

О. П. ГОЛОВА

О ПРЕВРАЩЕНИЯХ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В МЕДНО-АММИАЧНОМ РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 VII 1944)

На основании однозначности результатов определения молекулярного веса целлюлозы всеми принятыми физико-химическими методами, в настоящее время считают, что целлюлоза представляет собой линейную молекулу в 2500—3000 глюкозных остатков. До последнего времени не решены вопросы о верхней границе степени полимеризации, о способе связи отдельных цепей, о механизме присоединения неглюкозных структурных элементов и о строении концов цепей.

Применив наиболее совершенные методы очистки азота при определении удельной вязкости медно-аммиачных растворов целлюлозы, нам удалось установить степень полимеризации хлопковой целлюлозы равной 4750 глюкозных остатков, т. е. молекулярный вес, равный 720 000 — наивысший из определенных ранее этим способом (1).

Такой же порядок цифр для молекулярного веса целлюлозы был получен нами в последующей работе в случае замены инертной среды наивысшей очистки азота гелием.

Подсчет показал, что очистка азота от кислорода до 0,0001% примерно равнозначна применению вакуума, равного 10^{-4} . Применением же одновременно очищенного азота и вакуума порядка 10^{-6} — 10^{-7} нам удалось довести содержание молекул кислорода в 100 мл реакционного пространства до $3,57 \cdot 10^5$. Удалив также воздух из медно-аммиачного раствора и из гистологических каналов волокна целлюлозы в специально сконструированном аппарате, мы проводили исследования медно-аммиачных растворов целлюлозы. Для хлопковой целлюлозы, очищенной как и ранее (1) по методу Корея и Грея (2), нами была определена степень полимеризации, равная 9500—10 000 глюкозных остатков в цепи, или молекулярный вес, равный 1 620 000. Принимая во внимание установленную нами деструкцию целлюлозы при очистке от пектиновых веществ, восков и жиров, нужно полагать, что истинная величина молекулярного веса нативной целлюлозы должна быть выше найденной. Это вытекает также из того, что в медно-аммиачном растворе, как нами экспериментально установлено при введении в реакционную среду $3,57 \cdot 10^{14}$ молекул кислорода, происходит быстрое изменение удельной вязкости, что приводит к степени полимеризации, равной 2500—3000 глюкозных остатков. При введении в медно-аммиачный раствор до $0,6 \cdot 10^{20}$ молекул кислорода степень полимеризации падает до 50—60 глюкозных остатков в цепи.

Выделенная из медно-аммиачного раствора окисленная целлюлоза со степенью полимеризации в 50—60 глюкозных остатков при определении длины цепи методом окисления конечных альдегидных групп

(метод иодного числа Бергмана и Махемера³⁾) и по определению выхода глюкуроновой кислоты для того же продукта окисления по данным Иванова и Каверзневой также соответствует степени полимеризации 50—60 глюкозных остатков.

Полученные нами данные о молекулярном весе целлюлозы позволяют теоретикам составить новые представления о границах полимеризационно-конденсационных процессов, протекающих в природе, а практикам указывают теоретические возможности наиболее рационального использования свойств нативной целлюлозы.

Применимость определения степени полимеризации целлюлозы из свойств растворов ее производных выходит за рамки данной статьи.

Методы определения молекулярного веса целлюлозы, основанные на получении ее производных, могут быть применены только в случае справедливости теории о полимер-аналогах.

Поступило
13 VII 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. П. Голова и Николаева, ДАН, XXIX, № 8—9 (1940). ² A. V. Corey and H. L. V. Gray, Ind. a. Eng. Chem., 16, 853, 1130 (1924). ³ M. Bergman u. H. Macheimer, Ber., 63, 316, 2304 (1930).