

О. П. ГОЛОВА, В. И. ИВАНОВ и И. И. НИКОЛАЕВА

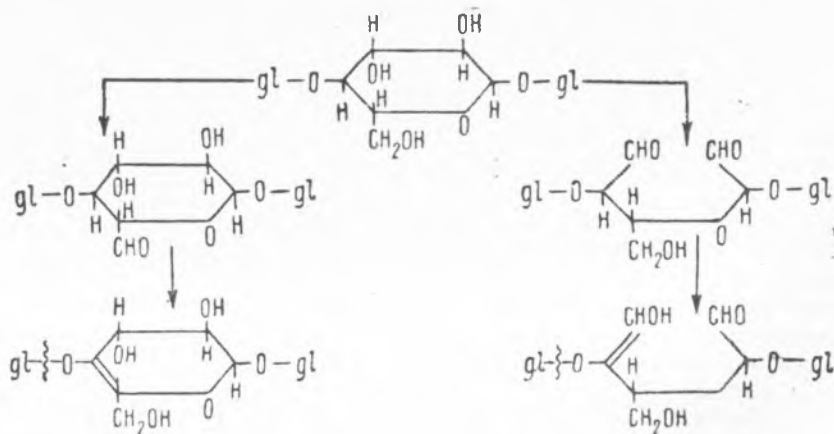
ТОРМОЖЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСПАДА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 20 III 1947)

Макромолекулы неустойчивы, особенно в растворе, а при воздействии на них реагентов, даже в мягких условиях, они распадаются на молекулы меньшей величины. Выяснение происходящих при этом процессов представляет интерес не только для естествознания, но и для всех областей народного хозяйства, связанных с переработкой больших молекул.

Марк, Штаудингер и др. считали, что именно величина макромолекулы является причиной ее лабильности, и даже делали расчеты о возможной допустимой величине цепной молекулы целлюлозы. Но в каких условиях в природе возникает такая большая молекула, имеющая 10 000 и больше глюкозных остатков в цепи главных валентностей (1-3)?

Известно, что распад макромолекулы целлюлозы в кислой среде идет по глюкозидо-глюкозным связям. Но распад имеет место и в щелочной среде, в которой глюкозидо-глюкозная связь устойчива. О химизме и механизме протекающих процессов, вызывающих падение и замедление падения вязкости, имеется ряд предположений. Данилов (8) исследовал окислительно-восстановительные процессы в технических медно-аммиачных растворах и пришел к выводу, что введение органических и минеральных добавок (сульфит, гипосульфит) в медно-аммиачный раствор целлюлозы способствует повышению устойчивости тетраминового комплекса целлюлозы, задержке окисления аммиака и целлюлозы. Штаудингером (4), Хейзером (5), а также Вебером и Хуземаном (6) были предложены схемы возможного распада целлюлозной молекулы в щелочной среде. Экспериментальная проверка этих схем Ивановым и Каверзневой (7), однако, не дала данных, подтверждающих эти схемы. Ими была предложена новая схема механизма окислительного распада целлюлозы в щелочной среде:



* Доложено на 4-й конференции по высокомолекулярным соединениям в Москве в 1946 г.

Но в этом случае целлюлоза может полностью распадаться до мономеров и продуктов их превращений, если этот процесс доминирует на всем протяжении распада.

Мы изучали превращения растворенной в медно-аммиачном растворе целлюлозы под влиянием окисления молекулярным кислородом и установили, что она быстро распадается до $DP=100-120^*$. Затем распад замедляется, что видно из рис. 1.

В точке явного замедления изменения степени полимеризации (определение по вязкости) окисление прекращалось. Из раствора удалялся аммиак под вакуумом при продувании очищенного аргона. Из оставшегося медно-аммиачного комплекса изолировалась экстракцией водой фракция продуктов распада целлюлозы. Нерастворившаяся в воде целлюлоза вновь растворялась в свежеприготовленном медно-аммиачном растворе и подвергалась окислению кислородом воздуха; при этом, как и в первом случае, наблюдалось падение вязкости, которое с течением времени явно замедлялось. Такое ступенчатое окисление повторялось до перехода в растворимое состояние до 80% целлюлозы. Для изучения изменения степени полимеризации нами применялись золь-растворы, а для накопления продуктов распада — 2% медно-аммиачные растворы целлюлозы. Данные, полученные в результате ступенчатого окисления, сведены в таблице 1.

Таблица 1**

Продукт	Процент воднорастворимой фракции от исходной целлюлозы	Процент нерастворимой фракции от исходной целлюлозы	Степень полимеризации DP
Хлопок, обработанный по Корею и Грею	—	—	9 000—10 000
Продукт 1-й степени окисления	8—10	90—92	120
Продукт 2-й степени окисления	40—45	55—60	95—100
Продукт 3-й степени окисления	80—84	20—16	75—80

** Цифры средние из 8—10 опытов.

Из таблицы видно, что степень полимеризации резко падает (с 10 000 до 120) после первой степени окисления, но в последующих степенях окисления степень полимеризации фракции целлюлозы, не растворимой в воде, изменяется незначительно (120, 100, 80). Выделенные нами воднорастворимые продукты деструкции целлюлозы обладают восстановительной способностью — дают положительную реакцию на альдегиды. Можно было предположить, что: 1) продукты распада целлюлозы, имеющие альдегидную функцию, вызывают смещение реакции в сторону окисления этих альдегидных групп; 2) низкомолекулярные полисахариды подвергаются в первую очередь дальнейшему распаду; 3) окисление гидроксильной группы у шестого углеродного атома, которое является причиной распада макромолекулы целлюлозы, подавляется. Для проверки этого предположения мы вводили в среду реакции продукты, содержащие альдегидные группы.

Как видно из кривой рис. 1 и табл. 1, резко выраженное замедление падения вязкости начинается, когда 8—10% целлюлозы переходит в воднорастворимое состояние. Приняв, что 8—10% воднорастворенной части целлюлозы распались до мономеров, т. е. до глюкозных остатков, мы подсчитали, что в наших условиях это соответствует $\sim 4 \cdot 10^{19}$ молекул. Руководствуясь этим, мы вводили в медно-аммиачный раствор глюкозу и целлобиозу в различных количествах. Эффект тормо-

* DP — степень полимеризации, т. е. число глюкозных остатков в цепи главных валентностей молекулы целлюлозы.

жения становится явным при молекулярном отношении глюкозы к целлюлозе, равном ~ 5000 , и целлобиозы к целлюлозе, равном ~ 2500 . Полученные результаты представлены на рис. 2.

Для выяснения химизма явлений, протекающих в процессе торможения распада макромолекулы, мы вводили в медно-аммиачный раствор бензальдегид и наблюдали, что резкое замедление падения вязкости во времени, аналогичное случаю введения в медно-аммиачный раствор глюкозы и целлобиозы, имеет место, когда в раствор введено $\sim 10^4$ молекул бензальдегида на каждую молекулу целлюлозы, что видно из кривых рис. 2. В точке, где начиналось явное падение вязкости, окисление прерывалось. Из раствора была выделена и иденти-

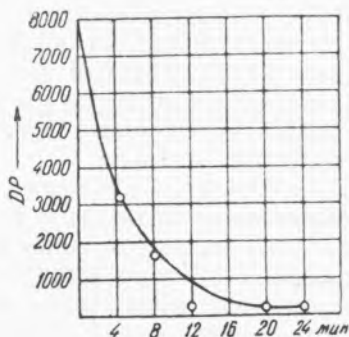


Рис. 1

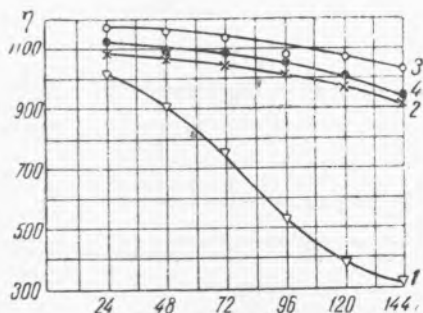


Рис. 2. 1 — целлюлоза, 2 — целлюлоза + глюкоза, 3 — целлюлоза + целлобиоза, 4 — целлюлоза + бензальдегид

фицирована бензойная кислота. Из этого факта вытекает, что разрыву цепей главных валентностей макромолекулы целлюлозы предшествует окислительный процесс, и предотвращение или затруднение его протекания замедляет или приостанавливает деполимеризацию целлюлозы.

Мы вводили в медно-аммиачный раствор воднорастворимые продукты распада целлюлозы, выделенные, как было описано выше. Выделенные вещества, хотя и не содержали всего комплекса продуктов распада целлюлозы, так как отсутствовали летучие продукты распада целлюлозы, однако вызывали некоторое торможение распада макромолекулы целлюлозы.

Явления торможения химических реакций не имеют однозначного объяснения⁽⁹⁾. Повидимому, вскрытое нами явление автоторможения окислительного распада целлюлозы представляет новую область исследований.

Но каким образом в природе синтезируется такая лабильная макромолекула и как она сохраняется в растительных тканях? Можно обоснованно предполагать, что спутник целлюлозы — лигнин — образуется из каких-то легко изменяющихся, в частности, легко окисляющихся веществ, например, кониферина, кониферилового спирта⁽¹⁰⁻¹⁴⁾. И кониферин и конифероловый спирт мы вводили в медно-аммиачный раствор. При этом оказалось, что оба вещества вызывают торможение распада макромолекулы целлюлозы (рис. 3).

Можно предположить, что образование целлюлозы и лигнина являются сопряженными реакциями. В наших прошлых работах мы наблюдали явление замедления окислительной деполимеризации целлюлозы, содержащей повышенное количество лигнина⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.

Полученные нами экспериментальные материалы позволяют сделать следующие выводы.

1. Распад макромолекулы целлюлозы представляется двумя процессами: первый процесс ведет к образованию слабых мест в цепи макромолекулы и разрывам по этим местам; второй процесс связан с накоплением низкомолекулярных продуктов распада целлюлозы, которые вызывают смещение реакции в сторону окисления этих низкомолекулярных продуктов.

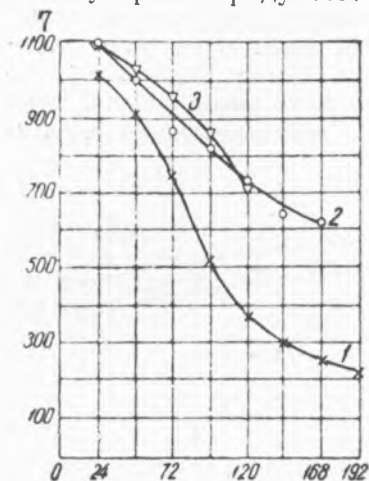


Рис. 3. 1 — целлюлоза, 2 — целлюлоза + кониферин, 3 — целлюлоза + кониферилловый спирт

2. Вскрытые одновременно протекающие процессы при окислительном распаде являются причиной изменения степени гетерогенности препаратов целлюлозы.

3. Неустойчивость макромолекулы целлюлозы является следствием химических реакций ее функциональных групп. Устойчивость макромолекулы повышается введением в среду реакции ингибиторов; образующиеся в процессе распада целлюлозы низкомолекулярные продукты играют роль ингибиторов.

4. Высказывается предположение, что в природе образование целлюлозы и образование лигнина являются сопряженными реакциями, в которых защитными средствами в процессе образования целлюлозы из мономеров могут явиться неустойчивые, образующие лигнин вещества и простейшие углеводы. Уже сформировавшаяся молекула древесной целлюлозы защищается лигнином.

Поступило
20 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. П. Голова и И. И. Николаева, ДАН, **29**, № 8—9 (1940). ² О. П. Голова и В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3 (1945). ³ N. Gralen, Sedimentation and Diffusion Measurements on Cellulose and Cellulose Derivatives, 1944, ⁴ H. Staudinger, Ber., **72**, 1709 (1939). ⁵ E. Heuser, The Chemistry of Cellulose, 1944, p. 475. ⁶ O. H. Weber u. Huseman, J. prakt. Chem., **161**, 20 (1942). ⁷ В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, ДАН, **48**, № 6 (1945). ⁸ С. Н. Данилов и Е. Чилина, ЖПХ, **2**, 1522 (1938); **13**, **11**, 1667 (1940). ⁹ К. Бейли, Торможение химических реакций, 1940. ¹⁰ P. Klason, Ber., **58**, 375, 1761 (1926). ¹¹ H. Hess, Die Chemie der Zellulose, 1934, S. 133. ¹² H. Hibbert, Paper Trade J., **113**, 433 (1941). ¹³ T. S. Harting u. Kübel, Z. f. Chem., **399** (1866); **97**, 243 (1865). ¹⁴ F. Tiemann u. W. Naarmann, Ber., **7**, 606 (1874); **8**, 512 (1875). ¹⁵ О. П. Голова Журн. искусств. волокна, № 4 (1932). ¹⁶ О. П. Голова, Н. К. Кожевникова и М. Д. Мусатова, Тр. НИИВ (1937). ¹⁷ О. П. Голова, Бум. промышленность № 5—6 (1950).