

**ВЛИЯНИЕ ТРЕХОКСИ АЗОТА, ВЛАГИ
И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ДВУОКИСЬЮ АЗОТА**

Ф. Н. Капуцкий, М. М. Павлюченко, И. Н. Ермоленко

Окисление целлюлозы окислами азота существенно зависит от влияния различных факторов: температуры, концентрации и состава окислителя, присутствия влаги, введения добавок кислорода, азотной и азотистой кислот, солей и т. д.

Согласно схеме механизма реакции, предложенной Кенионом с сотрудниками [1] и использованной для интерпретации своих результатов рядом исследователей [2—4], газообразный продукт реакции (N_2O_3) тормозит окисление. Однако при окислении целлюлозы двуокисью азота в присутствии кислорода, когда N_2O_3 окисляется до NO_2 и практически отсутствует в системе, скорость накопления продукта реакции не увеличивалась и даже уменьшалась [3, 5]. Это можно было бы связать с уменьшением концентрации окислителя за счет разбавления его кислородом, но опыты показывают, что в этом случае оксицеллюлозы носят иной характер — приобретают восстановительные свойства [5], что свидетельствует об ином направлении процесса. Поэтому из имеющихся в литературе данных трудно было сделать однозначные выводы о природе влияния N_2O_3 на протекание реакции окисления целлюлозы двуокисью азота.

В соответствии с предложенной нами ранее схемой механизма окисления целлюлозы окислами азота [6—8], включающей образование нитритов целлюлозы и макрорадикалов как промежуточных продуктов, можно было сделать определенные предположения о роли N_2O_3 . Известен ряд окислительных реакций, где N_2O_3 является акцептором макрорадикалов [9]. Подобная роль N_2O_3 в окислении целлюлозы двуокисью азота показана экспериментально в соответствии с нашей схемой механизма окисления в работе Кавераневой и Саловой [10].

Целью настоящей работы было изучить более подробно влияние различных факторов, в том числе и N_2O_3 , на окисление целлюлозы двуокисью азота. Мы исследовали действие газообразной N_2O_3 на целлюлозу при различных температурах. Показано, что действие чистой N_2O_3 не приводит к накоплению карбоксильных групп и связанного азота в целлюлозе¹. Действие раствора N_2O_3 в четыреххлористом углероде также не дает значительного накопления карбоксильных групп.

Окисление целлюлозы смесью NO_2 — N_2O_3 проводили в статических и динамических условиях в реакционном сосуде в виде термостатируемой трубки, содержащей образец целлюлозы, омыываемый газообразной смесью желаемого состава. Образцы анализировали на содержание карбоксильных групп кальцийacetатным методом и содержание связанного азота по микрометоду Кильдаля, а также спектральным способом [8]. Результаты опытов представлены на рис. 1. Как следует из экспериментальных

¹ Окисление проводили в динамических условиях в течение 3 час.

данных, количество карбоксилов и связанного азота в продуктах окисления проходит через максимум с увеличением содержания N_2O_3 в смеси $NO_2 - N_2O_3$.

Этот максимум соответствует содержанию около 7—10% N_2O_3 в смеси, что согласуется с данными работы [10] и подтверждает мнение о том, что N_2O_3 принимает участие в реакции не на первой стадии окисления, а на более поздних стадиях, реагируя с промежуточными продуктами, по-видимому, макрорадикалами, с образованием групп уроновой кислоты.

Чтобы оценить роль N_2O_3 во взаимодействии с макрорадикалами, мы изучили взаимодействие N_2O_3 с целлюлозными макрорадикалами, возникающими не под действием NO_2 , а введенными путем облучения целлюлозы УФ-светом. Как известно, при действии УФ-света часто наблюдается образование реакционноспособных макрорадикалов, что использовалось ранее некоторыми исследователями для получения привитых со-полимеров.

Облучение проводилось нами при помощи специально сконструированного осветителя, состоящего из 2 ртутнокварцевых ламп ПРК-2 и охлаждаемого проточной водой алюминиевого отражателя. Внутренний объем осветителя термостатировали нагнетаемым регулируемым потоком воздуха. Образцы регенерированной целлюлозы (очищенный целлофан без глицерина) помещали в кварцевый цилиндрический реакционный сосуд с тепловым фильтром и пальцем, термостатируемым проточной водой от ультратермостата. Поток окислителя в одной серии опытов пропускали над образцом при одновременном его облучении УФ-светом, в другой серии — без облучения.

Содержание карбоксилов в этих опытах было невелико и оценивалось по сорбции метиленовой сини по методу Бебера [11], а азота — как и ранее микрометодом Кельдаля.

Образцы анализировали после 4, 6, 8, 10, 12 и 14 час. реакции, проводившейся в одинаковых условиях. Опыты показали, что облучение приводит к увеличению содержания карбоксилов в продукте. Так, если содержание COOH-групп без облучения при соответствующем времени реакции принять за единицу, то относительное содержание карбоксилов в продуктах, полученных при облучении, выразится в следующих цифрах:

| | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| Время реакции, часы | 0 | 4 | 8 | 10 | 12 |
| Относительное содержание COOH-группы | 1,00 | 1,12 | 1,24 | 1,30 | 1,42 |

Облучение при действии NO_2 на целлюлозу значительно меньше сказывается на относительном накоплении карбоксилов в продукте и даже уменьшает содержание COOH-групп при большом времени реакции по сравнению с протеканием темнового окисления, что, по-видимому, связано с фотодеструкцией продукта, так же как и уменьшение содержания связанного азота при длительном облучении.

| | | | | | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Время окисления | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
| Содержание COOH-групп, % | 0,40 | 0,71 | 0,65 | 0,36 | 0,29 |
| Содержание азота, % | 0,550 | 0,810 | 1,012 | 0,730 | 0,538 |

Таким образом, проведенные опыты показывают, что карбоксильные группы, возникающие при облучении в атмосфере N_2O_3 , появляются в

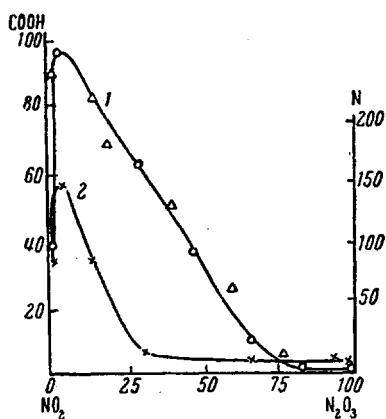


Рис. 1. Содержание в продуктах окисления целлюлозы смесями $NO_2 - N_2O_3$ различного состава (массы на 100 г целлюлозы):

1 — карбоксильных групп; 2 — связанного азота

над образцом при одновременном его облучении УФ-светом, в другой серии — без облучения.

Содержание карбоксилов в этих опытах было невелико и оценивалось по сорбции метиленовой сини по методу Бебера [11], а азота — как и ранее микрометодом Кельдаля.

Образцы анализировали после 4, 6, 8, 10, 12 и 14 час. реакции, проводившейся в одинаковых условиях. Опыты показали, что облучение приводит к увеличению содержания карбоксилов в продукте. Так, если содержание COOH-групп без облучения при соответствующем времени реакции принять за единицу, то относительное содержание карбоксилов в продуктах, полученных при облучении, выразится в следующих цифрах:

| | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| Время реакции, часы | 0 | 4 | 8 | 10 | 12 |
| Относительное содержание COOH-группы | 1,00 | 1,12 | 1,24 | 1,30 | 1,42 |

Облучение при действии NO_2 на целлюлозу значительно меньше сказывается на относительном накоплении карбоксилов в продукте и даже уменьшает содержание COOH-групп при большом времени реакции по сравнению с протеканием темнового окисления, что, по-видимому, связано с фотодеструкцией продукта, так же как и уменьшение содержания связанного азота при длительном облучении.

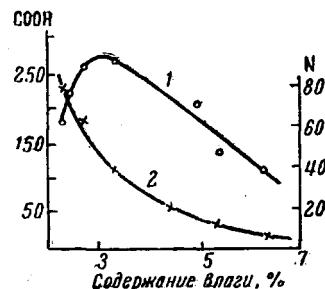
| | | | | | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Время окисления | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
| Содержание COOH-групп, % | 0,40 | 0,71 | 0,65 | 0,36 | 0,29 |
| Содержание азота, % | 0,550 | 0,810 | 1,012 | 0,730 | 0,538 |

Таким образом, проведенные опыты показывают, что карбоксильные группы, возникающие при облучении в атмосфере N_2O_3 , появляются в

результате взаимодействия N_2O_3 с реакционноспособными группами, образующимися в целлюлозе под действием УФ-света, по-видимому, с макрорадикалами. Отметим, что не исключено также фотохимическое инициирование газообразного окислителя.

Это вместе с результатами опыта по исследованию влияния состава окислителя (рис. 1) позволяет полагать, что и в случае окисления целлюлозы двуокисью азота выделяющаяся N_2O_3 реагирует с промежуточным продуктом, возникающим на ранних стадиях реакции, и в результате образуются звенья, содержащие карбоксилины. Таким образом, эти опыты

Рис. 2. Влияние влажности исходной целлюлозы на содержание в продуктах окисления целлюлозы двуокисью азота (мг-экв на 100 г целлюлозы):
1 — карбоксильных групп; 2 — связанного азота



подтверждают предложенную ранее схему механизма окисления целлюлозы окислами азота.

Наши опыты по изучению окисления целлюлозы двуокисью азота показали существенную роль в окислении процесса адсорбции окислителя целлюлозой. Роль процесса адсорбции на первой стадии реакции показана нами как по изучению влияния температуры, так и количества адсорбированного окислителя [7] и набухания целлюлозы в NO_2 [12] на скорость реакции. Эти выводы подтверждаются также выполненными недавно исследованиями Демуса [13], Руснака с сотрудниками [14] и др.

В связи с исследованием механизма данной реакции представляло интерес проследить также за влиянием сорбированной влаги в исходной целлюлозе на ее окисление NO_2 . Роль воды в изучаемом процессе заключается, с одной стороны, в ее взаимодействии с окислами азота и участии возникающих продуктов в реакции окисления целлюлозы, с другой стороны,— в том, что вода вызывает набухание целлюлозы, изменяющее ее реакционную способность.

Навески очищенной по Корею и Грею хлопковой целлюлозы выдерживали до равновесия в экскаторе над насыщенными водными растворами нескольких выбранных солей, обеспечивающих нужную постоянную упругость водяного пара. После установления весовым методом величины сорбции образцы окисляли окислами азота по предложенной ранее методике [15] в течение 3 час. при 22°. Продукты анализировали кальцийацидатным методом на содержание карбоксилов и микрометодом Кельдаля на содержание связанного азота. Результаты опытов представлены на рис. 2.

Из приведенных рисунков видно, что содержание карбоксилов в продукте проходит через максимум при определенной влажности исходной целлюлозы. Увеличение скорости окисления в начале увлажнения может быть объяснено как влиянием влаги на ускорение образования групп эфиров азотистой кислоты, так и тем, что набухшая в воде целлюлоза лучше сорбирует окислы азота, т. е. ускоряется первая стадия процесса (по схеме реакции, предложенной в [6—8]). Замедление окисления при дальнейшем увлажнении связано с омылением группы эфира азотистой кислоты при избытке воды, как это было показано нами спектральным методом [7].

Уменьшение содержания связанного азота по мере дальнейшего увлажнения может быть обусловлено известным замедляющим влиянием избытка воды на процесс этерификации целлюлозы. Как известно, связанный азот в продуктах окисления целлюлозы двуокисью азота, отмытых водой, относится в основном к нитроэфирным группам.

В определенном интервале температур ($20\text{--}140^\circ$) мы имеем не NO_2 , а систему $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, причем в настоящее время общепризнано, что в процессе окисления органических соединений до кислот решающая роль принадлежит N_2O_4 . Многие исследователи объясняют это способностью N_2O_4 к гетеролитической диссоциации на NO^+ и NO_3^- , которая растет с увеличением диэлектрической постоянной среды. Так, экспериментально показано [16] влияние полярности поверхности на протекание гетерогенной реакции между спиртами и N_2O_4 . Это подтверждается также изучением адсорбции двуокиси азота на силикагеле.

Действие на целлюлозу двуокиси азота, растворенной в индифферентных растворителях (галоидированные углеводороды), изучалось рядом исследователей [1, 5], которые нашли, что направление реакции зависит от природы растворителя.

Большой интерес представляло изучить действие на целлюлозу двуокиси азота, растворенной в таком растворителе, который сам вызывает интенсивное набухание и растворяет целлюлозу. Для этой цели нами была выбрана фосфорная кислота, тем более, что она является одним из немногих мягких растворителей целлюлозы. К тому же изучение окисления целлюлозы в гомогенных условиях представляет значительный теоретический интерес, так как позволяет изучать механизм данной реакции, неосложненной влиянием структуры твердого полимера; такое исследование представляет также большое практическое значение как один из путей получения продукта, химически более гомогенного.

Опыты проводили в специально сконструированной установке, состоящей из трехгорлой колбы со стандартными шлифами [18]. Колба имела внизу кран, через который отбирали пробы для анализа. Колба была снабжена также скоростной мешалкой, термометром, обратным холодильником, возвращающим пары окислителя в систему, и бюреткой для подачи окислителя в реакционный сосуд. Для опытов готовили 2%-ный раствор целлюлозы в 84%-ной фосфорной кислоте. В кислоте указанной концентрации целлюлоза обладает максимальной растворимостью [17].

Было изучено окисление растворенной целлюлозы окислами азота при различных температурах. Концентрацию N_2O_4 в этих опытах брали из эквивалентного расчета на взятую навеску целлюлозы и она была во всех случаях постоянной.

В опытах, где в качестве растворителя двуокиси азота использовали фосфорную кислоту, можно было ожидать частичной этерификации целлюлозы. К тому же, в процессе окисления целлюлозы N_2O_4 могут возникнуть реакционноспособные макрорадикалы, которые могли бы реагировать с присутствующей в системе H_3PO_4 . Поэтому во всех опытах было важно контролировать содержание связанного фосфора в продукте.

Определение фосфора в отмытых и высушенных образцах проводили колориметрическим молибдатным методом после мокрого сожжения [18]. Как известно из литературных данных [17] и следует из наших экспериментов, при обработке целлюлозы фосфорной кислотой последняя легко отмывается водой и продукт не содержит связанного фосфора. Обработка целлюлозы раствором N_2O_4 в фосфорной кислоте приводит к образованию продукта, содержащего связанный фосфор и азот, в то время как количество карбоксильов в нем очень мало. Не исключено, что в этих условиях образуется молекулярное соединение целлюлозы с фосфорной и азотной кислотами.

Нами изучено влияние концентрации N_2O_4 в фосфорной кислоте и времени реакции на содержание связанного фосфора и азота. Данные

опытов представлены на рис. 3, а и б. Из рис. 3, а видно, что содержание связанного фосфора и азота со временем реакции проходит через максимум, который достигается через 4—5 час. реакции. На рис. 3, б представлено изменение содержания фосфора и азота в зависимости от концентрации окислителя.

На содержание связанного фосфора в продукте существенно влияет отмывка образцов. Оказалось, что в этих случаях основное количество фосфора в продуктах отмывается уже первыми порциями воды. Максимальное количество его достигает 7%, если отмывку однограммовых образцов вести на фильтрах 1,5 л воды. Длительная отмывка образцов большим количеством воды не изменяет форму кривой содержания фосфора,

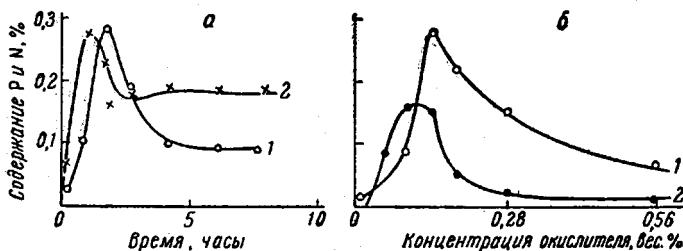


Рис. 3. Изменение содержания связанного фосфора (1) и азота (2) в целлюлозных образцах: а—в зависимости от времени реакции, б—в зависимости от концентрации окислителя

но максимальное количество его падает до 3%. Данные таких опытов представлены на рис. 4.

Возможно, что определенную роль в связывании фосфора играет образование адсорбционного соединения, разлагающегося водой. Образование его, очевидно, связано со степенью набухания целлюлозы в фосфорной кислоте, которая, как показали наши опыты, проходит через максимум в зависимости от содержания двуокиси азота в 75—85%-ной H_3PO_4 ¹,

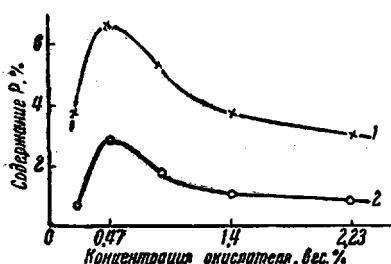


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость содержания фосфора от концентрации окислителя в образцах, отмытых различным количеством воды:
1 — образцы отмывали 1,5 л воды; 2 — образцы отмывали 5 л воды

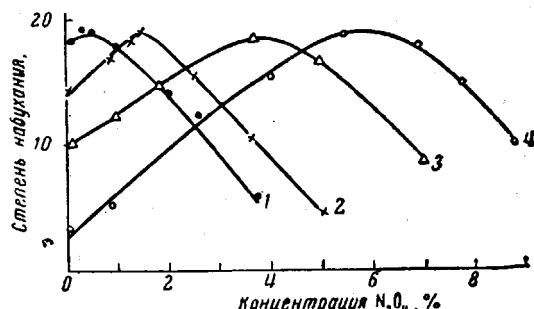


Рис. 5

Рис. 5. Изменение степени набухания целлюлозы в фосфорной кислоте в зависимости от концентрации N_2O_4 в H_3PO_4 различной концентрации:
1 — 85%-ная H_3PO_4 ; 2 — 84%-ная H_3PO_4 ; 3 — 80%-ная H_3PO_4 ; 4 — 75%-ная H_3PO_4

причем чем выше концентрация фосфорной кислоты, тем при меньшей концентрации окислителя достигается этот максимум. Введение же N_2O_4 в 85%-ную кислоту сразу приводит к уменьшению степени набухания

¹ Набухание определяли весовым методом.

целлюлозы (рис. 5). Это явление, по-видимому, обязано связыванию окислами азота воды в растворе, что приближает условия гидратации более разбавленной фосфорной кислоты в присутствии окислов азота к условиям ее гидратации в 85%-ном растворе, в котором целлюлоза интенсивно набухает и растворяется. Этим можно объяснить то, что максимальное содержание связанного фосфора (рис. 4) достигается при большей концентрации N_2O_4 в фосфорной кислоте (80%), чем в опыте, результаты которого представлены на рис. 3, б (84%-ная H_3PO_4).

Содержание фосфора в указанных продуктах трудно объяснить, исходя только из образования молекулярных соединений целлюлозы с фосфорной кислотой, так как даже самые тщательные отмычки полностью его не удаляют (как в случае H_3PO_4 в отсутствие N_2O_4) даже при концентрациях фосфорной кислоты, соответствующих максимальному набуханию и растворению. Эти данные подтверждаются также отмыкой образцов другими растворителями.

Чтобы более детально объяснить природу связывания фосфора в наших опытах, мы провели взаимодействие целлюлозы с фосфорной кислотой и мочевиной при высокой температуре по методике [19], приводящей по литературным данным к образованию фосфатов целлюлозы. ИК-спектры наших продуктов [20] оказались идентичными спектру подобного продукта, описанного О'Коннором с сотрудниками [21]. Поэтому мы предположили [22], что при действии на целлюлозу раствора N_2O_4 наряду с образованием молекулярных соединений в фосфорной кислоте может идти взаимодействие фосфорной кислоты с макрорадикалами, возникающими под действием N_2O_4 на целлюлозу, приводящее к связыванию фосфора, как и в случае [20], только с той разницей, что там макрорадикалы могли возникнуть в результате действия высокой температуры.

Выводы

1. Изучено накопление карбоксильных групп и связанного азота при взаимодействии целлюлозы с NO_2 и N_2O_3 при различной температуре и различном содержании адсорбированной воды, а также при облучении ультрафиолетом.

В зависимости от концентрации двуокиси азота в растворе и времени реакции изучено содержание связанного азота, фосфора и карбоксильных групп в продуктах взаимодействия целлюлозы с фосфорной кислотой и растворенной в ней двуокисью азота. Исследовано изменение содержания связанного фосфора в продуктах этой реакции в процессе отмыки их водой.

2. Изучена зависимость степени набухания целлюлозы в фосфорной кислоте от концентрации окислов азота в растворе и от концентрации фосфорной кислоты.

3. Подтверждено, что с увеличением концентрации N_2O_3 в смеси NO_2 — N_2O_3 скорость окисления целлюлозы проходит через максимум.

4. При увеличении содержания сорбированной воды в целлюлозе скорость окисления ее двуокисью азота также проходит через максимум.

5. Показано, что содержание связанного фосфора в продуктах взаимодействия целлюлозы с раствором N_2O_4 в фосфорной кислоте зависит от концентрации окислителя и фосфорной кислоты. Обсуждена роль N_2O_4 в связывании фосфора целлюлозой при ее взаимодействии с фосфорной кислотой.

6. Результаты опытов подтверждают, в соответствии с предложенной авторами схемой механизма реакции окисления целлюлозы двуокисью азота, участие N_2O_3 в окислении целлюлозы не на первой, а на более поздних стадиях процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. McGee, W. F. Fowler, E. W. Taylor, C. G. Unruh, W. O. Keeney, J. Amer. Chem. Soc., 69, 355, 1947.
2. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, С. А. Кисть, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 358.
3. Ю. Г. Зверев, Автореферат кандидатской диссертации, 1954.
4. O. Preifeger, D. Krüger, Beihete Angew. Chem. und Chem. Ind. Techn., № 55, 1, 1949.
5. G. M. Nabar, C. V. Padmanabhan, Proc. Indian Acad. Sci, 32, Sekt. A, 212, 1950.
6. И. Н. Ермоленко, М. М. Павлюченко, Ф. Н. Капуцкий, Докл. АН БССР, 2, 460, 1958.
7. М. М. Павлюченко, И. Н. Ермоленко, Ф. Н. Капуцкий, Тезисы докладов IX конференции по высокомолекулярным соединениям, М., 1956; Ж. прикл. химии, 33, 1385, 1960.
8. И. Н. Ермоленко, Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз, Минск, 1959 г.
9. R. Gray, A. D. Yoffe, Chem. Revs., 56, 1069, 1955.
10. Е. Д. Каверзнева, С. А. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 344.
11. O. H. Weber, Das Papier, 9, № 1/2, 16, 1955.
12. И. Н. Ермоленко, М. М. Павлюченко, Изд. АН БССР, сер. физ.-техн., № 2, 67, 1958.
13. H. Demus, Faserforsch. und Textiltechn., 10, 319, 1959.
14. F. Rusnák, G. Levai, M. Toht, Period. polytechn. Chem. Engng., 2, 235, 1958.
15. М. М. Павлюченко, И. Н. Ермоленко, Уч. зап. БГУ, сер. хим., вып. 24, 138, 1955.
16. A. M. Fairlie, J. J. Carberry, J. C. Freacy, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3786, 1953.
17. С. Н. Данилов, Н. Ф. Гинце, Ж. общей химии, 26, 3014, 1956.
18. В. С. Асатиани, Биохимический анализ, ч. 1, Тбилиси, 1949.
19. A. J. Head, N. F. Kember, R. P. Miller, R. A. Wells, J. Chem. Soc., 1958, 198.
20. И. Н. Ермоленко, Ф. Н. Капуцкий, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., стр. 310.
21. R. T. O'Connell, E. F. Durre, E. R. McCall, Text Res., 28, 542, 1958.
22. И. Н. Ермоленко, Ф. Н. Капуцкий, Высокомолек. соед., 2, 626, 1960.

**EFFECT OF NITROGEN TRIOXIDE, MOISTURE AND PHOSPHORIC ACID
ON THE REACTION OF CELLULOSE WITH NITROGEN PEROXIDE**

F. N. Kaputskii, M. M. Pavluchenko, I. N. Ermolenko

Summary

It has been confirmed that the wetting of cellulose first leads to increase and then to decrease in carboxyl content of the products of nitrogen peroxide oxidation of cellulose. Increase in the N_2O_3 content of a gaseous $NO_2 - N_2O_3$ mixture used for the oxidation also first leads to sharp increase and then to a decrease in the accumulation of COOH groups and of bound nitrogen in the product. This is explained by the participation of N_2O_3 in one of the subsequent stages rather than in the initial stage of the reaction. When nitrogen peroxide is reacted with cellulose dissolved in phosphoric acid the bound phosphorus content increases with increase in concentration of N_2O_4 in H_3PO_4 . The swelling of cellulose in a phosphoric acid solution of nitrogen peroxide passes through a maximum with increase in N_2O_4 concentration. The results are interpreted in terms of concurrent molecular binding of cellulose by phosphoric acid and of the reaction of H_3PO_4 with reactive intermediates of the nitrogen peroxide — cellulose reaction, taking place under the experimental conditions.