

УДК 541.64:543.422:547.458.81

**СПЕКТРАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ВОЗДУХЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
И МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

***С. С. Гусев, Ф. Н. Капуцкий, В. Е. Капуцкий,  
Э. П. Калуцкая***

Спектральными, химическими и термическими методами изучен процесс окисления на воздухе целлюлозы и монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ) с различным содержанием карбоксильных групп в интервале температур 80–400°. На основе полученных данных выделены и охарактеризованы две стадии процесса разложения. Предполагается автокатализитический гетерогенный процесс термического окисления кислородом воздуха целлюлозы и монокарбоксилцеллюлозы в твердой фазе.

Работа посвящена исследованию термических превращений целлюлозы и полученной на ее основе полимерной кислоты — монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ). Введение ионогенных групп в полимер ставило дополнительную задачу изучения изменений обменно-сорбционных свойств в условиях жесткого теплового режима. Систематические исследования термоокисления кислых полиуглеводов отсутствуют.

Исходными объектами служила хроматографическая бумага (содержание  $\alpha$ -целлюлозы 98–99%, степень полимеризации – 1100) и полученная на ее основе МКЦ с различным содержанием карбоксильных групп. Избирательное окисление у C<sub>6</sub> пира нового цикла макромолекулы целлюлозы проводили раствором N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в CCl<sub>4</sub> по методике [1]. Термическую обработку проводили следующим образом. Навеску исследуемого препарата (0,6–1,0 г) помещали в предварительно нагретый до необходимой температуры термостат и выдерживали в нем на воздухе в течение 5 час. Температуру изменяли в интервале 80–400° через каждые 40°. После обработки продукты выдерживали при комнатной температуре в 100 мл дистиллированной воды в течение 1 суток. Нерастворившуюся в воде часть отфильтровывали и сушили при 50°. Определяли потерю веса, обменную емкость (Са-ацетатный метод) и выборочно — содержание альдегидных групп (iodное число), кислотность и окисляемость промывных вод.

ИК-спектры твердых продуктов термоокисления записывали на спектрофотометре UR-20 в интервале 400–3700 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде таблеток из KBr и AgCl. При необходимости использовали методику многократно нарушенного полного внутреннего отражения [2]. Кривые ТГА, ДТГ и ДТА исходной целлюлозы и МКЦ получали на дериватографе в атмосфере воздуха в области температур 20–600°. Навески образцов – 0,2 г, скорость изменения температуры 7,4 град/мин, чувствительность ДТА и ДТГ=1:5. Рентгенограммы получены на установке УРС-50 ИМ с медным катодом.

Согласно кривым ТГА (рис. 1), температура, при которой происходит резкая потеря веса образцов МКЦ, уменьшается с ростом содержания групп COOH и свидетельствует о падении термостойкости МКЦ. После потери 60% веса дальнейшая убыль веса с ростом температуры для всех МКЦ практически одинакова: очевидно, при этих условиях из всех препаратов МКЦ формируется аналогичный продукт. Полная потеря веса происходит выше 500°.

Эндотермические эффекты в интервале 50–150° на кривых ДТА соответствуют потерям гидратной влаги. Относительное увеличение интенсив-

ности пиков на кривых по мере роста содержания групп COOH в препаратах объясняется увеличением прочности связи молекул воды с карбоксильными группами по сравнению с гидроксильными [3], а также общим повышением влагосодержания из-за разрыхления структурной упорядоченности у сильноокисленных препаратов [4]. Эндотермические эффекты в интервале 150–250° обусловлены, вероятно, несколькими процессами. В первую очередь это окислительно-деструктивные реакции, приводящие к разрыву макромолекул и пирановых циклов с образованием низкомолекулярных продуктов восстановительного и кислотного характера (табл. 1). При этом данные химического анализа указывают на значительное уменьшение содержания в препаратах карбоксильных групп (табл. 2), последние могут частично отщепляться и в виде CO<sub>2</sub>. С другой стороны, в указанном температурном интервале возможны структурные превращения, а именно, разрыв межмолекулярных (в основном водородных) связей и резкое снижение степени структурной упорядоченности, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа. Степень упорядоченности целлюлозных препаратов, рассчитанная по рентгенограммам по методу Ант-Вуоринена [3], по мере увеличения температуры термообработки в анализируемом интервале температур значительно снижается. Например, для МКЦ (10,94% групп COOH) в исходной и подвергнутой термообработке при 160, 200, 240, 280° она составляет 0,82; 0,83; 0,56; 0,14; 0 соответственно.

Основные превращения и окислительно-деструктивные реакции макромолекул и пирановых циклов полиуглевода (экзотермические эффекты) происходят в области 200–400°. Для целлюлозы этот интервал более узок и основная потеря веса происходит выше 300°. Введение в пирановые циклы карбоксильных групп смешает начало разложения к низким температурам и оно протекает в две стадии: при 180–230° и 260–300°. На интенсивность разложения (особенно при 180–230°) влияет степень окисления, деструкция полимера и изменение степени структурной упорядоченности.

Анализ ИК-спектров поглощения позволяет привести ряд общих качественных особенностей процесса разложения целлюлозы и МКЦ независимо от степени окисления (рис. 2).

При дегидратации полимера нагреванием до 200° в ИК-спектрах обнаруживаются полосы 705, 810, 840, 1715  $\text{cm}^{-1}$ , увеличивается интенсивность полос при 1320, 1458, 1640 и 1790  $\text{cm}^{-1}$ , снижается интенсивность при 1730 и 3430  $\text{cm}^{-1}$ . По-видимому, кроме удаления воды происходит повышение структурной однородности полиуглевода, которое может сопровождаться перераспределением поворотных изомеров макромолекул с группами CH<sub>2</sub>OH и упорядочением системы внутримолекулярных водородных связей. Снижение интегральной интенсивности в интервале 1700–1800  $\text{cm}^{-1}$  обусловлено декарбоксилированием МКЦ, а возникающие полосы в интервале 700–900  $\text{cm}^{-1}$ , скорее всего, следует отнести к поглощению образующихся продуктов ароматической природы. Признаков, указывающих на конформационную изменчивость пиранозных циклов, не обнаружено. Слабые полосы при 810, 840 и плечо при 1790  $\text{cm}^{-1}$  могут указывать

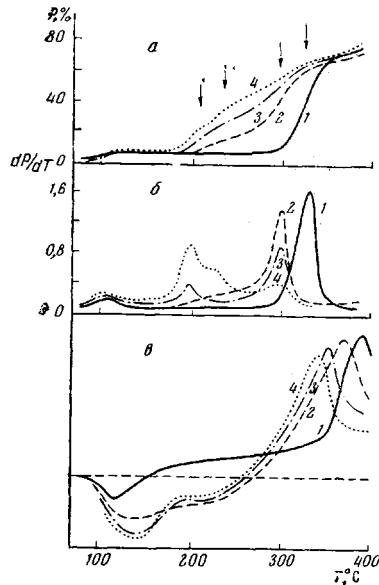


Рис. 1. Кривые ТГА (а), ДТГ (б) и ДТА (в) воздушного термического разложения целлюлозы (1) и МКЦ с содержанием групп COOH 7,17 (2), 10,94 (3) и 18,89% (4)

Таблица 1

**Кислотность и окисляемость фильтратов водных вытяжек препаратов МКЦ  
после термообработки на воздухе**

Содержание групп COOH в исходных препаратах, вес. %	Кислотность, мг-экв кислоты/г абс. сухого образца при T, °C					Окисляемость, мг O <sub>2</sub> /г абс. сухого образца при T, °C				
	80	120	160	200	280	80	120	160	200	280
Исходная (неокисленная) целлюлоза	0	0	0,02	0,03	0,04	1,2	2,3	4,5	3,9	3,6
7,17	0,04	0,09	0,34	0,11	0,05	6,6	35,4	64,2	22,3	3,1
10,94	0,14	0,50	0,93	0,17	0,07	17,6	69,0	120,2	25,1	3,2
18,89	0,99	2,48	4,50	0,11	0,05	110,8	276,2	408,2	27,5	3,3

Таблица 2

**Изменение содержания карбоксильных групп и потеря веса препаратов МКЦ  
после термообработки на воздухе в течение 5 час. в интервале температур 80—400°**

Содержание групп COOH в исходных препаратах, вес. %	Содержание групп COOH после термообработки (вес. %) при T, °C					
	80	160	240	320	360	400
Неокисленная целлюлоза	--	--	0,85	15,25	14,04	--
2,30	2,31	2,20	8,05	21,45	--	--
4,30	4,40	3,75	7,20	19,36	15,90	--
7,17	7,13	5,35	8,10	21,54	--	--
10,94	10,85	7,16	9,08	21,82	17,33	--
14,78	13,90	8,85	16,20	20,63	17,33	--
18,89	17,50	14,04	17,80	15,34	--	--

Потеря веса препаратов, ΔP/P·100%						
Исходная (неокисл.)	целлюлоза	0,2	21,9	80,3	90,1	99,3
2,30	--	4,4	47,5	78,2	--	--
4,30	--	8,0	43,3	77,0	93,6	99,8
7,17	1,2	13,6	51,2	75,5	--	--
10,94	2,1	31,1	52,0	77,7	94,4	99,9
14,78	11,8	42,7	59,4	78,3	96,1	99,8
18,89	21,7	72,3	62,2	81,4	--	--

на наличие в продуктах терморазложения МКЦ стабильных гидроперекисных цепочек.

Разложение МКЦ выше 200° приводит к потере спектральных признаков полиуглевода. Снижение интенсивности перекрывающихся полос в интервале 1000—1400 см<sup>-1</sup> с образованием диффузного максимума при 1220 см<sup>-1</sup> свидетельствует о превращении пиранозных циклов. Повышение интенсивностей полос 1620 см<sup>-1</sup> и в интервале 700—900 см<sup>-1</sup> связывается с увеличением содержания ароматических соединений в продуктах разложения. При этом характеристичность этих полос по частотам соответствует наличию полиядерных структур. Спектрально подтверждается дальнейшая дегидратация и интенсивное окисление.

Последовательный нагрев приводит к появлению составляющих сложной полосы в интервале 1650—1900 см<sup>-1</sup> при 1715, 1720 и 1790 см<sup>-1</sup> (200°), 1705 и 1725 см<sup>-1</sup> (240°), 1700, 1740, 1780 и 1840 см<sup>-1</sup> (280°), 1695, 1720 и 1780 см<sup>-1</sup> (320°). Низкочастотные полосы 1695 или 1700, 1715 см<sup>-1</sup>, обычно слабые по интенсивности, проявляются, как правило, совместно с признаками разрушения циклической структуры полимера и их следует, по-видимому, отнести к поглощению сопряженных карбонильных групп

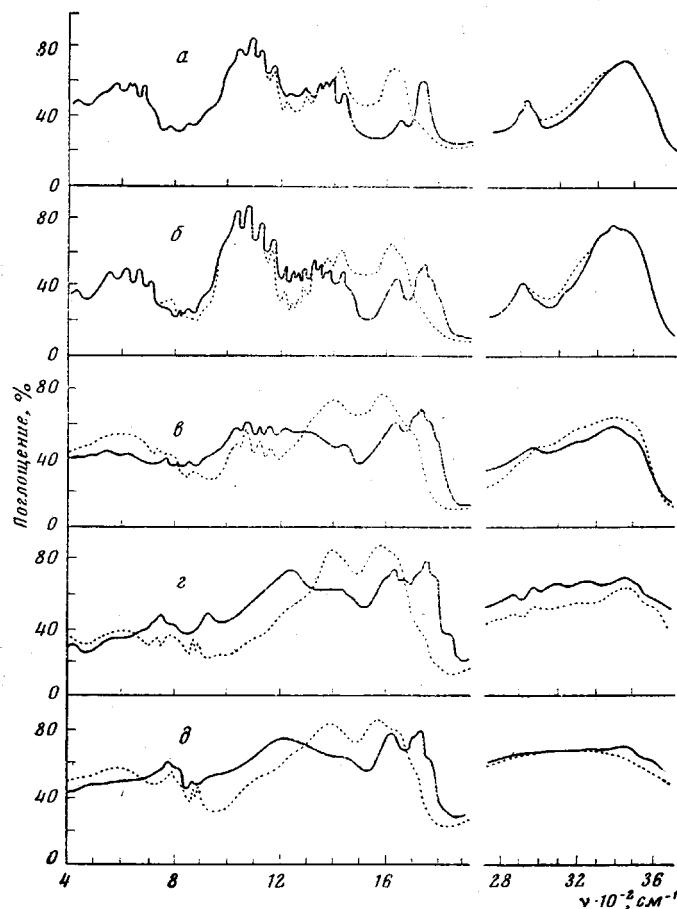


Рис. 2. ИК-спектры поглощения исходной МКЦ (α) и продуктов воздушного пиролиза при 200 (β); 240 (γ); 280 (ε) и 320° (δ). Пунктиром показаны спектры солевых форм ( $\text{Ca}^{2+}$ ) тех же продуктов пиролиза МКЦ

ароматических продуктов пиролиза МКЦ. Степенью конденсации сопряженных систем, возможно, определяется положение максимума их поглощения. Полоса карбоксильных групп, которые преобладают в общем количестве оксогрупп, попадает в интервал  $1720-1740 \text{ см}^{-1}$ , и ее положение в спектре чувствительно к ассоциации. Очевидно, что условия подобной ассоциации посредством водородных связей меньше всего выражены для продуктов разложения МКЦ при высоких температурах. Действительно, волновое число  $\nu_{\text{с=о}}$  карбоксила в спектрах МКЦ, нагретых выше 280°, имеет максимальное значение. Полосы при  $1780$  и  $1840 \text{ см}^{-1}$  однозначно могут относиться к поглощению групп  $\text{C=O}$  циклических ангидридов.

Для оценки изменений соотношения различных типов групп  $\text{C=O}$  были сопоставлены данные спектрального и химического анализов. Общее число групп  $\text{C=O}$  представлялось интегральной интенсивностью поглощения сложной полосы в области  $1690-1900 \text{ см}^{-1}$  из спектров МКЦ различной степени окисления и разложения (эти величины сравнивали с содержанием карбоксильных групп в тех же МКЦ). Сопоставление (рис. 3) показывает, что содержание оксогрупп на стадии разложения до 150 и выше 260° определяют в основном группы  $\text{COOH}$ , так как спектральные и химические данные коррелируют между собой. В интервале  $140-220^\circ$  происходит декарбоксилирование МКЦ до пределов, зависящих от степени окисления исходного полимера. Однако процесс декарбоксилирования в этой

области температур не единственный, и на этой стадии образуются иные группы C=O. Так, продукты термообработки целлюлозы и МКЦ (10,94% групп COOH) при 200, 240, 260, 280, 320° содержали соответственно 0,09; 1,33; 3,24; 3,76, 3,64 и 2,46; 3,35; 3,85; 4,10; 3,47% альдегидных групп. Для производных целлюлозы с группами CHO у элементарного звена C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> поглощение связей C=O отсутствует из-за образования циклических систем с гемиальдальными (или гемиацетальными) связями [5]. Термическое разложение, видимо, не способствует циклизации с участием образующихся альдегидных групп в МКЦ. Это одна из причин значительного поглощения связей C=O в спектрах пироформ МКЦ при 200–220°, причем поглощение максимума полосы при 1740 см<sup>-1</sup> коррелирует с максимумами, известными для альдегидов [6].

Анализ интервала 2700–3200 см<sup>-1</sup> указывает на сохранение групп OH, причем характерно наличие разных типов их ассоциации, поскольку в

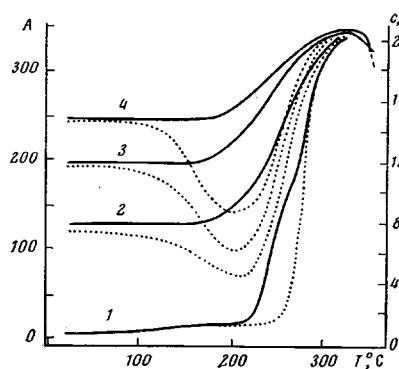


Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности  $A$  поглощения связей C=O в спектрах продуктов воздушного пиролиза МКЦ. Весовое содержание групп COOH в исходных МКЦ: 1 — целлюлоза; 2 — 7,17, 3 — 10,94 и 4 — 14,78%. Пунктиром показано химическое определение карбоксильных групп

спектрах отмечается три области их поглощения: 3000–3150, 3200–3300, 3350–3450 см<sup>-1</sup>. Перераспределение интенсивностей в этих областях зависит от температуры нагрева полимера и определяет изменение тех ассоциированных состояний, в которых участвуют соответственно группы OH, COOH и адсорбированная вода.

Кислотная природа пироформ МКЦ доказывается изменениями в спектрах при переходе к солевым формам. Полосы при 1390 и 1590 см<sup>-1</sup> (рис. 2) характерны для карбоксилат-ионов. По мере нагревания в спектрах солевых форм положение последней из них ( $\nu_{as}$ ) смещается к низким частотам, это определяется повышением симметрии иона COO<sup>-</sup> в результате изменения характера его координации катионом при дегидратации и деполимеризации полимера [7]. Ионизация карбоксильной группы также приводит к снижению поглощений в областях 900–1050 и 1100–1250 см<sup>-1</sup>, что позволяет отнести полосы в этих областях к поглощению карбоксильной группы C—OH и C—O (δ<sub>c-on</sub> и ν<sub>c-o</sub>) [8, 9]. Независимо от температуры и степени окисления исходной МКЦ спектр пироформы имеет полосы 740, 770, 810 см<sup>-1</sup>, спектр солевой пироформы (при обработке раствором Ca(OH)<sub>2</sub>) — полосы 720, 780, 810, 860, 880 см<sup>-1</sup>. Подобное перераспределение является, видимо, следствием образования ароматическими соединениями пироформы в водной среде нерастворимых комплексов типа фенолятов. При обработке раствором NaOH происходило удаление из твердых остатков ароматических компонентов, а в спектре солевой пироформы наблюдалась только полоса при 780 см<sup>-1</sup>.

Известно, что органические кислоты при нагревании способны образовывать ангидриды. В данном случае это подтверждается ИК-спектроскопическим методом и значительным увеличением содержания карбоксильных групп после обработки пироформ раствором Ca(OH)<sub>2</sub> при нагревании.

Методом потенциометрического титрования показано, что термообработанные целлюлозные препараты содержат кроме COOH другие, способные к ионному обмену функциональные группы. Диссоциация обнаруженных групп происходит в области pH 10–12, когда диссоциируют группы типа фенольных гидроксилов. В соответствии с приведенными

спектральными данными, возможно отнесение обнаруженных групп к группам ОН ароматических соединений.

Из табл. 2 видно, что обменная емкость препаратов МКЦ действительно уменьшается в интервале 120–160° и зависит от емкости исходных образцов. Наибольшая потеря емкости происходит при 200°. Дальнейшее повышение температуры приводит к накоплению карбоксильных групп, максимальное содержание которых достигается при 280°, затем идет снова декарбоксилирование, а при 400° происходит полное разложение.

С ростом температуры отмечается потеря веса препаратов (табл. 2), исключая 160°, когда сильноокисленные препараты МКЦ теряют вес в большей степени, чем при 200°. Это можно объяснить, исходя из данных табл. 1. Кислотность и окисляемость фильтратов термообработанных МКЦ именно при 160° имеют максимальные (значительные по абсолютным величинам) значения. Очевидно, при этой температуре в результате окисительно-термодеструкции накапливающиеся низкомолекулярные продукты восстановительного и кислого характера менее летучи и катализируют гидролитические и термоокислительные процессы, протекающие при повышенных температурах на воздухе. С повышением температуры летучесть последних увеличивается, поэтому кислотность и окисляемость фильтратов резко падает.

Рассматривая механизм термических превращений на воздухе целлюлозы и МКЦ, существенным представляются исследования процессов термоокисления простых и сложных эфиров целлюлозы в присутствии кислорода [10–13]. Авторы показали, что реакция протекает через стадию образования и распада перекисей, причем наблюдается даже характерный максимум накопления перекисей во времени, если исследуемый эфир легко окисляется при невысоких температурах (70–120°). С повышением температуры перекиси в основном разлагались в момент образования. В продуктах термообработки наблюдалось накопление новых функциональных групп: сложноэфирных (для простых эфиров), карбонильных и карбоксильных, происходило существенное снижение степени полимеризации. Окисление препаратов с радиоактивным изотопом  $^{14}\text{C}$  дало возможность авторам объяснить происхождение альдегидов, спиртов, эфирных перекисных соединений и др. за счет эфирных групп, в то время как другая группа низкомолекулярных веществ — муравьиная кислота,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  — является в основном производной глюкозного звена. На основании результатов по образованию перекисей и других соединений, легко генерирующих свободные радикалы, хорошо выраженных периодов индукции, характерных для автокаталитических процессов, ускорения и торможения добавками промоторов и ингибиторов окисления, авторы делают вывод в пользу автокаталитического, цепного радикального механизма окисления эфиров целлюлозы молекулярным кислородом.

При обсуждении ИК-спектров продуктов термообработки целлюлозы и МКЦ нами уже указывалось на наличие гидроперекисных цепочек. Наблюдались также периоды индукций термоокисления, например, накопление значительного количества групп  $\text{COOH}$ ,  $\text{CHO}$  в целлюлозе при 280° происходило лишь после 2–4 час. термообработки (после 1; 5 и 10 час. соответственно 1,34; 23,00; 21,15% карбоксильных и 0,65; 3,76; 3,95% альдегидных групп).

Значительного содержания перекисей в наших опытах нельзя было ожидать, так как при высоких температурах они неустойчивы и разлагаются в момент образования.

Таким образом, принимая во внимание литературные данные и сопоставляя полученные экспериментальные результаты, можно говорить об автокаталитическом гетерогенном процессе термического окисления кислородом воздуха в твердой фазе препаратов целлюлозы и монокарбоксилцеллюлозы. Этот процесс катализируется возникающими многочисленными (подвижными) низкомолекулярными продуктами окисления (кислого

и восстановительного характера), которыми пронизываются и атакуются малоподвижные макромолекулы полиуглевода, вызывая реакции гидролитического расщепления и деполимеризации. Карбонильные и карбоксильные группы, по нашему мнению, возникают через реакции образования и разложения гидроперекисных соединений, хотя не исключено, что промежуточными являются карбонильные группы, либо указанные процессы протекают одновременно.

Белорусский государственный  
университет им. Б. И. Ленина  
Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию  
20 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Капуцкий, Ф. Н. Капуцкий, Вестник БГУ, 2, 19, 1970.
2. С. С. Гусев, В. И. Головачев, Ж. прикл. спектроскопии, 20, 314, 1974.
3. Т. Б. Адамович, В. Е. Капуцкий, Ф. Н. Капуцкий. Тезисы VI Всесоюзной конференции по калориметрии, Тбилиси, 1973, стр. 221.
4. В. Е. Капуцкий, Диссертация, 1971.
5. К. Наканиси, ИК-спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
6. Л. Беллами, ИК-спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. С. С. Гусев, Ж. прикл. спектроскопии, 19, 685, 1973.
8. Р. Г. Жбанков, ИК-спектры целлюлозы и ее производных, «Наука и техника», 1964.
9. В. И. Иванов, И. Н. Ермоленко, С. С. Гусев, Н. Е. Мишина, В. С. Иванова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 2249.
10. О. П. Козьмина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 2226.
11. В. И. Курляндина, А. Б. Поляк, О. П. Козьмина, Высокомолек. соед., 2, 1850, 1960.
12. О. П. Козьмина, В. И. Курляндина, Ж. прикл. химии, 31, 601, 1958.
13. О. П. Козьмина, В. И. Курляндина, Е. Н. Матвеева, М. К. Александрович, Ж. общ. химии, 28, 3202, 1958.