

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АКТИВИРОВАННОЙ ОКИСЛАМИ АЗОТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССАХ АЦИЛИРОВАНИЯ

В литературе описаны способы активации целлюлозы азотсодержащими соединениями такими, как аммиак, различные амины [1]. Возрастание реакционной способности целлюлозы происходит в результате преобразования под действием данных соединений высокоупорядоченной структуры исходного материала в менее упорядоченное состояние с хорошо развитой удельной поверхностью и соответственно более высокой степенью доступности для низкомолекулярных веществ [1, 2].

В работах [3—5] нами рассмотрены некоторые закономерности декристаллизации целлюлозы окислами азота. Целлюлоза, аморфизованная жидкими окислами азота, характеризуется повышенной гидролизуемостью и водоудерживающей способностью. В предлагаемом сообщении рассмотрена реакционная способность декристаллизованной окислами азота целлюлозы на примере продолжительности реагирования ее в процессах получения сложных триэфиров.

Использовали хлопковую целлюлозу со степенью полимеризации (СП) 1200 и 2700, а также древесную целлюлозу «Флоренье» (СП = 1150). Активация образцов заключалась в погружении при комнатной температуре 5 г полимера на 15 с в 50 мл окислов азота с последующими отжимом и отмывкой. В ряде опытов во избежание сильной деполимеризации целлюлозы в окислы азота вводили небольшие добавки гидрохинона [4, 5].

Для сравнительной оценки реакционной способности целлюлозы, активированной окислами азота, параллельно в идентичных условиях активировали образцы, активированные общепринятыми способами. Методика формилирования целлюлозы приведена в [6]. Ацелирование образцов проводили по гомогенному метиленхлоридному и гетерогенному методам при 26 °С (в термостате) с использованием хлорной кислоты в качестве катализатора (~1 % от веса полимера). В случае гомогенного ацелирования применяли смесь уксусного ангидрида, ледяной уксусной кислоты и метиленхлорида, взятых в соотношении 30, 10 и 60 объемных процентов соответственно. Модуль ацелирования 1 : 10. При гетерогенном ацелировании уксусный ангидрид, уксусную кислоту и бензол смешивали в соотношении 44, 22 и 34 объемных процента. Модуль ванны 1 : 20. Бутилирование проводили при 26 °С ангидридом масляной кислоты (4,5 г на 1 г полимера) в среде метиленхлорида с использованием серной кислоты в качестве катализатора (0,02 г на 1 г целлюлозы). Для определения химического состава продуктов синтеза и СП триацетата целлюлозы (ТАЦ) применяли методики, приведенные в [6—7].

Известно, что в реакциях формилирования концентрированная муравьиная кислота сама активрует целлюлозу и вызывает этерификацию наиболее доступных участков волокна даже в отсутствие катализатора, в силу чего формилирование используют как метод оценки структурной неоднородности целлюлозы [6]. Однако нативная целлюлоза формилируется очень медленно и для достижения высокой степени этерификации необходимы жесткие условия реагирования [1, 6]. Нами установлено, что скорость формилирования хлопковой целлюлозы существенно возрастает в результате активации, включающей контакт исходного материала с окислами азота, отмывку от окислов азота водой и вытеснения воды муравьиной кислотой. После 24 ч реагирования при комнатной температуре степень замещения гидроксильных

**Результаты ацетилирования
по гомогенному способу хлопковой целлюлозы
СП=1200, подвергнутой различным
активирующим обработкам**

Агент активации	Время реагирования, мин	τ	СП ТАЦ	Выход, %
Уксусная кислота	180	295	760	92
Оксиды азота	20	297	250	90
Оксиды азота с ингибитором	25	296	730	92

групп (γ) в активированном образце равняется 253, в то время как у целлюлозы, не подвергнутой указанной обработке, всего лишь 105.

Наибольший интерес для оценки «активности» целлюлозы, обработанной оксидами азота, представляет процесс ацетилирования, поскольку отмывку образцов от оксидов азота удобно проводить непосредственно уксусной кислотой, входящей в состав ацетилирующей смеси, и этерифицировать материал сразу после отжима. В таблице приведены результаты ацетилирования по гомогенному способу хлопковой целлюлозы, подвергнутой отмеченной активации, а также активации только концентрированной уксусной кислотой (2 ч при 20°C и модуле 1:20).

Установлено, что практически полное ацетилирование природной целлюлозы, активированной с использованием оксидов азота, протекает в 7—9 раз быстрее, чем ацетилирование после активации обычным путем. Следует отметить, что общая продолжительность стадии активации, включающей обработку образца оксидами азота и вытеснение последних уксусной кислотой в наших условиях не превышала 20 мин. Обработка целлюлозы оксидами азота, содержащими ингибитор деполимеризации, позволяет получать материал с высокой реакционной способностью и достаточно большой молекулярной массой. Эфиры, синтезированные на основе целлюлозы, активированной таким путем, характеризуются высокой СП.

Хорошо известно [1,2], что целлюлоза-II (как мерсеризованная, так и регенерированная) в отличие от природной целлюлозы очень плохо ацетируется. В то же время в результате обработки природной целлюлозы оксидами азота и последующей отмывки происходит трансформация структуры кристаллической целлюлозы-I в структуру практически аморфной целлюлозы-II [5], реакционная способность которой в процессах ацетилирования значительно выше, чем у целлюлозы-I. Представляло интерес выявить активирующее действие оксидов азота на мерсеризованную целлюлозу. Активацию мерсеризованной 18%-ным раствором NaOH хлопковой целлюлозы оксидами азота и обычным

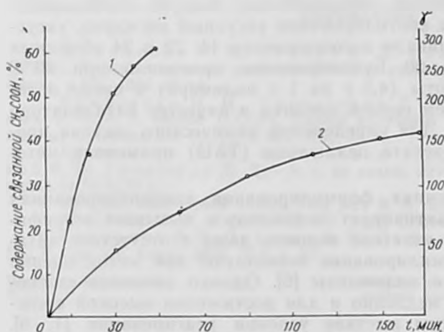


Рис. 1. Кинетика ацетилирования по гомогенному способу мерсеризованной хлопковой целлюлозы, активированной оксидами азота с последующим вытеснением их уксусной кислотой (1) и только уксусной кислотой (2)

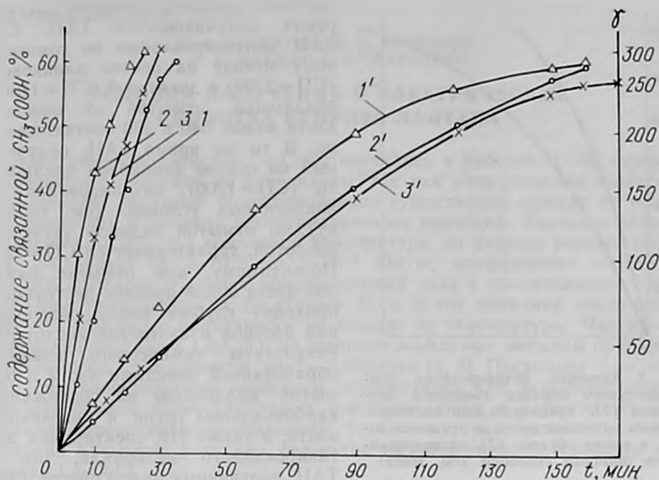


Рис. 2. Кинетика ацетилирования хлопковой (1, 3) и древесной (2) целлюлозы после обработки окислами азота, отмывки водой и высушивания, а также после активации 80 %-ной уксусной кислотой с последующим вытеснением ее ледяной уксусной кислотой (1—3):

1, 1', 2, 2' — гомогенный, 3, 3' — гетерогенный способы

способом проводили так, как указано выше. Соответствующие кинетические кривые изображены на рис. 1. Как видно, степень замещения продукта, получающегося после 3 ч ацетилирования мерсеризованной целлюлозы, активированной уксусной кислотой, не соответствует даже диацетату ($\gamma=155$). В то же время продолжительность практически полного ацетилирования (до чистого поля) мерсеризованной целлюлозы, активированной окислами азота, составляет лишь 50 мин.

В литературе отмечается [8], что эффект активации целлюлозы уксусной кислотой теряется в результате промывки активированного материала водой и высушивания. На рис. 2 приведены кинетические кривые (1—3) ацетилирования образцов хлопковой и древесной целлюлозы, которые после обработки окислами азота, содержащими гидрохинон, отмывали водой, высушивали при 60—70°C и хранили в течение недели в комнатных условиях. Перед помещением в ацетилирующую смесь эти образцы выдерживали 20 мин в ледяной уксусной кислоте при 18°C. Для сравнения на этом же рисунке приведена кинетика ацетилирования (кривые 1'—3') указанных образцов после активации замочкой в течение 1 ч в 80 %-ной уксусной кислоте с последующим вытеснением ее в течение 1 ч ледяной уксусной кислотой. Как видно из рис. 2, резкое повышение реакционной способности целлюлозы в результате контакта с окислами азота имеет место даже после отмывки ее водой и высушивания. Время полного ацетилирования данных образцов после дополнительной кратковременной активации их ледяной уксусной кислотой — 25—35 мин. Следует отметить, что при получении ТАЦ с сохранением волокнистой структуры исходного материала (гетерогенный метод) на основе целлюлозы, активированной окислами азота, необходимо повышенное содержание нерастворителя (бензола) в ацетилирующей смеси для предотвращения растворения в ней образующегося продукта. Очевидно, при обычном составе ацетилирующей смеси в условиях очень быстрого реагирования выделяющаяся в результате реакции уксусная кислота не успевает диффундировать из воло-

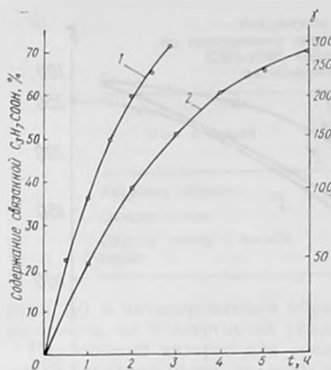


Рис. 3. Кинетика бутилирования воздушно-сухого образца хлопковой целлюлозы (1), предварительно активированного окислами азота и отмытого водой, а также образца (2), активированного обычным способом (см. текст)

свидетельствуют о неизменности химического состава целлюлозы при указанной активации.

Высокая реакционная способность целлюлозы, обработанной окислами азота, проявляется даже в том случае, когда ее после отмытки водой и высушивания помещают в этерифицирующую среду в воздушно-сухом виде. В качестве примера на рис. 3 приведена кинетика бутилирования воздушно-сухого образца хлопковой целлюлозы, подвергнутого предварительно отмеченной активации (кривая 1). Кривая 2 этого рисунка соответствует образцу, этерификация которого проводилась после активации известным способом [10], включающим замачивание в воде в течение 16 ч, вытеснение воды масляной кислотой и вытеснение масляной кислоты хлористым метилом, входящим в состав ацилирующей смеси. Как видно, образование трибутирата целлюлозы при этерификации воздушно-сухого материала, предварительно активированного окислами азота и отмытого водой, протекает в два раза быстрее, чем при этерификации целлюлозы, активированной известным способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы.— Л., 1976.
2. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой.— М., 1976.
3. Капуцкий Ф. Н., Башмаков И. А., Герт Е. В., Бобровский А. П.— Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 2476.
4. Капуцкий Ф. Н., Бобровский А. П., Герт Е. В., Башмаков И. А.— Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 900.
5. Бобровский А. П., Герт Е. В., Филанчук А. П., Башмаков И. А., Капуцкий Ф. Н.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1981, № 1, с. 12.
6. Ушаков С. Н. Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе.— М.— Л., 1941, с. 278.
7. Геллер А. А., Геллер Б. Э. Практическое руководство по физико-химии волокнообразующих полимеров.— М., 1972.
8. Аким Э. Л., Перепечкин Л. П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы.— Л., 1971.
9. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты.— М., 1970, с. 116.
10. Бытенский В. Я., Кузнецова Е. П. Производство эфиров целлюлозы.— М., 1974, с. 62.

Поступила в редакцию
02.04.81.

НИИ ФХП