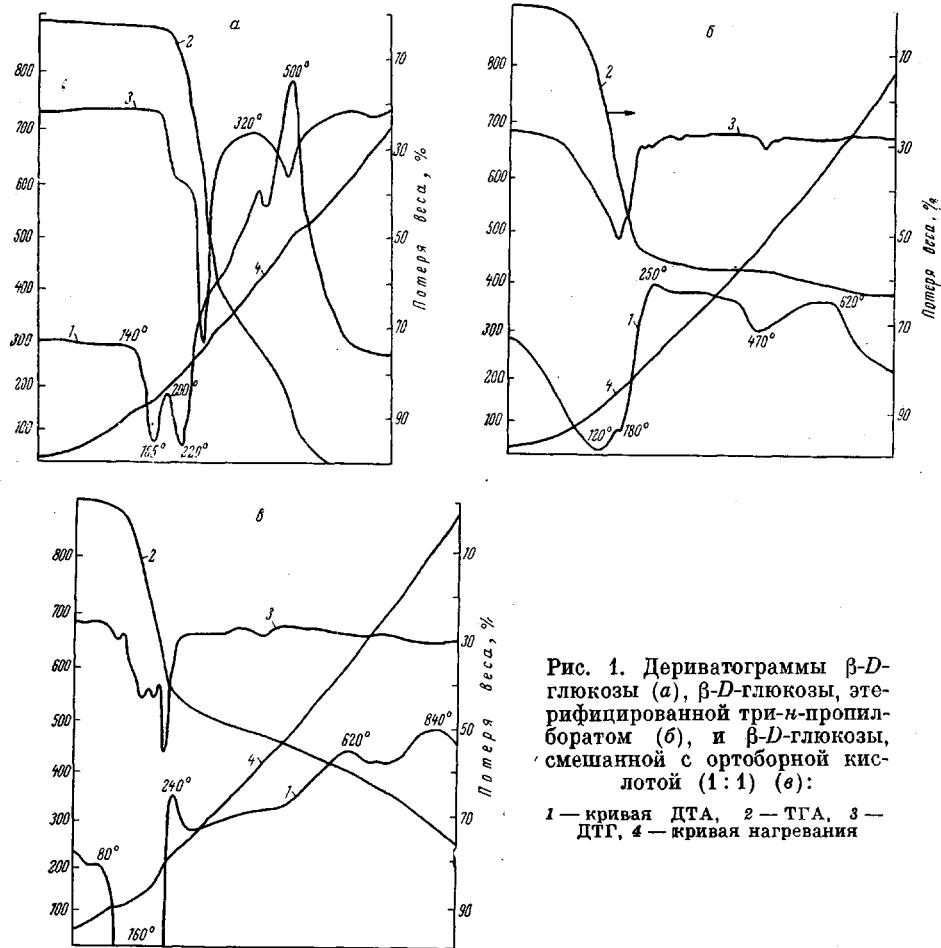


Рис. 1. Дериватограммы β -D-глюкозы (α), β -D-глюкозы, этерифицированной три-*n*-пропилборатом (β), и β -D-глюкозы, смешанной с ортоборной кислотой (1:1) (γ):
1 — кривая ДТА, 2 — ТГА, 3 — ДТГ, 4 — кривая нагревания

на 27%. При дальнейшем нагревании происходят экзотермические процессы деструкции, так же как и в предыдущих опытах, отмеченные «пиками» на кривой ДТА, при 240, 620 и 840° с общей потерей веса 47%. Остаток от пиролиза составляет 26%.

Как показывает дериватограмма целлюлозы (хлопковый пух) (рис. 2, а), кривая ДТА имеет аналогичный характер с ранее полученной в [6]. Термическая деструкция целлюлозы в наших условиях начинается с ярко выраженного эндотермического процесса при 280—330° с потерей веса до 60% и с максимальной скоростью потери веса 19,5% /мин. Далее следуют экзотермические реакции с максимумом при 415° и потерей веса 15%. Кривая ТГА показывает, что вещество нацело сгорает при 500° без остатка.

Дериватограмма целлюлозы, этерифицированной три-*n*-пропилборатом (рис. 2, б), существенно отличается от дериватограммы незамещенной целлюлозы. Наблюдается явная тенденция к эндотермическим реакциям. На кривой ДТА имеется два эндотермических пика. Первый, с максимумом при 178° , очевидно, соответствует процессу диспропорционирования и отщеплению три-*n*-пропилбората, аналогично *n*-пропилборату-*D*-глюкозы с потерей веса 20%. Второй эндотермический пик, с началом при 280° и максимумом при 320° , соответствует эндотермическому процессу незамещенной целлюлозы и сопровождается потерей веса до 15%. Наибольшая

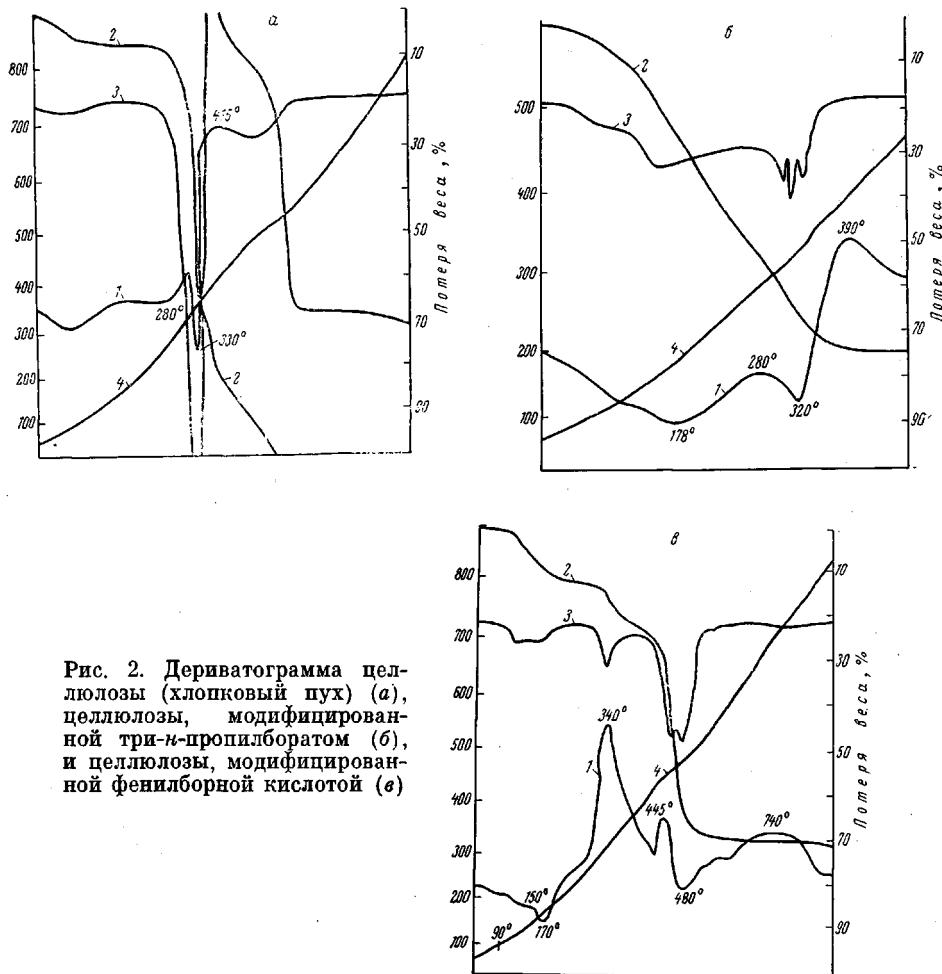


Рис. 2. Дериватограмма целлюлозы (хлопковый пух) (а), целлюлозы, модифицированной три-*n*-пропилборатом (б), и целлюлозы, модифицированной фенилборной кислотой (в)

потеря веса (65%) приходится на все эндотермические реакции. Экзотермические реакции отражены пиком с максимумом при 390° и при потере веса всего 4%. Кривая ТГА показывает, что в результате нагревания до 500° вещество еще содержит 24% неразложившегося остатка.

На дериватограмме целлюлозы, этерифицированной фенилборной кислотой (рис. 2, в), кривая ДТА показывает, что эндотермические реакции начинаются в зоне сравнительно низких температур с максимумами 150° и 170° с незначительной по величине потерей веса (всего 3%) и соответствуют, очевидно, процессу дефенилирования или плавления фенилборной кислоты. Далее следует экзотермический процесс, который на кривой ДТА отражается двумя пиками с максимумами 340 и 445° и потерей веса 5%. После этого обнаруживается вновь сильная эндотермическая реакция с максимумом при 480° и с наибольшей потерей веса 24% и с максималь-

ной скоростью разложения по кривой ДТГ. Затем опять следуют экзотермические реакции с максимумом при 740° и потерей веса 20%. При нагревании вещества до 900° твердый остаток составляет 29%.

Выводы

Проведен ДТА глюкозы, целлюлозы и их борных эфиров. Установлено, что в присутствии бора наблюдаются интенсивные химические процессы в зоне эндотермических реакций термолиза.

Всесоюзный заочный институт
текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию
20 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, ГНТИ, 1953, стр. 221.
2. Ю. А. Жданов, Г. И. Дорофеенко, Успехи химии, 30, 1197, 1961.
3. F. J. Kilzer, A. Broido, Pyrolydynamics, 2, 151, 1965.
4. С. И. Тубкин, Основы огнезащитных целлюлозных материалов, изд-во Мин-ва ком. хозяйства, 1960, стр. 84.
5. И. Н. Андреев, В. Б. Рыжов, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1968, № 5, 39.
6. Ф. Уокер, Химические и физические свойства углерода, изд-во «Мир», 1969.
7. Kato Kunio, Agric. Biol. Chem., 31, 657, 1967; 32, 21, 715, 1968.
8. M. M. Tang, R. Beson, Carbon, 2, 211, 1964.
9. H. Moissan, Compt. rend., 118, 556, 1899.
10. Е. М. Шварц, Комплексные соединения бора с полиоксисоединениями, Изд-во АН ЛатвССР, 1969.
11. В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский, Высокомолек. соед., 6, 1458, 1964.
12. В. В. Герцев, Высокомолек. соед., Б9, 470, 1967.
13. Д. А. Предводитель, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б9, 611, 1967.

THERMAL DEGRADATION OF CARBOHYDRATES, CELLULOSE AND THEIR ESTERS WITH BORIC ACID

V. V. Gertsev, S. A. Komissarov

Summary

A comprehensive review of literature data on pyrolysis of carbohydrates and cellulose is given. The technique of synthesis of boron-containing carbohydrates and cellulose by the transesterification reaction of alkyl borates and phenylboric acid is described. DTA has been performed using an Erdey — Paulik — Paulik derivatograph. The DTA data have shown that introduction of boron atoms into the cellulose macromolecule and its elementary unit glucose increases the carbonaceous matter yield during its pyrolysis and carbonization (24—36% yield).
