

В. А. Петров, А. И. Петров, А. В. Косточко

ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ГЕТЕРОГЕННОГО АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ

Ключевые слова: ацетилирование, триацетат целлюлозы, хлорная кислота, побочные реакции.

Проведён анализ возможности замены токсичного бензола на менее токсичный ксилол в технологии гетерогенного триацетата целлюлозы. Рассмотрены закономерности гетерогенного ацетилирования целлюлозы смесями уксусного ангидрида, уксусной кислоты и ксилола в присутствии катализатора хлорной кислоты. Определена возможность протекания побочных реакций. Сделан вывод о необходимости учета протекания побочных реакций при О-ацелировании целлюлозы.

Key words: acetylation, cellulose triacetate, perchloric acid, side reactions.

Analysis of possibility of replacing toxic benzene to less toxic xylene in a heterogeneous technology cellulose triacetate was conducted. The regularities of the heterogeneous acetylation of cellulose with acetic anhydride, acetic acid and xylene in the presence of perchloric acid catalyst was considered. The possibility of side reactions was defined. The conclusion about the need to consider side-reactions with the O-acylation of cellulose was made.

1. Актуальность исследований

В соответствии с требованиями к ТАЦ для пленки 100 и 101 [1] исходная целлюлоза должна соответствовать требованиям ГОСТ 595-79 для «Высшего сорта» с длиной волокна 6 - 12 мм. Вместе с тем проведенные исследования по плазмохимической модификации промышленной хлопковой целлюлозы показали, что, несмотря на существенное увеличение показателя смачиваемости, полученный на основе модифицированной ХЦ триацетат целлюлозы не удовлетворяет требуемым характеристикам по мутности раствора и удельной вязкости. Кроме этого полученные на его основе гидратцеллюлозные плёнки не удовлетворяют требованиям по массовой доле гемицеллюлоз и разрушающему напряжению плёнки в набухшем состоянии в продольном направлении.

Высокие требования по степени замещения, степени полимеризации, структуре и чистоте гетерогенного триацетата целлюлозы ТАЦ для специальных гидратцеллюлозных пленок 100 и 101 делают необходимой разработку эффективной технологии ацетилирования целлюлозы в мягких условиях. При этом наряду с условиями реакции и составом реакционных смесей на стадиях активации и ацетилирования, большое значение имеет подбор катализатора.

Анализ литературы и проведенные ранее исследования показали, что наибольшей каталитической активностью обладают серная и хлорная кислоты и их смеси. Существенным недостатком серной кислоты в реакциях этерификации является образование сульфозэфиров, полный гидролиз которых в условиях производства представляет значительные трудности. Поэтому получаемый в этом случае ТАЦ имеет пониженную степень этерификации и низкую термостабильность. Хлорная кислота, обладая высокой каталитической активностью в реакции ацетилирования, сорбируется целлюлозой без образования устойчивых химических соединений [2]. Известно, также, что в её присутствии происходит ацетилирование ароматических углеводородов уксус-

ным ангидридом с образованием соответствующих жирноароматических кетонов с невысоким выходом [2, 3]. При этом бензол образует лишь следы ацетофенона, но выход замещённых алкиларилкетон-ов значительно возрастает с увеличением количества алкильных групп в бензольном ядре. Известно также, что природа применяемого разбавителя оказывает влияние на завершённость и скорость реакции кислотного катализатора с компонентами реакционной смеси при ацетилировании. Поэтому при замене бензола на менее токсичный ксилол заслуживают внимания вопросы оценки роли возможных побочных реакций в процессе ацетилирования целлюлозы в присутствии хлорной кислоты.

2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследования

Параметры технологического процесса гетерогенного синтеза ТАЦ и основные физико-химические и структурные характеристики получаемых продуктов определяются одновременным протеканием ряда основных и побочных процессов. Как правило, реакции ацетилирования целлюлозы сопутствуют гидролиз (деструкция) и омыление ацетатов целлюлозы, «старение» ацетилирующих смесей, приводящее к понижению их реакционной способности и потемнению, гидратация уксусного ангидрида влагой. Кинетика и механизм этих процессов до настоящего времени изучены недостаточно. Как известно, в качестве нерастворителей ТАЦ наряду с бензолом могут применяться ароматические соединения - толуол, ксилол; предельные углеводороды - гексан; некоторые фракции нефти - бензин, керосин; кислородсодержащие соединения - этиловый эфир, аллилацетат, дипропиловый эфир; четыреххлористый углерод [4]. Практически в производстве ТАЦ используются бензол, ксилолы, четыреххлористый углерод. В таблице 1 приведены основные физико-химические характеристики некоторых из указанных выше соединений.

Как видно из таблицы, по значениям плотности (ρ), по значениям диэлектрической проницаемости (ϵ), дипольного момента (μ) наиболее близок к

бензолу *n*-ксилол. Однако малое отличие указанных характеристик нельзя считать достаточно убедительным доказательством возможности замены бензола на его производные при гетерогенном синтезе ТАЦ.

Как отмечалось выше, алкилзамещенные бензолы (в том числе и изомеры ксилола) способны ацилироваться уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты с образованием жирноароматических кетонов с выходом от 8 до 30 % [3].

Таблица 1 – Физико-химические характеристики некоторых нерастворителей ТАЦ

Соединение	ρ , г/см ³	n_D^{20}	ε	μ , дебай	Азеотропные смеси	
					Состав продукт : вода, %	$T_{кип.}$, °C
C_6H_6 бензол	0,879	1,501	2,28 (20°С)	0,00	91:9	69
C_7H_8 толуол	0,867	1,496	2,38 (25°С)	0,36	80:20	85
C_8H_{10} <i>n</i> -ксилол	0,861	1,495	2,27 (20°С)	0,00	31,8:68,2	91
C_8H_{10} <i>o</i> -ксилол	0,880	1,505	2,57 (20°С)	0,62		
C_8H_{10} <i>m</i> -ксилол	0,864	1,497	2,37 (20°С)	0,37		
CCl_4 четырёххлористый углерод	1,59	1,460	2,23	0,00	96:4	66

Поэтому при замене бензола на ксилол можно ожидать не только изменения диффузионно-кинетических параметров процесса, но и протекание побочных реакций, мало характерных для традиционных ацетилирующих смесей. В связи с вышеизложенным нами исследовались деструкция ТАЦ в ацетилирующих смесях с разными нерастворителями и вероятность протекания реакции ацетилирования *n*-ксилола в модельных ацетилирующих смесях.

При оценке интенсивности процессов деструкции ТАЦ в ацетилирующих смесях с разными нерастворителями использованы модельные смеси состава, %: уксусный ангидрид 22,23; уксусная кислота 43,64; нерастворитель 33,87; хлорная кислота 0,26.

В качестве исходного использовали ТАЦ с содержанием связанной уксусной кислоты 61,48 % и удельной вязкостью раствора 0,645 (0,25 г ТАЦ на 100 мл смеси метилхлорида с метиловым спиртом в соотношении 9:1 при 20 °С).

2.2. Метод исследования

В четыре одинаковые колбы помещали по 3 г ТАЦ, приливали по 23 мл модельной ацетилирующей смеси. Колбы плотно закрывали и термостатировали при температуре 40 °С и перемешивании заданное время, по истечении которого ТАЦ отфильтровывали на воронке Шотта, тщательно промывали в стакане сначала холодной, а затем го-

рячей водой, после отжима продукт высушивали в термостате при 60 °С до постоянной массы. Для получаемого продукта определяли выход, удельную вязкость и содержание связанной уксусной кислоты по общепринятым методикам.

3. Результаты и обсуждение

Результаты исследований представлены на рисунке 1. Существенное понижение выхода ТАЦ в начальный период реакции (рис.1 а) связано, по-видимому, в значительной степени с наличием в исследуемом ТАЦ фракции, растворимой в модельной ацетилирующей смеси.

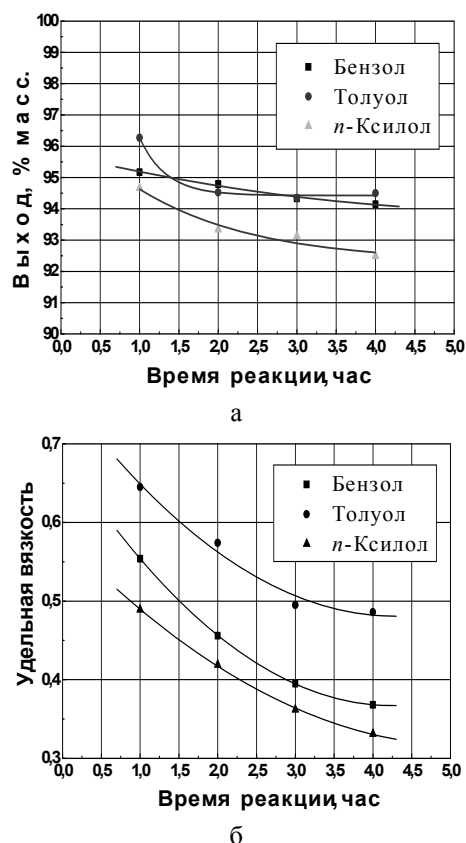


Рис. 1 – Изменение свойств ТАЦ в процессе ацетилизации

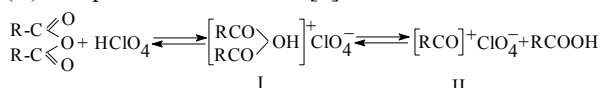
Однако в целом наблюдается закономерное повышение содержания растворимой фракции, что свидетельствует о протекании побочных процессов ацетилизации при выдержке ТАЦ в отработанной ацетилирующей смеси. Понижение выхода нерастворимой фракции ТАЦ особенно значительно в первые два часа термостатирования, а затем интенсивность деструкции ТАЦ несколько понижается. Понижение значений удельной вязкости растворов в процессе термостатирования (рис. 1 б) в целом хорошо согласуются с заключением о значительной скорости деструкции ТАЦ при выдержке в отработанных ацетилирующих смесях. При этом природа нерастворителя оказывает заметное влияние на интенсивность ацетилизации ТАЦ. Наименьшее понижение удельной вязкости имеет место при проведении реакции в модельных смесях с толуолом. В среде бензола и *n*-ксилола деструкция ТАЦ протекает более интенсивно, при этом скорости реакции ацето-

лиза в среде последних отличаются незначительно. Изменение содержания связанной уксусной кислоты в ацетилирующих смесях с разными нерастворителями мало отличаются, что также подтверждает возможность замены бензола на ксилол в ацетилирующих смесях при гетерогенном синтезе ТАЦ.

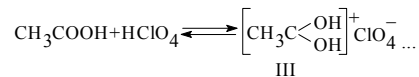
Оценка вероятности побочной реакции ацилирования *n*-ксилола уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты в условиях гетерогенного синтеза ТАЦ проведена на следующим образом.

В реакционную колбу, снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали смесь уксусной кислоты (33,3 %), *n*-ксилола (36,49 %) и уксусного ангидрида (30,28 %) и прибавляли 0,1 % хлорной кислоты. Содержимое колбы нагревали до 50 °С водяной баней и перемешивали в течение 5 часов, после чего выливали в 100 мл холодной дистиллированной воды. Кислоты нейтрализовали поташом, верхний органический слой отделяли, а водный раствор трижды экстрагировали эфиром по 30 мл в каждой порции. Эфирный экстракт объединяли с верхним органическим слоем, тщательно промывали дистиллированной водой, высушивали над прокаленным сульфатом натрия. Осушенный экстракт фильтровали в перегонную колбу, эфир и непрореагировавший *n*-ксилол отгоняли. После вакуумирования содержимого колбы при 97 - 100 °С (15 мм рт. ст.) получено 0,035 г маслообразного вещества с характерным запахом ароматических кетонов. Повторение опыта при 70 °С не привело к заметному повышению выхода продукта.

Низкую скорость С-ацилирования *n*-ксилола ацетилирующими смесями для гетерогенного синтеза ТАЦ можно объяснить особенностью механизмов реакции хлорной кислоты с компонентами реакционной смеси. Как известно, хлорная кислота взаимодействует с ангидридами кислот, образуя ионы оксония (I), диссоциирующие в растворе с образованием электрофильного карбониевого иона ацилия (II) и карбоновой кислоты [4]:



Ациливые карбониевые ионы II являются эффективными ацилирующими агентами для С-ацилирования реакционноспособных соединений ароматического характера [3]. При наличии уксусной кислоты в реакционной смеси последняя взаимодействует с хлорной кислотой, образуя ацидный комплекс III, не обладающий С-ацилирующей способностью [5]:



При добавлении к комплексу III водоотнимающих веществ он превращается в ацилиевый катион II. Очевидно, что в смеси уксусный ангидрид - уксусная кислота - хлорная кислота увеличение содержания уксусной кислоты приводит к смещению равновесия между реакциями 1 и 2 в направлении образования комплекса III и соответственно понижения концентрации реакционноспособных ацилиевых карбониевых ионов II. В результате скорость реакции С-ацилирования ароматических соединений, и без того требующих более жестких условий, резко понижается, тогда как О-ацилирование целлюлозы легко протекает до высоких степеней превращения.

4. Заключение

Несмотря на низкую скорость реакций С-ацилирования при замене бензола в ацетилирующих смесях на его алкилзамещенные, необходимо принимать во внимание возможность протекания вышеуказанной побочной реакции.

Литература

1. Получение гидратцеллюлозной плёнки из триацетата гетерогенного синтеза (плёнка 100 и 101): технологический регламент №617-1998 / ОАО Тасма-Холдинг. – Казань. 1998 – 480 с.
2. Дорофенко Г. Н., Кривун С. В., Дуленко В. Н., Жданов Ю. А. // Успехи химии. – 1965. – т. 34, вып. 2. – С. 219..
3. Дорофеев Г. Е. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. – 1960. – №5 – С. 354
4. Бытенский, В. Я. Производство эфиров целлюлозы / В. Я. Бытенский, Е. П. Кузнецова. - Л.: Химия, 1974.
5. Н. Burton, P. F. G. Praill, // J. Chem. soc. – 1951. –Р. 522.