

ХИМИЯ

О. П. ГОЛОВА и И. И. НИКОЛАЕВА

УДЕЛЬНАЯ ВЯЗКОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(Представлено академиком В. Е. Тищенко 4 VII 1940)

По современным воззрениям физико-химические и физико-механические свойства продуктов химической переработки целлюлозы зависят от величины, в известных интервалах, молекулярного веса целлюлозы (1).

Поэтому определение с наибольшей точностью действительного молекулярного веса целлюлозы имеет большой теоретический интерес и практическое значение для изыскания рациональных и наиболее эффективных путей технического использования целлюлозы. Для определения молекулярного веса целлюлозы или, как теперь принято выражать, степени полимеризации DP, т. е. числа глюкозных остатков в молекуле целлюлозы, предложен ряд способов: вычисление из удельной вязкости (2) (Штаудингер), ультрацентрифугирование растворов целлюлозы (Штамм) (3), осмометрический и по методу конечных групп способ Гесса (4, 5).

Следует подчеркнуть, что при определении молекулярного веса по величине удельной вязкости и ультрацентрифугальным способом пользуются преимущественно раствором целлюлозы в реактиве Швейцера. Результаты определения молекулярного веса целлюлозы тремя первыми методами дают величины одного порядка. Результаты определения по методу «конечных групп» резко расходятся с результатами, получаемыми по первым трем методам.

В табл. 1 сведены последние литературные данные определения молекулярного веса целлюлозы методом удельной вязкости в реактиве Швейцера по Штаудингеру (1) и по методу «конечных групп»—К. Гесса (5).

Таблица 1
Определение молекулярного веса целлюлозы методом удельной вязкости

Название метода и автор	Препарат	Предварительная обработка	Молекулярный вес целлюлозы	Степень полимеризации DP
Удельная вязкость в реактиве Швейцера по Штаудингеру	Хлопок	Обработка щелочью	453 600	2 800
Метод конечных групп по К. Гессу	Хлопок	Обработка щелочью	1 296 000— 1 620 000	8 000—10 000

Эти данные показывают, что вопрос о величине молекулярного веса целлюлозы остается нерешенным до настоящего времени.

Определение молекулярного веса целлюлозы по величине удельной вязкости ее золь-растворов в реактиве Швейцера наиболее широко применяется у нас и за границей для характеристики различных целлюлозных препаратов, и на этих данных основаны важнейшие современные представления в химии целлюлозы. Распространенность метода определения молекулярного веса целлюлозы в растворе реактива Швейцера объясняется тем, что, во-первых, медно-аммиачный раствор является единственным растворителем для целлюлозы, и, во-вторых, по современным воззрениям, в процессе растворения целлюлозы в медно-аммиачном растворе в атмосфере азота не происходит ее деполимеризации.

Мы подвергли сомнению распространенное среди химиков мнение, что целлюлоза в медно-аммиачном растворе в атмосфере азота, отбираемого из бомбы, не подвергается деполимеризации.

В опубликованных ранее работах (6) было установлено влияние кислорода на величину вязкости целлюлозы в растворе реактива Швейцера. Поэтому проводят обычно растворение целлюлозы и определение удельной вязкости в атмосфере азота, который предварительно очищают от кислорода пропусканием через щелочной раствор пирогалловой кислоты, или, как рекомендует Штаудингер, пропусканием через раствор CrCl_2 (7).

Известно, что азот, отбираемый из бомбы, содержит от 0,3 до 2—3% кислорода. Но из работ Шленка (8), Каутского (9) следует, что полное удаление кислорода из азота не достигается даже при условии пропускания его над раскаленной медной «колбаской». Кроме того мы должны принимать во внимание воздух, а следовательно, и кислород, который содержится в самом медно-аммиачном растворе и в микроканалах волокон целлюлозы. Наконец, кислородные соединения меди медно-аммиачного раствора должны катализировать химические превращения целлюлозы под влиянием следов кислорода.

Поскольку на изучении растворов целлюлозы в реактиве Швейцера, как нами уже указывалось, основаны важные современные представления в химии целлюлозы, мы считали целесообразным прежде всего выяснить влияние следов кислорода в применяемом для опытов азоте на величину удельной вязкости целлюлозы в реактиве Швейцера с тем, чтобы установить пригодность этого распространенного способа для строго научного определения молекулярного веса целлюлозы и выяснить научную обоснованность некоторых современных представлений в химии целлюлозы.

В нашей работе мы выясняли влияние степени очистки применяемого при определении удельной вязкости азота от кислорода на величину удельной вязкости с последующим вычислением молекулярного веса по формуле Штаудингера

$$\eta_{sp} = K\eta C M.$$

Вместе с тем в процессе работы в целях устранения возможности проникновения следов воздуха в прибор во время растворения целлюлозы и определения удельной вязкости мы изменили принятую аппаратуру. Описание измененной нами техники метода будет сообщено отдельно.

Исходным материалом нам служила хлопковая целлюлоза с египетских семян второй и третьей селекции. Этот сорт хлопковых волокон обладает наивысшими химико-механическими качествами. Этот хлопок был нами очищен от сопутствующих веществ по методу Корея и Грея (10). Величину удельной вязкости этой целлюлозы в растворе Швейцера мы определяли в атмосфере азота, получаемого из бомбы различной степени очистки и в аппарате измененной конструкции.

Азот из бомбы подвергался очистке несколькими способами: 1) к азоту примешивался воздух; 2) азот очищался пропусканием через 2 склянки Дрекселя с щелочным раствором пирогалловой кислоты; 3) пропусканием через щелочной раствор пирогалловой кислоты с дополнительной очисткой над раскаленной медной колбаской; 4) то же, но с медной колбаской различной длины—до 28 см; 5) то же, но с заменой медной колбаски зернистой медью, имеющей более развитую поверхность с увеличением длины пути соприкосновения с медью до 50 см; 6) с целью полного исключения кислорода из азота, азот, очищенный по опыту № 5, дополнительно очищался в специальной аппаратуре по Шленку⁽¹¹⁾ металлоорганическими соединениями натрия.

Эти соединения, как известно, способны количественно поглощать кислород и в то же время служить индикатором на присутствие кислорода в азоте. В этих опытах были получены следующие результаты (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что величины удельной вязкости и, следовательно, молекулярного веса нативной хлопковой целлюлозы резко колеблются от 37 500 до 720 000 и снижаются от увеличения следов кислорода в азоте.

Степень полимеризации соответственно колеблется от 230 до 4 500 глюкозных остатков в цепи для одного и того же препарата.

Кроме нативной хлопковой целлюлозы нами исследовались целлюлозы после различной химической переработки. В частности, нами исследовались образцы вискозного шелка с различными физико-механическими свойствами из целлюлоз с различной вязкостью. Проведенные нами ранее⁽¹²⁾, как и другими авторами, определения молекулярного веса целлюлоз из готового шелка по принятой обычно методике практически не давали разницы в величине молекулярных весов. Определение этих же образцов при условии дополнительной очистки азота от кислорода дало разницу в величине молекулярного веса целлюлоз готового шелка, полученного из целлюлоз с различной исходной вязкостью. Это дает основание полагать, что определение молекулярного веса целлюлоз шелка, пленок и т. д. приводило, видимо, ранее к ошибочным данным. О результатах работы в этой области будет сообщено нами дополнительно.

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что все определения молекулярного веса целлюлозы в растворе реактива Швейцера по методу удельной вязкости, проведенные различными авторами, не отражают ее истинного молекулярного веса.

Абсолютные значения молекулярного веса целлюлозы в реактиве Швейцера, полученные ранее различными авторами, являются пониженными. Кроме того все полученные до настоящего времени данные о величине молекулярного веса по определению удельной вязкости растворов целлюлозы в медно-аммиачном растворе без указания степени очистки азота от кислорода и условий опыта являются случайными и несравнимыми.

Полученный нами молекулярный вес нативной хлопковой целлюлозы 720 000 DP=4 300, хотя и наивысший из полученных другими авторами, также не является предельным, поскольку нами не удалялся воздух, а следовательно, и кислород из самого медно-аммиачного раствора и микроканалов целлюлозы. Работа нами продолжается по изучению растворения и определения удельной вязкости при условии исключения кислорода

Т а б л и ц а 2

Способ очистки	Молекулярный вес	Степень полимеризации DP
№ 1	37 500	231
№ 2	304 000	1 878
№ 3	524 000	3 203
№ 4	530 000	3 209
№ 5	566 000	3 490
№ 6	720 000	4 259

воздуха из медно-аммиачного раствора, а также из микроканалов целлюлозного волокна.

Но из полученных уже нами экспериментальных данных следует, что теоретические представления о строении целлюлозы и ее изменениях в процессе химической переработки, основанные на определении молекулярного веса целлюлозы в медно-аммиачном растворе, должны быть пересмотрены.

Выражаем благодарность члену-корреспонденту Академии Наук СССР А. Н. Несмеянову и Н. Н. Шорыгиной за ценные советы.

Лаборатория целлюлозы и лигнина
Института органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
29 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Staudinger u. A. Sohn, Journ. f. pr. Chem., **13155**, Н. 8—9, стр. 205 (1940).
² Г. Штаудингер, Высокомолек. орган. соединения, стр. 54 (1935). ³ Stamm, Journ. Am. Chem. Soc., **52**, 3047 (1930). ⁴ W. Hawirth u. Mechemer, Journ. Chem. Soc., **2270** (1932). ⁵ K. Hess, Ber., **73**, 505 (1940) и Ber., **70**, 710 (1937).
⁶ Staudinger u. Bitzenthaller, Ber., **68**, 1225 (1935); Joyner, Journ. Chem. Soc., **121—122**, 1511 (1922); Smoll, Ind. Eng. Chem., **17**, 515 (1925). ⁷ Staudinger u. Bitzenthaller, Ber., **68**, 1225 (1935). ⁸ Schlenk—J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, 957—978 (1924). ⁹ H. Kautsky u. Thiele, ZS. f. anorg. u. allg. Chem., **152**, 342—346. ¹⁰ Corey, Gray, Ind. a. Eng. Chem., **16**, 853, 1130 (1924). ¹¹ Schlenk, loc. cit. ¹² О. П. Голова и Гурина, Тр. НИИВ'а (1937).