

УДК 661.728.89+678.01:54

КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ ПОЛИГЛЮКУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ *

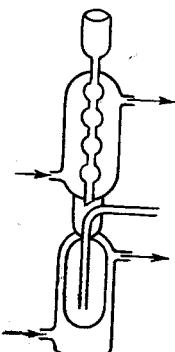
И. Руслак

Кислотный гидролиз целлюлозы представляет собой топохимическую реакцию, поэтому эта реакция применима для определения реакционной способности целлюлозы и ее производных. Кинетика кислотного гидролиза целлюлозы и роль субмикроскопической структуры целлюлозы исследовалась рядом исследователей. Самыми значительными являются работы Шаркова [1] и Никерсона [2]. На основании этих исследований разность

скорости гидролиза в кристаллических и аморфных частях объясняется тем, что скорость диффузии неорганической кислоты, катализирующей реакцию, меньше в кристаллических частях, чем в аморфных. Из разности скоростей гидролиза определяли переходную, так называемую мезаморфную область, в которой скорость гидролиза больше, чем в кристаллитах, и меньше, чем в аморфной области.

Причиной разных скоростей гидролиза может быть также и то, что адсорбция водородных ионов и ионов кислотных остатков во внутренней части кристаллитов отличается от адсорбции их на поверхности и в аморфной области.

Схема микроустановки
для измерения скорости
гидролиза



Первым этапом ряда сложных гетерогенных реакций целлюлозы является адсорбция реагирующего вещества или катализатора на целлюлозе. Этой реакции препятствуют водородные связи, соединяющие кристаллиты целлюлозы, блокируя, таким образом, с точки зрения адсорбции, активные атомные группы целлюлозы. Нашими исследованиями мы хотели решить вопрос о том, как изменяется скорость сернокислотного гидролиза регенерированной целлюлозы после окисления ее двуокисью азота.

Описание экспериментов

Измерение скорости гидролиза проводили микрометодом Швабе и Фринда [3], измененным Девай [4]. Прибор, показанный на рисунке, состоит из колбы для гидролиза емкостью 40 мл, соединенной с маленьким притертным холодильником. Перемешивание реакционной смеси производили струей водорода, пропущенного через раствор.

В колбу для гидролиза наливали 15 мл 1 н. серной кислоты, выдерживали в ультратермостате при 80° в течение ~20 мин. и затем через воронку с широкой трубкой вносили навеску воздушноухой целлюлозы или полиглюкуроновую кислоту (ПГК) с известным содержанием влаги. Одновременно начинали перемешивание реакцион-

* 5-е сообщение из серии «Исследование целлюлозы, окисленной двуокисью азота».

ной смеси водородом. После истечения определенного времени при помощи пипетки с плоским кончиком отбирали из колбы 2 мл суспензии и фильтровали через стеклянный фильтр Г3 для микроанализа (диаметр ~ 1,5 см). Из фильтрата пипеткой переносили 1 мл в маленькую колбу Эрленмейера, затем добавляли 4 мл 0,25 н. раствора бихромата калия и 4 мл серной кислоты (уд. вес 1,84). Сернокислый бихромат калия в горячей реакционной смеси за 15 мин. окислял продукты гидролиза, содержащиеся в фильтрате. Через 15 мин. к реакционной смеси добавляли 20 мл холодной дистиллированной воды, затем охлажденный раствор в мерной колбе разбавляли до 50 мл. 20 мл этого раствора титровали 0,1 н. раствором сернокислого аммония железа (II) в присутствии дифениламина в качестве индикатора.

Гидролиз проводили в течение заданного времени, причем через 30, 60, 90, 120 и 180 мин. отбирали пробы и подвергали их анализу. Этим способом в 10 параллельных опытах определили скорость гидролиза серной кислотой, исходной регенерированной целлюлозы и образцов ПГК, содержащих 1,85; 4,06; 7,5; 10,3; 13,7 и 16,2% COOH-групп.

В пробах определяли количество еще не гидролизованной целлюлозы и ПГК (в % от исходного количества (табл. 1)).

Таблица 1

Ход гидролиза образцов ПГК, содержащих разное количество COOH-групп, серной кислотой как функция времени

Содержание групп COOH, %	Количество негидролизованной полиглюкуроновой кислоты, (%), через					
	15 мин.	30 мин.	60 мин.	90 мин.	120 мин.	180 мин.
0	94	87	74	61	48	24
1,85	94	87	74	61	48	24
4,06	94	87	73	60	47	21
7,50	93	87	73	59	45	20
10,30	72	63	48	23	12	8
13,70	60	51	36	10	3	1
16,20	58	47	34	8	2	1

Из табл. 1 видно, что скорость гидролиза ПГК серной кислотой при содержании карбоксильных групп менее 10% совсем не отличается или мало отличается от скорости гидролиза исходной целлюлозы. При содержании карбоксильных групп выше 10% по мере увеличения их содержания, скорость значительно изменяется. Связь между содержанием COOH-групп в ПГК и временем, необходимым для гидролиза половины присутствующих COOH-групп (время полугидролиза), приведена в табл. 2.

Таблица 2

Связь между содержанием COOH-групп в ПГК и временем, необходимым для гидролиза половины COOH-групп (время полугидролиза) при гидролизе серной кислотой

Содержание COOH-групп (с), %	Время полугидро-		Содержание COOH-групп (с), %	Время полугидро-	
	найденное экспериментально	вычисленное по уравнению (2)		найденное экспериментально	вычисленное по уравнению (2)
0	—	—	10,30	10,82	56,0
1,85	—	—	13,70	13,42	32,0
4,06	—	—	16,20	16,49	26,0
7,50	7,50	109,0			

Из данных табл. 2 видно, что при содержании COOH ниже 7,5% соотношение линейное, а выше этой величины наблюдается экспоненциальное соотношение, и в координатах $\lg c - \lg t$ (t — время полугидролиза) это соотношение изображается прямой линией.

Эту линейную зависимость можно выразить уравнением:

$$\lg c = k \cdot \lg t + b. \quad (1)$$

Константы уравнения (1) можно определить графически, они равны:

$$k = -0,55, \quad b = 1,995.$$

Подставляя эти значения в уравнение (1), получаем:

$$c = 0,55 \cdot \lg t + 1,995, \quad c = 99 \cdot t^{-0,55}. \quad (2)$$

Сопоставление значений c , вычисленных по уравнению (2), с экспериментальными данными приведено в табл. 2.

Выводы

1. Скорость гидролиза целлюлозы и ее производных зависит в большой мере от реакционной способности субстрата. Реакционная способность полиглюкуроновой кислоты (ПГК), полученной окислением регенерированной целлюлозы двуокисью азота, охарактеризованная кислотным гидролизом, до содержания карбоксильных групп, равного 7,5%, практически не отличается от реакционной способности неокисленной целлюлозы.

В интервале 7,5—16,2% содержания COOH-групп реакционная способность ПГК, измеренная тем же способом, с глубиной окисления повышается.

2. Можно предполагать, что при гидролизе целлюлозы, реакционноспособные атомные группы находятся в аморфной части и на поверхности кристаллитов. На основе проведенного исследования можно предполагать, что при содержании COOH-групп до 7,5% внутренняя структура кристаллитов практически не изменяется, т. е. до образования 1/3 COOH-групп от возможных при полном окислении гидролиз происходит в основном в аморфной части и на поверхности кристаллитов. При содержании COOH-групп выше 10%, вследствие нарушений структуры, вызванных окислением, значительно повышается реакционная способность целлюлозы. Это проявляется в том, что при содержании COOH-групп выше 7,5% скорость гидролиза в кристаллитах экспоненциально повышается с повышением содержания карбоксильных групп ПГК.

Научно-исследовательский институт
текстильной промышленности
БНР

Поступила в редакцию
17 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Шарков, В. С. Муромцев, Г. Д. Парамонова, Ж. прикл. химии, 21, 1038, 1948.
2. Nikerson, Harble, Industr. and Engng Chem., 38, 299, 1946.
3. K. Schwabe, H. Friend, Faserforsch. und Textiltechn., 4, 91, 1953.
4. E. Dévay, Szemelvények a TKI közleményeiből, III, Müszaki Könyvkiadó, Budapest, 1955.

ACID HYDROLYSIS OF POLYGLYCURONIC ACID

I. Ruznak

Summary

It was studied the rate of hydrolysis of the samples of polyglucuronic acid with different content of carboxyl groups and as well as that of the initial regenerated cellulose. The rate of hydrolysis in the COOH-groups concentration range from 0 to 7,5% is practically constant. At concentration of COOH-groups higher than 7,5% the rate of polyglycuronic acid hydrolysis in sulfuric acid is increased therefore the intracrystalline reactivity is exponentially increased with COOH-groups content.