

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДВУОКИСЬЮ
АЗОТАI. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
АДСОРБИОННЫХ ВЕСОВ*И. Руснак, Д. Леван, М. Том*

При изучении окисления целлюлозы двуокисью азота для определения механизма реакции были проведены кинетические измерения и расчеты. Замеченные в начале противоречивые результаты вызвали необходимость изучения процесса адсорбции, играющей большую роль в реакции.

Для изучения адсорбции были использованы сорбционные весы с пружиной из вольфрама, дополненные необходимым оборудованием (см. рис. 1).

После обеспечения постоянной температуры реактора и пружины приготовленную соответствующим образом и взвешенную целлюлозу прикрепляли к нижней точке системы стеклянных капилляров с загнутыми концами и в реакционной камере создавали вакуум. После этого из газовых бюреток в систему засасывали окись азота и кислород в желаемой пропорции. Влагосодержание образовавшейся окиси азота изменялось в зависимости от влагосодержания составляющих газов. Оптимальная скорость подачи газов составляла 300 мл/мин.

Удлинение пружины измеряли при помощи катетометра как при взвешивании целлюлозы, так и при адсорбции и окислении. Катетометр предварительно калибровали; одно деление шкалы correspondовало 0,423 мг.

После окончания окисления смесь газов высасывали и после разборки прибора и промывки определяли содержание карбоксильных групп образовавшейся целлюроновой кислоты по измененному методу Людке [1].

С помощью описанной аппаратуры определяли наличие адсорбции и одновременно изучали течение окисления целлюлозы в системах, состоящих из регенерированной целлюлозы и смеси газов, содержащих двуокись азота. Особое внимание было обращено на выяснение роли воды или водяного пара, находящихся в системе.

Прежде всего обнаружили, что (в пределах чувствительности весов) регенерированная целлюлоза не адсорбировала сухой кислород или окись азота. Была доказана адсорбция водяного пара из нейтрального газа, но количественное определение ее не было надежно. Совсем сухая целлюлоза очень быстро связывает влагу воздуха.

Влажность дозированного для измерения газа регулировали изменением содержания водяного пара в окиси азота.

Изменяя общую влажность системы в пределах 0,412 мг, окисляли 0,162 г целлюлозы (1 моль считая на ангидроглюкозу) 1000 мл двуокиси азота. Последнюю получали смешением 500 мл кислорода и 1000 мл окиси азота. (Это отвечает молярному соотношению $\text{NO}_2 : \text{ангидроглюкоза}$, равному 42 : 1; концентрация NO_2 в реакторе составляет 1,92 г/л.) Ре-

акцию проводили в системе, изображенной на рис. 1 в течение 4 часов при 18° .

Изображая графически увеличение веса, наблюдаемого каждые 10 мин., а позже — через каждый час, в зависимости от содержания влаги в системе, удалось обнаружить три типа кривых, которые показаны на рис. 2.

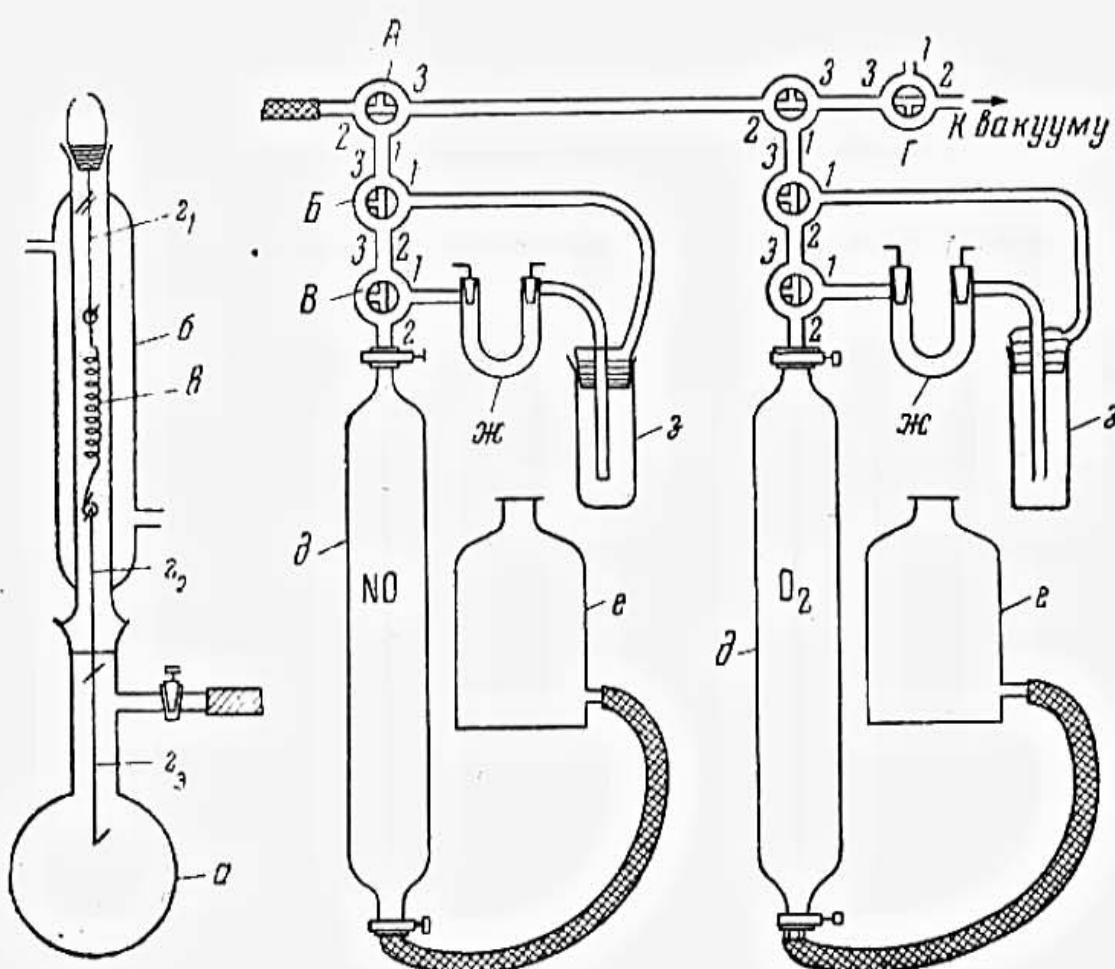


Рис. 1. Прибор для изучения адсорбции

a — реактор, *b* — холодильник, *c* — пружина, *g₁*, *g₂*, *g₃* — стеклянные капилляры с загнутым концом, *d* — газовая бюретка, *e* — всасывающий сосуд, *ж* — U-образная трубка, наполненная хлористым кальцием, *z* — сосуд для промывания газов, наполненный силикагелем, *A*, *B*, *G* — трехходовые краны.

Исследуя связь между типами кривых и влажностью системы, нашли, что кривые типа I наблюдаются при большой влажности, а типа III — при малой влажности; кривые типа II наблюдаются при средних значениях влажности. По данным проведенных измерений общая влажность системы, выраженная в мг, составляла в среднем 29,6 мг в случае кривой I типа, 24,9 мг — II типа и 20,0 — в случае кривой III типа. Найдено, что безразлично, какая доля общей влажности внесена в систему с целлюлозой и какая доля — со смесью газов.

Из рис. 2 видно, что с повышением влажности скорость увеличения веса и абсолютное значение увеличения веса возрастают.

Зависимость между содержанием COOH-групп целлюроновой кислоты, полученной окислением, и влажностью системы показана на рис. 3.

На рис. 3 виден резкий максимум, обнаруженный при общем содержании влаги, равном 18 мг. Этот факт интересен потому, что взятое количество целлюлозы точно отвечает эквимолярному соотношению глюкозного ангидрида и воды. Это при данных условиях несомненно обеспечивает оптимум набухания целлюлозы и, следовательно, максимум реакционной способности. Но из этого следует и то, что вода играет в реакции сначала вспомогательную роль, а затем начинает препятствовать реакции.

Если проводили окисление при тех же условиях, но при 50° , то получали кривые увеличения веса, подобные II типу, приближающемуся к пределу, но на последней стадии кривые становились подобными I типу. Абсолютные значения увеличения веса и полученные значения содержания карбоксильных групп были также меньше, чем соответствующие значения, полученные при 18° . Из этого можно предположить, что суще-

ственную часть процесса представляет физическая адсорбция, значение которой, с одной стороны, очевидно, уменьшается с повышением температуры, а с другой стороны, она опережает собственно реакцию окисления; с точки зрения всего преобразования она является весьма существенным частичным процессом. Уменьшение роли последнего приводит

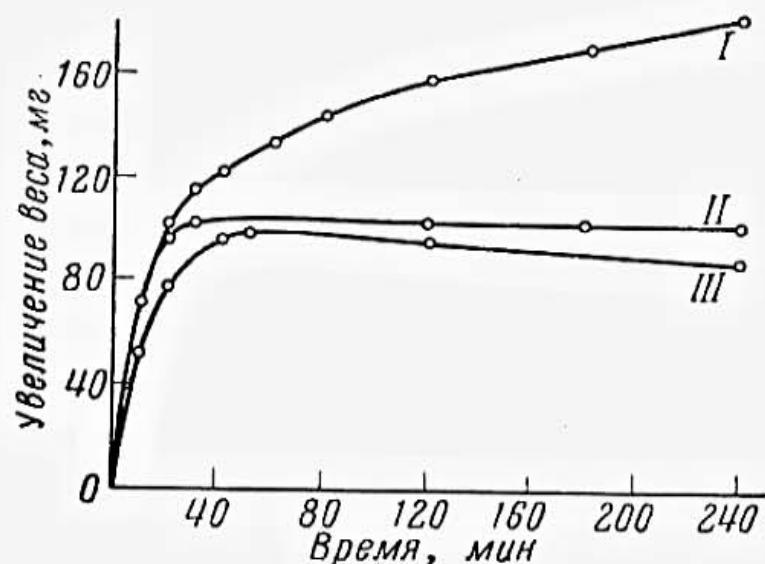


Рис. 2

Рис. 2. Типы кривых адсорбции
Пояснения см. в тексте

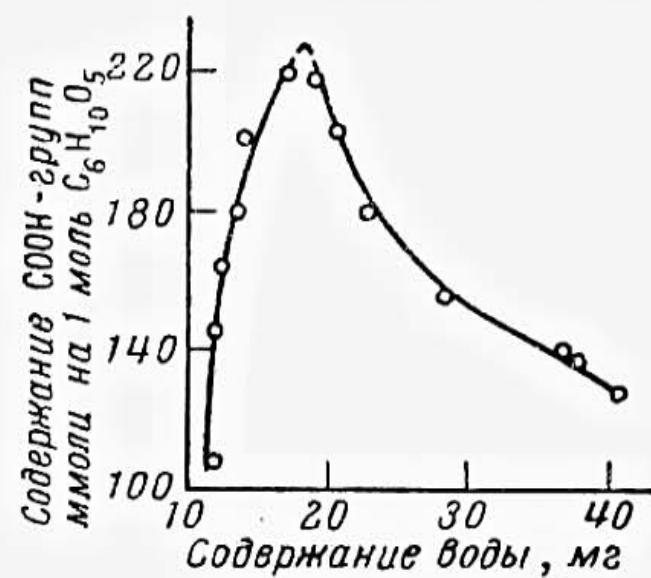


Рис. 3

Рис. 3. Изменение содержания СООН-групп в зависимости от содержания влаги в окисляющей среде

Исходное вещество — регенерированная целлюлоза, продолжительность реакции 4 часа, концентрация O₂ 1,92 г/л

к понижению содержания СООН-групп, несмотря на то, что с повышением температуры увеличивается скорость собственно окисления.

После окисления систему вакуумировали в течение 30 мин. и измеряли уменьшение веса, которое вначале происходило быстро, а затем достигало предела и прекращалось. При определении зависимости между содержанием СООН-групп целлюроновой кислоты и увеличением остаточного веса после вакуумирования (выраженного в процентах максимального увеличения веса, достигнутого в течение окислительной реакции) получается кривая, проходящая через максимум, как это видно из рис. 4.

Интересно отметить, что распределение точек, представленных на рис. 4, изменялось в зависимости от того, из какого типа кривых их рассчитывали. Самое большое распределение показали вычерченная кривая, проходила через точки III типа, в то время как кривые II типа, достигшие предела, больше всего соответствуют равновесному состоянию и поэтому распределение точек, вычисленных по этим кривым, минимально.

На основании результатов кинетических измерений, которые здесь подробно не описаны, было установлено, что окисление целлюлозы дву-

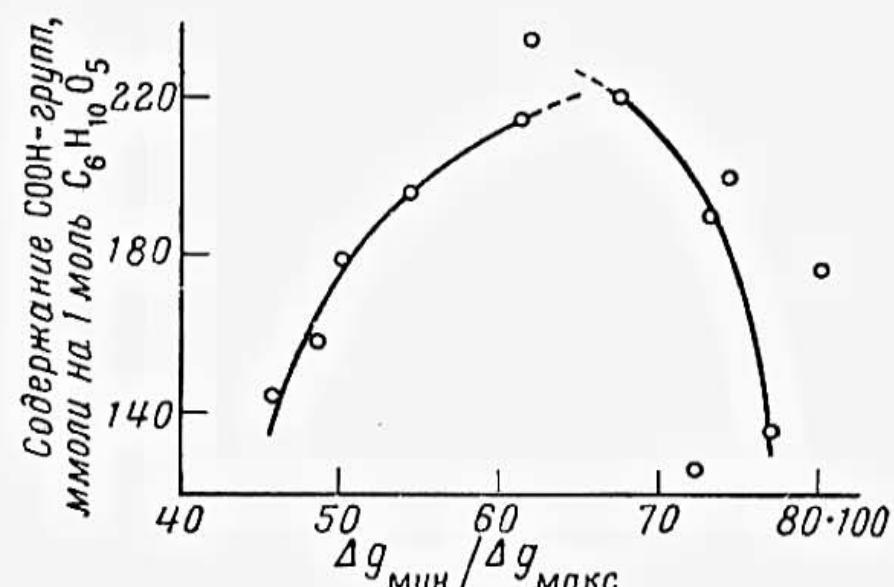


Рис. 4. Зависимость содержания СООН-групп от увеличения веса, найденного после вакуумирования и выраженного в % от максимального значения, установленного при реакции (Δg_{мин}/Δg_{макс})

Самое большое распределение показали вычерченная кривая, проходила через точки III типа, в то время как кривые II типа, достигшие предела, больше всего соответствуют равновесному состоянию и поэтому распределение точек, вычисленных по этим кривым, минимально.

На основании результатов кинетических измерений, которые здесь подробно не описаны, было установлено, что окисление целлюлозы дву-

окисью азота состоит из трех стадий. Первой стадией является адсорбция двуокиси азота целлюлозой, второй стадией является образование промежуточного продукта, а третьей стадией — собственно окисление и образование целлюроновой кислоты при постепенном исчезновении промежуточного продукта.

Выводы

Установлена значительная роль адсорбции при окислении целлюлозы двуокисью азота. Исследованиями, проведенными при помощи адсорбционных весов, доказана связь между содержанием влаги в системе и обнаруженным увеличением веса. Содержание COOH-групп, достигнутое с повышением содержания влаги в системе, может быть изображено кривой, проходящей через максимум. Полученные результаты способствовали выяснению сложного механизма реакции окисления целлюлозы двуокисью азота.

Научно-исследовательский
институт текстильной промышленности,
Будапешт

Поступила в редакцию
3 VIII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Lüdtke, Angew. Chem., 41, 650, 1953.

OXIDATION OF CELLULOSE BY NITROGEN DIOXIDE. I. REACTION STUDIES WITH THE AID OF THE ADSORPTION BALANCE

I. Rusznak, D. Levai, M. Toth

Summary

Kinetic measurements and calculations of the oxidation of cellulose by nitrogen dioxide have been carried out with the objective of elucidating the reaction mechanism. Initial contradictory data made it necessary to study the adsorption process playing a very important part in the reaction. Measurements were made with the aid of a Tungsten helical balance equipped with various accessories.
