

УДК 541.64:547.458.81:546.17

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
В СМЕСЯХ N_2O_4 С НЕКОТОРЫМИ ЖИДКОСТЯМИ*Г. М. Лайша, В. И. Шарков*

Установлена определяющая роль донорной силы жидкостей на процесс растворения целлюлозы в смесях их с N_2O_4 . Обоснована ионная природа процесса растворения. Определен состав соединения целлюлозы с реагентами в растворе целлюлоза- NO_2^+ -донор. Высказано предположение о том, что деполимеризация целлюлозы имеет место как в процессе растворения, так и регенерирования ее под действием свободной N_2O_4 .

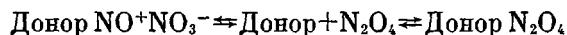
В ряде работ приведены сведения о том, что целлюлоза и ее сополимеры растворяются практически без изменения их химического состава в смесях N_2O_4 с некоторыми аprotонными органическими жидкостями [1–7]. О механизме протекающих при этом процессов почти не сообщается.

Ранее нами было изучено гомогенное окисление целлюлозы N_2O_4 в жидкостях, различающихся по величине диэлектрической проницаемости и донорной силы [8]. О величине донорной силы для любой жидкости судили по энталпии взаимодействия ее с акцепторными молекулами [9]. Нитрометан и нитробензол были охарактеризованы как слабые доноры, ацетонитрил и этилацетат — средней силы, а диметилацетамид и диметилформамид — сильные.

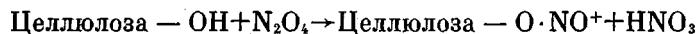
Было показано, что целлюлоза растворяется в течение 1–2 мин. в смеси 40–60% N_2O_4 с нитрометаном или нитробензолом с последующим значительным накоплением групп COOH. При использовании таких жидкостей, как этилацетат и ацетонитрил имело место слабое гомогенное окисление как при низкой концентрации N_2O_4 в смеси (8–10%), так и при высокой (~90%). В опытах, где в смесь входили диметилацетамид или диметилформамид, растворение целлюлозы имело место только при содержании N_2O_4 6–10%. Специфическое окисление целлюлозы N_2O_4 в этих жидкостях фактически не проходило.

При объяснении такого поведения целлюлозы в смесях N_2O_4 с различными жидкостями указывали на решающее значение конкурентной способности донорной силы и диэлектрической проницаемости жидкостей по связыванию и ионизации N_2O_4 . С ростом донорной силы наблюдается выраженная тенденция к ингибированию основного окислительного процесса, а роль диэлектрической проницаемости подавляется. Так, в регенерированных через 140 час. препаратах целлюлозы из ее растворов в смеси N_2O_4 с диметилацетамидом или этилацетатом было найдено 0,2–0,5% групп COOH; 0,7–0,8% групп CO и COH и 0,2–0,3% групп NO_2 . Однако количество поглощенного кислорода этими препаратами оказалось высоким (0,6–0,8 атомов кислорода на ангидроглюкозную единицу), а степень полимеризации, определенная после растворения в кадоксene или фосфорной кислоте, низкой (~350). Поэтому можно было предположить протекание двух процессов: ионного, ответственного за растворение целлюлозы, и радикального, обусловливающего ее деструкцию.

В то же время Накао указывает [3], что в процессе растворения степень полимеризации целлюлозы уменьшается незначительно. В основу объяснения механизма растворения целлюлозы он положил свойство N_2O_4 с основаниями Льюиса образовывать комплексы [10]



По мере увеличения донорной силы это лабильное равновесие сдвигается влево с образованием ионного аддукта, при взаимодействии которого с целлюлозой, по мнению Накао, образуется соединение



Такой механизм имеет ограниченный характер. В частности, он не позволяет объяснить протекания быстрого растворения с одновременным окислением целлюлозы в смесях N_2O_4 с нитрометаном или нитробензолом.

Для уточнения указанных вопросов необходимо больше информации о растворении целлюлозы. Цель данной работы — изучение изменений степени полимеризации целлюлозы при обработке ее смесями N_2O_4 с различными жидкостями, а также определение состава соединения ее макромолекул с реагентами.

0,4 г целлюлозы (ГОСТ 5556-66) растворяли в 10 мл смеси N_2O_4 , содержащей не более 0,09% примесей, с жидкостями (х.ч.) при 24°. Определение вязкости растворов целлюлозы производилось методом падающего шарика (ГОСТ 12808-67) при 25°. Вискозиметр представляет собой пробирку диаметром 30 мм, длиной 300 мм с двумя метками на расстоянии 200 мм. Вязкость по продолжительности падения между метками вискозиметра стального шарика диаметром 3 мм, массой 0,11 г выражается в секундах.

Вязкость 1%-ных растворов в кадоксene регенерированных целлюлоз измерялась на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,6 мм. Степень полимеризации рассчитывали по формуле $C\eta^{0,94} = [\eta] \cdot 10^3 / 7,1$, ($[\eta]$ — характеристическая вязкость). Степень полимеризации исходной целлюлозы 2200.

По данным Фаулера растворение целлюлозы в смесях N_2O_4 с аprotонными жидкостями (этилацетатом, ацетонитрилом и др.) должно произвольться в отсутствие влаги [1]; при использовании диметилсульфоксида в систему, наоборот, необходимо ввести некоторое количество воды [6]. Полученные нами результаты определения влияния влажности целлюлозы на скорость ее растворения в смеси этилацетат — N_2O_4 и вязкость 4%-ных растворов приведены ниже.

Влажность целлюлозы, %	0	5	9	13
Продолжительность растворения, часы	24	14	13	13
Вязкость по шарику, сек.	150	∞	∞	∞

Видно, что влажная целлюлоза по сравнению с сухой растворяется быстрее с образованием более вязких растворов. Поэтому последующие опыты производили с использованием воздушно-сухой целлюлозы, содержащей 5% влаги.

Для понижения вязкости растворов до уровня, обеспечивающего их технологичность, было проведено растворение гидролизованной и вискозной целлюлоз (табл. 1).

Результаты этих опытов позволяют предполагать, что степень полимеризации в процессе растворения целлюлозы падает незначительно. Можно было ожидать, однако, более низкой вязкости раствора вискозной целлюлозы с исходной степенью полимеризации 450. Следует отметить, что, несмотря на различие в степени полимеризации этих целлюлоз, скорость растворения их была примерно одинаковой.

Представляло интерес выяснить влияние на степень полимеризации целлюлозы смачивания ее смесями жидкостей с N_2O_4 . Оказалось, что степень полимеризации целлюлозы, обработанной в течение 15 сек. смесью 20 об.% N_2O_4 в CCl_4 , понизилась от 2200 до 800, в гексане — до 650, а в

этилацетате — до 2050. Обработка целлюлозы N_2O_4 в индифферентных растворителях приводит к резкому понижению ее степени полимеризации, а в случае этилацетата такой эффект тоже имеет место, но в меньшей степени.

Предполагая, что ответственными за понижение степени полимеризации могут быть радикальные процессы, растворение целлюлозы проводили в присутствии 0,02 г гидрохинона и без него. Из рис. 1 видно, что с течением времени растворения степень полимеризации целлюлозы понижает-

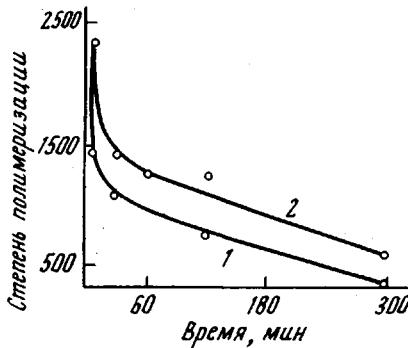


Рис. 1

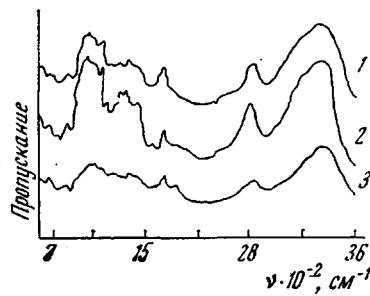


Рис. 2

Рис. 1. Изменение степени полимеризации целлюлозы при растворении ее в смеси N_2O_4 — этилацетат без (1) и в присутствии 0,2% гидрохинона (2)

Рис. 2. ИК-спектры регенерированных целлюлоз из растворов смеси N_2O_4 — этилацетат:

1 — целлюлоза, высаженная из раствора водой; 2 — целлюлоznая пленка после испарения растворителя; 3 — целлюлоза, высаженная из раствора этилацетатом

ся, причем в опытах, где растворение происходило в отсутствие замедлителя, несколько в большей мере. Опыты по определению степени полимеризации целлюлоз, регенерированных этилацетатом или водой, показали, что количество ингибитора в целом не оказывает заметного влияния на степень полимеризации (табл. 2).

При введении в смесь больших количеств α -нафтиламина быстро про текала реакция его с N_2O_4 , что может способствовать сохранению постоянной степени полимеризации целлюлозы, хотя влияние количества введенного ингибитора не обнаруживается.

Интересным является тот факт, что у целлюлозы, регенерированной водой, более высокие значения степени полимеризации, чем у целлюлозы, регенерированной этилацетатом. Для характеристики регенерированных целлюлоз были сняты их ИК-спектры на приборе UR-20. Как видно из рис. 2, ИК-спектры целлюлозы, регенерированной и промытой водой, а также пленки, полученной испарением этилацетата и N_2O_4 из раствора целлюлозы, мало различаются. Что касается спектра целлюлозы, регенерированной этилацетатом, то обнаруживается разница, особенно в области, характеризующей состояние Н-связей. В отличие от исходной целлюлозы здесь понижена их интенсивность.

Растворение целлюлозы с различной влажностью или при повышенной до 30° температуре не приводило к заметным колебаниям степени полимеризации регенерированных препаратов. Добавление в растворяющую смесь наряду с ингибиторами предполагаемых радикальных процессов соингиби-

Таблица 1
Вязкость растворов целлюлоз

Образцы целлюлозы	Концентрация раствора, %	Вязкость, сек.
Хлопковая	3	∞
Вискозная	3	∞
Гидролизованная (мин.):		
10	8	38
60	3	1
60	6	1
60	8	9

торов, таких как тиоацетамид, дитиоморфолин, не позволило достигнуть заметного сохранения степени полимеризации у регенерированных целлюлоз. По спектрам ЭПР растворов целлюлозы, которые были получены на приборе РЭ13-01, также нельзя было судить о протекании радикальных

Таблица 2
Степень полимеризации целлюлозы

Осадитель	Степень полимеризации						
	без добавки	гидрохинон, г			α -нафтиламин, г		
		0,02	0,05	0,10	0,02	0,05	0,10
Этилацетат	230	320	310	320	300	290	310
Вода	320	400	—	450	350	380	—

процессов в смесях, содержащих жидкости, способствующие гибели радикалов на целлюлозе [11]. Поэтому сделать заключение о протекании радикальных процессов при растворении целлюлозы нет оснований.

Последующие опыты проводили для подтверждения ионной природы процесса растворения целлюлозы. Согласно общим представлениям о растворах целлюлозы, ее макромолекулы находятся в виде сольватированных соединений с реагентами. Многочисленные наши попытки выделить такие соединения из исследуемых растворов смещением равновесия из-за различия растворимости при введении донорных или индифферентных жидкостей, либо испарением летучих компонентов не имели успеха.

Полагая, что процесс растворения целлюлозы — процесс образования сложного соединения между ее макромолекулами и реагентами, о его составе судят по тому минимальному расходу реагентов, который обеспечивает полное растворение. В этой связи полезно было установить, как влияют свойства жидкостей на расход их при растворении целлюлозы. Более полно это могло проявиться в случае использования бинарных смесей жидкостей, так как реакции в химии комплексных соединений — результат конкурирующего взаимодействия различных лигандов с акцепторными молекулами. Кроме того, часто полимер лучше растворяется в бинарных смесях, чем в любом индивидуальном компоненте, а добавление осадителей может по-разному изменять растворяющую способность жидкости. Нами была обнаружена и использована способность индифферентного CCl_4 не только осаждать целлюлозу из ее растворов, но и входить в состав смеси (как неконкурирующий, благоприятствующий растворению компонент). Использование CCl_4 позволило получать невязкие растворы и точно фиксировать расход реагентов, ответственных за растворение.

Из рис. 3 видно, что для растворения целлюлозы требуется меньше диметилацетамида, чем этилацетата, донорная сила которого меньше. Данные по растворению целлюлозы в смесях, содержащих жидкости одинаковой донорной силы, показывают (рис. 3, б), что расход ацетонитрила в 2 раза ниже, чем этилацетата.

Как видно из рис. 4, а, расход донорной жидкости на образование соединения лимитируется не величиной ее молекулярной массы, а только донорным числом. Так, расход диметилацетамида равен ~9 молям, а более слабых доноров, таких как этилацетат и ацетонитрил, ~25 молей на ангидроглюкозную единицу.

Чтобы составить полное представление о составе соединения, необходимо было уточнить расход N_2O_4 для его образования. Так как этилацетат не смешивается с водой, последнюю вводили в смеси с целлюлозой, которую предварительно кондиционировали до заданной влажности. В смеси, содержащей 5 молей N_2O_4 , следовало ожидать понижения растворимо-

сти целлюлозы после добавления в нее 2 молей воды, а при введении 5 молей воды растворения вообще не должно было наблюдаться из-за предпочтительного взаимодействия N_2O_4 с водой, а не с донорной жидкостью, что подтверждают данные рис. 4, б.

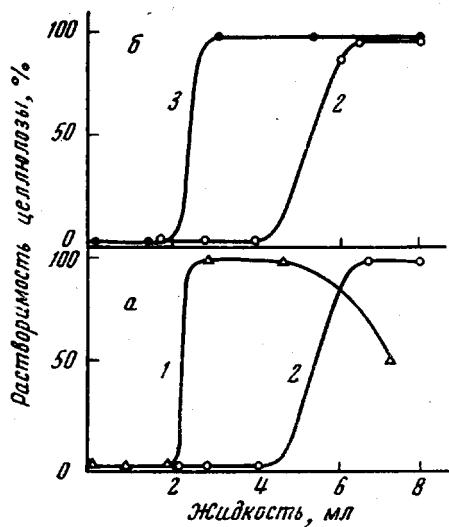


Рис. 3

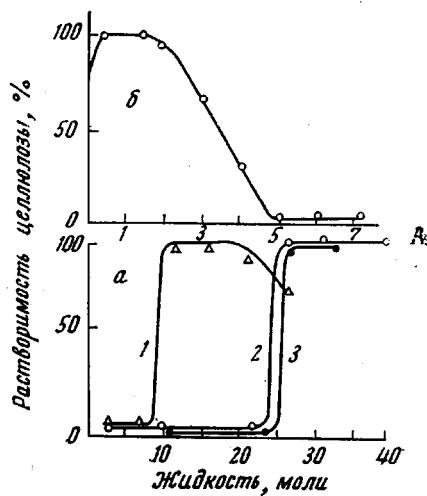


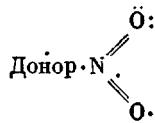
Рис. 4

Рис. 3. Растворимость целлюлозы и расход жидкостей, различающихся по величине донорного числа (*a*) и молекулярной массе (*b*):

1 — диметилацетамид (докорное число 27,8, молекулярная масса 87); 2 — этилацетат (17,1; 88); 3 — ацетонитрил (14,1; 41)

Рис. 4. Состав соединения в системе целлюлоза – жидкость (a) и целлюлоза – N_2O_4 (б): 1 – диметилакетамид; 2 – этилацетат; 3 – ацетонитрил. А – количество молей H_2O

Гэркоут [12] установил, что электроотрицательные молекулы стабилизируются резонансом при взаимодействии с ионными структурами

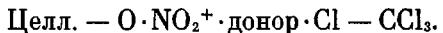


Стехиометрия таких соединений определяется донорными свойствами жидкостей. Об этом свидетельствуют данные опытов по растворению целлюлозы в смеси диметилацетамида, этилацетата и N_2O_4 . N_2O_4 образует аддукт с диметилацетамидом как с более сильным лигандом. Расход его, как видно из рис. 5, оказался в два раза меньшим, чем в смесях с использованием CCl_4 , и в молях по отношению к N_2O_4 составляет 1 : 1. По результатам опытов испарения смеси этилацетата и N_2O_4 было показано наличие биденатного соединения между ними.

Из изложенного можно заключить, что первоначально образуется аддукт N_2O_4 с донорными молекулами, который присоединяется акцепторным хвостом к кислороду группы ОН целлюлозы, и при последующей дополнительной сольватации ее макромолекул молекулами донорной жидкости они переходят в раствор. Механизм растворения целлюлозы для разных смесей различен, однако можно предположить наличие в случае сильных доноров соединения



В результате диполь-ионного взаимодействия сольватированных макромолекул, несущих заряд, с CCl_4 может быть образовано соединение



Это подтверждается тем, что раствор целлюлозы, при получении которого в несколько приемов вводили вначале N_2O_4 , а затем смесь N_2O_4 с CCl_4 , с течением времени приобретает способность неограниченно смешиваться с водой. Возможно, что образованная из CCl_4 гидрофобная оболочка вокруг сольватированных макромолекул является барьером, который препятствует воде разрушить соединение. Высадить целлюлозу можно при добавлении в смесь донорной жидкости. Это явление также может быть дополнительным аргументом в пользу ионного механизма.

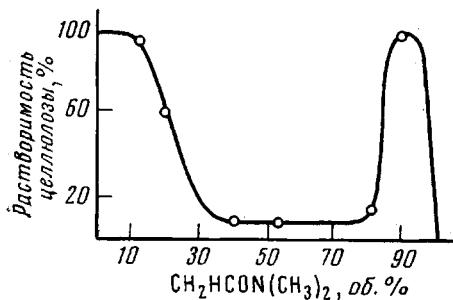


Рис. 5. Растворимость целлюлозы в смеси N_2O_4 – диметилацетамид – этилацетат

одном уровне [13]. Однако полное растворение целлюлозы имеет место только при содержании N_2O_4 в смеси ~40%, т. е. при наличии избытка ее, не участвующего в изменении электропроводности среды. В этих условиях происходит не только быстрое растворение целлюлозы, но и активное ее окисление. Поскольку раздельно ни N_2O_4 , ни нитрометан не могут растворять целлюлозу, то здесь, очевидно, проявляется воздействие аддукта N_2O_4 и NO_2^+ с нитрометаном, а окисление и быструю деполимеризацию обеспечивает свободная N_2O_4 , как и в случае с CCl_4 . Деполимеризующее действие N_2O_4 , присутствующей в большем или меньшем количестве в свободном состоянии в динамически устойчивой системе, может проявляться и при регенерации целлюлозы, когда подвижность окислителя повышена.

Лесотехническая академия им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
5 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Fowler, C. Unruh, P. MgGee, W. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1636, 1947.
2. R. G. Schweiger, Chem. Ind., 10, 3, 1969.
3. O. Hakao, Sen-i to korē. Sen-i to kogyo. «Fiber Sci. and Ind. Jap.» 4, 128, 1971.
4. Пат. США, 3669916, 1972.
5. Яп. пат., 43996, 1973.
6. Англ. пат., 1130484, 1970.
7. А. К. Диброва, С. П. Папков, Методы перевода целлюлозы в растворенное состояние, ВНИИВ, Мытищи, 1971.
8. Г. М. Лайша, Научные труды ЛТА, 1973, № 158, стр. 3.
9. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворителях, «Мир», 1971.
10. C. C. Addison, J. C. Sheldon, N. Hodge, J. Chem. Soc., 10, 3900, 1956.
11. A. H. Reine, O. A. Hinojosa, C. Jeft, J. Polymer Sci., B9, 503, 1971.
12. R. D. Harcourt, J. Molec. Structur, 9, 221, 1971.
13. C. C. Addison, J. Allen, H. C. Bolton, J. Lewis, J. Chem. Soc., 1951, 1289.