

# Über die heterogene Acetylierung der ebenen Cellulose

Von Toshikazu FUJIMURA

(Eingegangen am 9. Januar 1956)

## Einleitung

Um die Grundlage der chemischen Veredlung der Kunstseide und der Zellwolle aufzuklären, ist es interessant, die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen Acetylierung der Cellulose, den Reaktionsmechanismus und die Beziehung mit der inneren Struktur zu untersuchen. Darüber hat der Autor die verkürzten Formel auf der zyliderischen Form unter der Annahme des quasistationären Zustandes vorgestellt<sup>1)</sup>. Diesmal wird die Methode auf die unendliche Ebene angewandt und wird die Gültigkeit über mehreren aufeinandergestellten Schichten der Cellophane geprüft, die ungeachtet der inneren heterogenen Struktur im ganzen als einheitlich betrachtet werden kann. Der Haufen wurde mit dem Gemisch, das aus Benzol, Essigsäureanhydrid und Sulfoessigsäure besteht, von einer Seite ab durchgesetzt und die acetylierten Schichten wurden mittels der Anfärbung unterschieden. Dabei wurde der Einfluss der Zusammensetzung des Gemisches, des Verhältnisses des Gemisches zur Folien (nämlich des statischen Drucks), der Temperatur und der Weise der Vorbehandlung untersucht.

## Ableitung der theoretischen Gleichung

Wird der quasi-stationäre Zustand und die gleichen Hinüberwanderungsgeschwindigkeiten des Acetylierungsmittels an allen Orten angenommen, so ergibt die Differentialgleichung:

$$dm'/dt = dm/dt = dm''/dt = a(dX/dt) \quad (1)$$

Wenn die Reaktion der ersten Ordnung gilt, so ergibt man die Gleichung:

$$dm''/dt = k''(C'' - C'') \quad (2)$$

Für das Stoffüberwändern an der Oberfläche erhält man;

$$dm'/dt = k'(C^* - C') \quad (3)$$

Als Zusammenhang der innen Diffusion ergibt die Ficksche Gesetze:

$$dm/dt = D(dC/dx) \quad (4)$$

Hierbei:

$C^*, C', C, C'', C'''$ : Konzentration des Acetylierungsmittels im aussen Acetylierungsmittel, an der Oberfläche, in acetylierten Schicht, an der Reaktionsgrenze

unter Gleichgewicht.

$dm'/dt$ : Stoffübergangsgeschwindigkeit an der Oberfläche.

$dm/dt$ : Diffusionsgeschwindigkeit in der acetylierten Schicht.

$dm''/dt$ : Reaktionsgeschwindigkeit.

$X$ : Dicke der acetylierten Schicht.

$a$ : Die Gewicht des ein Längseinheit der Cellophane von einer Flächenraumeinheit acetylierenden Acetylierungsmittels.

$D$ : Diffusionskonstante.

$k'$ : Stoffübergangskonstante an der Oberfläche.

$k''$ : Reaktionskonstante.

Durch Einsetzen von (1) in (4) ergibt sich:  
 $Ddc = a(X/dt)dx$ .

Mit der Integration auf  $x$  von 0 bis  $X$  gewinnt man:

$$D(C' - C'') = aX(dX/dt). \quad (5)$$

Aus (1) und (2) folgt:

$$C'' = C''' + a(dX/dt)/k''. \quad (6)$$

Aus (1) und (3) erhält man:

$$C' = C^* - a(dX/dt)/k'. \quad (7)$$

Durch Elimination von  $C'$  und  $C''$  ergeben (5), (6) und (7):

$$D(C^* - C''' - a(dX/dt)/k' - a(dX/dt)/k'') = aX(dX/dt). \quad (8)$$

Für das Integral auf  $t$  von 0 bis  $t$  und auf  $X$  von 0 bis  $X$  folgt:

$$(C^* - C''')t = a(X^2/2D + X/k' + X/k''). \quad (9)$$

(a) Für den mit der Diffusion bestimmten Fall:

$$D \ll k', k''; X^2 = 2D(C^* - C''')t/a. \quad (10)$$

(b) Für den mit dem Oberflächewiederstand bestimmten Fall:

$$k' \ll D, k''; X = k'(C^* - C''')t/a. \quad (11)$$

(c) Für den mit der chemischen Reaktion bestimmten Fall:

$$k'' \ll D, k'; X = k''(C^* - C''')t/a. \quad (12)$$

## Material und Methode

Cellophane (0.02 mm dick, 2-3 mg/cm<sup>2</sup>) wurde in 2 cm × 23 cm geschnitten und in 10 Schichten gefaltet und diese 6-10 Haufen wurde aufeinandergelegt. Falls keine besondere Bemerkung, wurden diese Haufen zwei Tage lang in Wasser getaut, auf dem Verhältnis des Gewichts von 1:2.4 abgepresst, und dann in zwölffachen Teile Essigsäure zu Cellophane eingesetzt. Diese Vorbehandlung wurde zehnmal wiederholt. Dann wurde die Folien zwischen der Flanschen der in

1) T. Fujimura, Dieses Bulletin, 28, 248 (1955).

Abb. 1 gezeigten Apparat geklemmt und in den

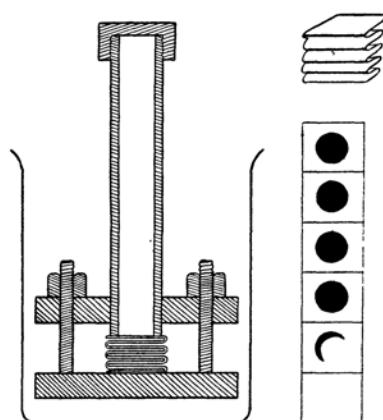
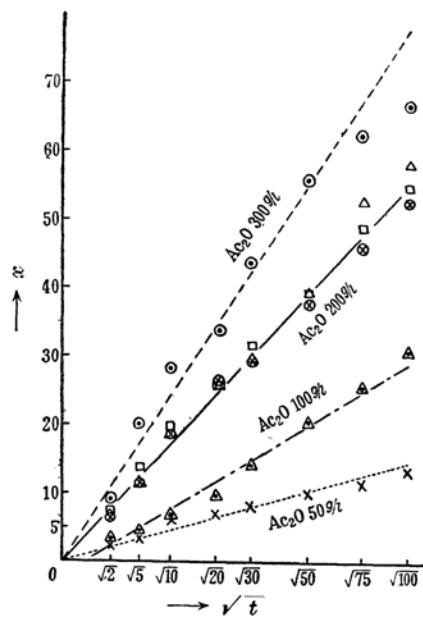


Abb. 1. Acetylierungsapparat.

Vorbehandlungsmittel enthaltenden Becherglas eingetaucht und der Gemisch, der zwei Stunden lang bei 75°C zwecks der Umwandlung der Schwefelsäure in die Sulfoessigsäure erwärmt geworden war, wurde in der oberen Röhre eingegossen.

Nach bestimmten Dauer wurde die Folien weggenommen, dann mit Alkohol und Wasser nacheinander gewaschen und mit dem Gemisch von Celliton-Farbstoff und Substantiv-Farbstoff anfärbt, um die Zahl der acetylierten Schichten zu erkennen. Die Fraktion einer Schicht wurde auf den Flächenraum des angefärbten Teils bezogen.



$\text{H}_2\text{SO}_4$  6.75 g/l     $\text{H}_2\text{SO}_4$  4.5 g/l  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.25 g/l

Abb. 2. Der Einfluss von der Zusammensetzung des Acetylierungsmittels.  
 $t$ : Zeit (Stunden),  
 $x$ : Anzahl der acetylierten Schichten.

## Ergebnisse und Diskussion

**Zusammensetzung des Acetylierungsmittels.** Wie aus Abb. 2 hervorgeht, ist die Zahl der acetylierten Schichten ungefähr in Verhältnis zur Quadratwurzel der Zeit, so dass die von der innen Diffusion abhängige Gleichung (10) gelten muss. Aber, nach der langen Reaktionszeit eintritt die Abweichung aus der Gleichung. Es kann davon herühren, dass die acetylierte Schicht allmählich quillt, dass der kleinere Durchmesser des acetylierten Teils in der tieferen Schichten mit der Annahme der Diffusion in einer Richtung im Widerspruch steht und dass der Verbrauch der Essigsäureanhydrid zufolge der Reaktion die Konzentration um 10% abnimmt.

Am ersten geraden Teil der Kurve wird die Regression-Analyse nach der Gleichung:

$$X = a + bt^{1/2} \quad (13)$$

ausgeführt und die Ergebnisse in der Tabelle I wiedergegeben.

TABELLE I  
 REGRESSION-ANALYSE  
 (EINFLUSS DER KONZENTRATION VON  
 ESSIGSÄUREANHYDRID)

Essigsäureanhydrid (g/l)	50	100	200	300
Konstant $b$	1.39	2.97	5.43	7.65
Konstant $a$	0.66	-2.13	1.01	1.28
Streuung der $a:S_a$	2.62	27.2	6.12	9.85
Streuung der Fehler: $S_f$	0.40	1.26	1.22	5.18
$F_o = S_a/S_f$	6.5	21.6	5.0	1.9

Hierbei:  $S_a = n(a - 0)^2$

$S_f = \sum(X - a - bt)^2/(n-2)$

$n$ : Anzahl der Punkte.

Abgesehen von der Konzentration 100 g/l, kann die Annahme nicht aufgegeben werden, dass die Konstant  $a$  als Null betrachtet wird. Daraus ergibt sich:

$$X = bt^{1/2} \quad (14)$$

Daher passt die gerade Linie durch die Anfangspunkt. Aus (10) und (14) folgt:

$$b^2 = 2D(C^* - C'')/\alpha \quad (15)$$

Wie aus Abb. 3 ersichtlich, ist die Beziehung zwischen  $b^2$  und  $C^*$  zwar in Hauptteil geradlinig, aber an der Bereich der niedrigen Konzentration gebogen. Es kann auf die Veränderung der Quellungszustandes beruhen.

Da die Konzentration der Sulfoessigsäure wenigen Einfluss ausübt, kann die Hinterwandergeschwindigkeit nicht von der Reaktion, auf die die Sulfoessigsäure katalytisch auswirkt, sondern von Diffusion bestimmt werden.

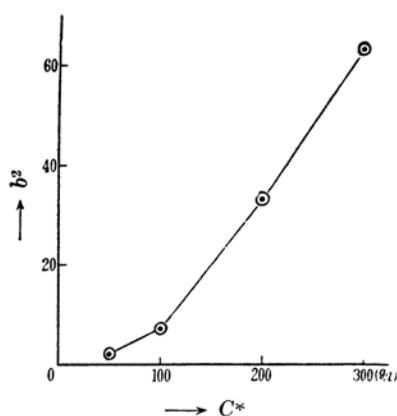


Abb. 3. Die Beziehung zwischen der Regression-Koeffizient ( $b$ ) und der Konzentration von Essigsäureanhydrid ( $C^*$ ).

**Volumenverhältnis.**—Das Verhältnis der Acetylierungsmittels zur Folien, d.h. die Höhe des Acetylierungsmittels in der Röhre, ist von kleiner Bedeutung auf der Zahl der acetylierten Schichten, wie in Abb. 4 gezeigt. Deshalb muss das hydrodynamischen Fließen zufolge des statischen Drucks keine Rolle spielen.

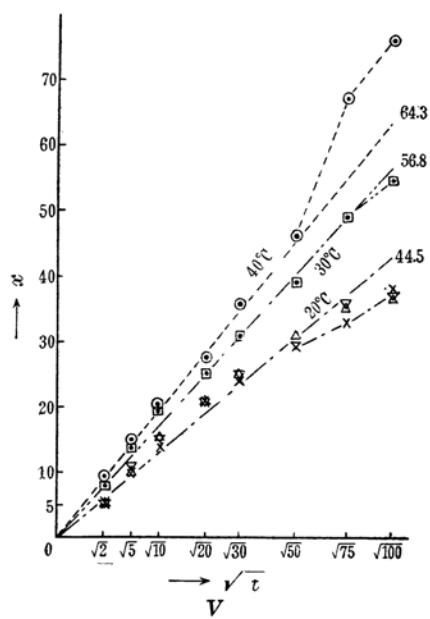


Abb. 4. Der Einfluss von Temperatur und von Volumen des Acetylierungsmittels ( $V$ ).  
 $t$ : Zeit (Stunden),  
 $x$ : Anzahl der acetylierten Schichten.

**Temperatur der Reaktion.**—Es ist in Abb. 4 dargestellt. Bei 20°C und 30°C, gilt ungefähr die geradlinige Beziehung von der Gleichung (10), bei 40°C nicht. Es kann davon herrühren, dass die Folien verdorben werden und die Diffusion gefördert wird.

Die gemäss der Gleichung (15) berechnete Diffusionskonstant nimmt bei höherer Temperatur zu, aber die Veränderung ist so klein dass die Vorgang nicht von der chemischen Reaktion sondern von der Diffusion entschieden werden mag.

**Vorbehandlungsweise.**—Der Einfluss der Vorbehandlung wurde in Abb. 5 verglichen. Je grösser die Quellung nach der Vorbe-

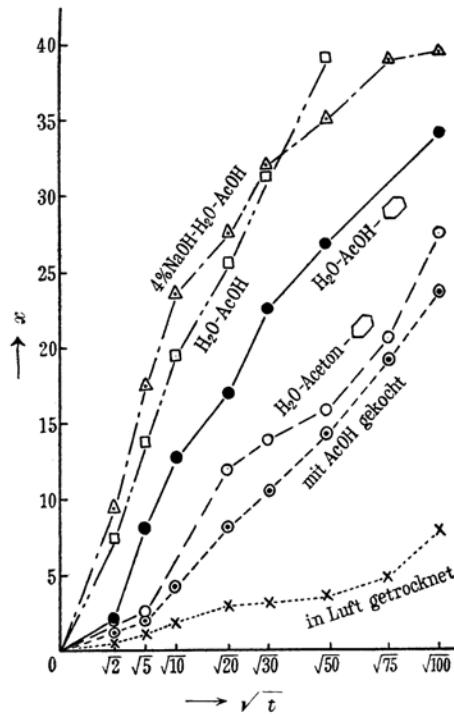


Abb. 5. Der Einfluss von Vorbehandlungsweise.

$t$ : Zeit (Stunden),  
 $x$ : Anzahl der acetylierten Schichten.

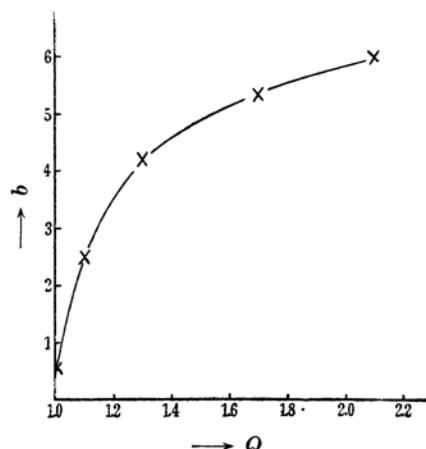


Abb. 6. Die Beziehung zwischen der Regression-Koeffizient ( $b$ ) und des Quellungsgrads ( $Q$ ).

handlung, desto schneller die Acetylierung, wie in Abb. 6 ersichtlich. Die Beziehung von der Gleichung (10) besteht nicht mehr bei der geringen Quellung, abgesehen vom nicht vorbehandelten Fall. Es kann darauf beruhen, dass der stationäre Zustand nicht in Anfang erreicht wird. Die mit der Alkali-Lauge vorbehandelten Folien ist so schwach, dass die Zahl zufolge Verderben nicht sicher gezählt wird.

### Zusammenfassung

Um den Mechanismus der heterogenen Acetylierung der Cellulose in eine Dimension aufzuklären, wurde mehreren aufeinandergesetzten Schichten der Cellophane von einer Seite mit Acetylierungsmittel aus Essigsäureanhydrid—Benzol—Sulfoessigsäure behandelt und der acetylierte Teil wurde mit Anfärbung unterschieden. Das Ergebnis wurde mit der Gleichung verglichen, die

unter der Annahme des quasi-stationären Zustand abgeleitet wird.

1. Die Beziehung zwischen der Anzahl der acetylierten Schichten und der Zeit entspricht ungefähr von Diffusion bestimmten Gleichung, nach welcher die Zahl in Verhältnis zum Quadratwurzel der Zeit ist.

2. Je höher die Konzentration der Essigsäureanhydrid, desto schneller das Hinüberwandern der acetylierten Grenze.

3. Da die Konzentration der Sulfoessigsäure oder der statische Druck wenigen Einfluss hat und die Abhängigkeit von der Temperatur nicht bedeutend ist, kann der von Diffusion bestimmte Mechanismus unterstützt werden.

4. Die die höhere Quellung ergebende Vorbehandlungsweise übt den grösseren Einfluss aus.

*Kokoku Reyon und Zellstoff G.m.b.H.,  
Yatsushiro-Fabrik, Yatsushiro-shi,  
Kumamoto-ken*