

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ МАКРОМОЛЕКУЛ
В РАЗЛИЧНЫХ ПРЕПАРАТАХ ПРИРОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗ

В. И. Шарков, В. П. Леванова

В предыдущей работе [1] нами было показано, что наблюдение за изменением истинного удельного веса различных препаратов хлопковой целлюлозы в процессе их гидролиза и этанолиза позволило обнаружить ряд особенностей в их надмолекулярной структуре. Например, с помощью этого метода можно было наблюдать уплотнение природной хлопковой целлюлозы в начальной стадии гидролиза, уплотнение в присутствии воды целлюлозы, подвергнутой сухому размолу, образование предельной плотности упаковки макромолекул в процессе этанолиза и гидролиза различных препаратов целлюлозы и т. д.

В настоящей работе приводятся результаты применения этого метода для сравнительной оценки плотности упаковки макромолекул в различных препаратах природных целлюлоз: древесной, бактериальной и выделенной из лубяных волокон различных растений.

Исследовались следующие образцы природных целлюлоз: 1) древесная в виде двух образцов — мягкой небеленой еловой сульфитной целлюлозы и беленой — после горячего облагораживания разбавленным едким натром (вискозная целлюлоза); 2) бактериальная целлюлоза была получена в виде пленки, выращенной на пивном сусле бактерии *Acetobacter xylinum*; для очистки от примесей ее подвергали однократной обработке смесью этанола и азотной кислоты по методу Кюршиера [2]. Аналогичную обработку проводили с лубяными волокнами рами, джута, льна и конопли.

Удельный вес образцов целлюлозы определяли по методике, описанной нами ранее [1]; кроме того, измеряли реакционную способность образцов целлюлозы путем этанолиза их при 100° 10%-ным раствором серной кислоты в абсолютном этаноле в течение 3 час. с последующей отмыткой остатка водой до нейтральной реакции. В табл. 1 приведены

Таблица 1
Удельные веса образцов исходных целлюлоз

Характеристика образца целлюлозы	Растворимость целлюлозы при этанолизе, %	Уд. вес образца целлюлозы
Небеленая еловая сульфитная целлюлоза	16,0	1,540
Беленая еловая сульфитная целлюлоза	19,2	1,535
Бактериальная целлюлоза	9,6	1,541
Целлюлоза рами	10,5	1,545
» джута	12,5	1,532
» льна	12,0	1,541
» конопли	14,2	1,541
Хлопковая целлюлоза	7,0	1,545

полученные разультаты и для сравнения соответствующие значения для хлопковой беленой целлюлозы.

Сравнение полученных данных показывает, что плотность исследованных природных целлюлоз колеблется от 1,532 у целлюлозы джута до 1,545 у рами и хлопковой целлюлозы. Остальные, включая древесную, располагаются в промежутке между ними.

Реакционная способность исследованных целлюлоз также различна и колеблется в пределах от 7,0% у хлопковой до 19,2% у беленой еловой целлюлозы.

Результаты этанолиза и гидролиза этих целлюлоз приведены в табл. 2 и 3. Некоторые из этих данных представлены также на рис. 1 и 2. Этанолиз приводили 10%-ным раствором H_2SO_4 в абсолютном этаноле с последующей отмыкой водой. Гидролиз — также 10%-ным водным раствором H_2SO_4 .

Таблица 2
Результаты этанолиза различных природных целлюлоз

Характеристика препарата целлюлозы	Время обработки, час.	Перешло в раствор целлюлозы, %	Уд. вес остатка целлюлозы	Характеристика препарата целлюлозы	Время обработки, час.	Перешло в раствор целлюлозы, %	Уд. вес остатка целлюлозы
Небеленая еловая сульфитная целлюлоза	0,0	0,0	1,540	Целлюлоза рами	3,0	10,5	1,544
	0,1	4,7	1,541		10,0	20,7	1,543
	1,0	12,9	1,545		30,0	38,2	1,532
	3,0	16,0	1,545				
	10,0	26,2	1,535				
	20,0	36,2	1,534				
Беленая еловая сульфитная целлюлоза	0,0	0,0	1,535	Целлюлоза джута	0,0	0,0	1,532
	0,1	6,7	1,539		0,1	4,8	1,538
	3,0	19,2	1,537		1,0	9,8	1,539
	8,0	27,5	1,534		3,0	12,5	1,538
	20,0	42,8	1,531		10,0	23,6	1,535
	30,0	49,6	1,528		15,0	33,5	1,534
Бактериальная целлюлоза	0,0	0,0	1,541		20,0	36,0	1,533
	3,0	9,6	1,561	Целлюлоза льна	0,0	0,0	1,541
	10,0	17,7	1,561		0,1	3,2	1,544
	20,0	21,0	1,558		1,0	8,0	1,544
	30,0	25,0	1,558		3,0	12,0	1,542
					6,5	16,2	1,541
Целлюлоза рами	0,0	0,0	1,545		30,0	37,9	1,527
	0,1	2,4	1,544	Целлюлоза конопли	0,0	0,0	1,541
	1,0	5,9	1,544		0,1	3,6	1,545
					3,0	14,2	1,543

Полученные данные показывают, что различные природные целлюлозы по-разному ведут себя при этанолизе и гидролизе. На рис. 1 видно изменение плотности хлопковой, бактериальной, еловой целлюлозы и рами в процессе этанолиза. Начальный удельный вес этих целлюлоз различается незначительно (1,540—1,545). При легком этанолизе плотность хлопковой целлюлозы (кривая 0) быстро увеличивается, достигая предельного значения 1,563, и дальше не меняется с глубиной растворения. Целлюлоза рами (кривая 3) в тех же условиях ведет себя иначе. Начальная стадия уплотнения, характерная для хлопковой целлюлозы, здесь не наблюдается. При углублении этанолиза целлюлозы рами плотность остатка ее, вначале не меняющаяся, начинает быстро уменьшаться, достигая к 40% растворившегося вещества почти 1,530. Здесь мы видим существенное отличие от хлопковой целлюлозы, которая при дальнейшем растворении сохраняет постоянной достигнутую плотность.

В отличие от хлопковой и рами целлюлозы, плотность небеленой еловой целлюлозы (кривая 1) изменяется специфически. Как видно на рис. 1, вначале идет уплотнение еловой целлюлозы до глубины растворения ее в 15%, затем, перейдя максимум, кривая плотности начинает

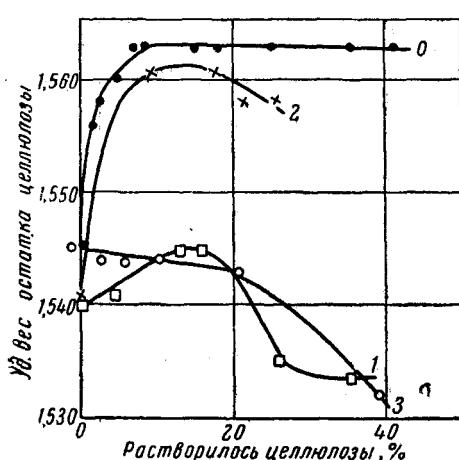


Рис. 1

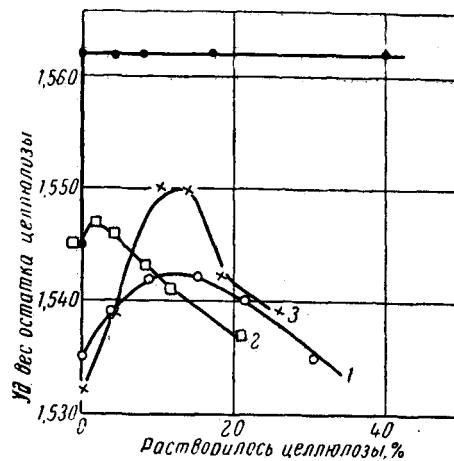


Рис. 2

Рис. 1. Изменение плотности целлюлозы при ее этанолизе:
0 — хлопковая целлюлоза, 1 — небеленая еловая сульфитная, 2 — бактериальная, 3 — рами

Рис. 2. Изменение плотности целлюлозы при ее гидролизе:

0 — хлопковая целлюлоза, 1 — беленая еловая сульфитная, 2 — рами, 3 — джута

быстро падать, так же как у целлюлозы рами. Данные табл. 1 показывают, что целлюлоза джута, льна и конопли при этанолизе ведет себя аналогично еловой целлюлозе.

Беленая и небеленая сульфитные еловые целлюлозы при этанолизе различаются незначительно. Бактериальная целлюлоза в начале этанолиза (кривая 2) ведет себя аналогично хлопковой, т. е. быстро уплотняется до 1,561, но в дальнейшем наблюдается постепенное снижение плотности, как у остальных исследованных целлюлоз.

Таким образом, исследованные природные целлюлозы по их поведению при этанолизе можно условно разделить на три группы.

I. Целлюлозы, уплотняющиеся до предельного значения удельного веса (хлопковая).

II. Целлюлозы, удельный вес которых по мере растворения уменьшается (рами).

III. Целлюлозы, удельный вес которых по мере растворения вначале увеличивается, а затем, перейдя через максимум, начинает снижаться (льна, конопли, джута, еловой древесины, бактериальная).

Аналогичное явление наблюдаем и при гидролизе исследованных целлюлоз (табл. 2 и рис. 2). Как известно, хлопковая целлюлоза (кривая 0) в этих условиях быстро уплотняется до предельного значения 1,562 и дальше ее удельный вес практически не меняется.

Целлюлоза рами (кривая 2) в таких же условиях вначале незначительно уплотняется, а затем по мере растворения целлюлозы плотность остатка непрерывно снижается.

Древесная целлюлоза (кривая 1), джута (кривая 3), льна и конопли образуют типичные кривые с максимумом, т. е. плотность их вначале увеличивается, а затем быстро снижается.

Интересно, что константа скорости гидролиза трудногидролизуемой части хлопковой и древесной целлюлозы остается постоянной до практи-

Таблица 3

Результаты гидролиза различных природных целлюлоз

Характеристика препарата целлюлозы	Время обработки, часы	Перешло в раствор целлюлозы, %	Уд. вес остатка целлюлозы	Характеристика препарата целлюлозы	Время обработки, часы	Перешло в раствор целлюлозы, %	Уд. вес остатка целлюлозы
Беленая еловая сульфитная целлюлоза	0,0	0,0	1,535	Целлюлоза джута	10,0	14,3	1,550
	0,1	3,9	1,539		20,0	18,4	1,542
	3,0	8,9	1,542		50,0	25,7	1,539
	9,0	15,5	1,542	Целлюлоза льна	0,0	0,0	1,541
	22,0	21,5	1,540		0,1	1,8	1,547
	52,5	30,5	1,535		3,0	7,2	1,547
Целлюлоза рами	0,0	0,0	1,545		10,0	12,5	1,545
	0,1	1,3	1,547		30,0	18,3	1,542
	3,0	4,6	1,546		50,0	22,6	1,540
	10,0	8,4	1,543	Целлюлоза конопли	0,0	0,0	1,541
	20,0	12,0	1,541		0,1	2,5	1,540
	50,0	21,3	1,537		3,0	8,2	1,546
Целлюлоза джута	0,0	0,0	1,532		10,0	14,8	1,544
	0,1	4,4	1,539		30,0	22,5	1,539
	3,0	10,6	1,550		50,0	26,9	1,537

чески полного растворения их, в то время как плотность остатков у хлопковой целлюлозы все время остается постоянной, а у древесной проходит через максимум. Как известно, константа скорости гидролиза хлопковой целлюлозы в 2—3 раза меньше, чем у древесной. Это различие можно объяснить тем, что плотность остатков хлопковой целлюлозы значительно больше, чем у древесной. Однако непрерывное изменение плотности остатков у древесной целлюлозы, не влияющее на константу скорости гидролиза ее, указывает на отсутствие строгой зависимости между плотностью и скоростью гидролиза этих целлюлоз.

Беленую еловую сульфитную целлюлозу по аналогии с исследованной ранее хлопковой подвергали мерсеризации 20%-ным раствором

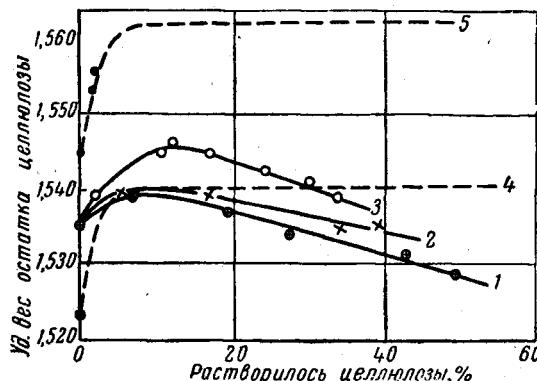


Рис. 3. Изменение плотности природной и мерсеризованной целлюлозы в условиях этанолиза и гидролиза:

1 — этанолиз беленой еловой сульфитной целлюлозы, 2 — этанолиз мерсеризованной еловой целлюлозы, 3 — гидролиз еловой целлюлозы, 4 — этанолиз мерсеризованной хлопковой целлюлозы, 5 — этанолиз природной хлопковой целлюлозы

едкого натра. После отмычки водой и сушки до постоянного веса при 105° мерсеризованную сульфитную целлюлозу подвергали этанолизу и гидролизу по описанной ранее методике. Полученные при этом результаты представлены соответствующими кривыми на рис. 3. Для сравнения на этом же рисунке показано поведение природной (кривая 5) и мерсеризованной хлопковой целлюлозы (кривая 4) во время этанолиза.

Кривая 1 на рис. 3 отражает изменение плотности беленой сульфитной целлюлозы в процессе этанолиза. Кривая 2 соответствует по-

ведению мерсеризованной беленой сульфитной целлюлозы при этанолизе, а кривая 3 — при гидролизе ее.

Измерения показали, что начальный удельный вес беленой сульфитной целлюлозы, равный 1,535, после мерсеризации остается без изменения (1,535). Это свойство древесной целлюлозы отличает ее от хлопковой, удельный вес которой, равный 1,545, после мерсеризации падает до 1,523.

Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 3 показывает, что древесная целлюлоза до и после мерсеризации в условиях этанолиза ведет себя практически одинаково, образуя кривую плотности, проходящую через максимум.

Аналогичное явление имеет место и при гидролизе мерсеризованной древесной целлюлозы. Таким образом, древесная целлюлоза до и после мерсеризации в условиях этанолиза и гидролиза изменяет свою плотность по кривым, проходящим через максимум. Это свойство резко отличает ее от хлопковой целлюлозы, не проявляющей тенденции к снижению плотности по мере растворения ее при этанолизе и гидролизе.

Ввиду большой разницы в поведении при мерсеризации хлопковой и древесной целлюлозы были поставлены опыты с целлюлозой рами. Полученные при этом данные приведены на рис. 4, где кривая 1 отвечает плотности остатков исходной целлюлозы при этанолизе, а кривая 2 — плотности мерсеризованной целлюлозы рами в тех же условиях обработки.

Как видно, обе кривые имеют начальный горизонтальный участок и затем быстро снижаются; следовательно, целлюлоза рами и после мерсеризации сохраняет свойства нативной целлюлозы, отличные от древесной и хлопковой.



Рис. 4

Рис. 4. Изменение плотности целлюлозы рами при этанолизе:
1 — природная целлюлоза, 2 — мерсеризованная

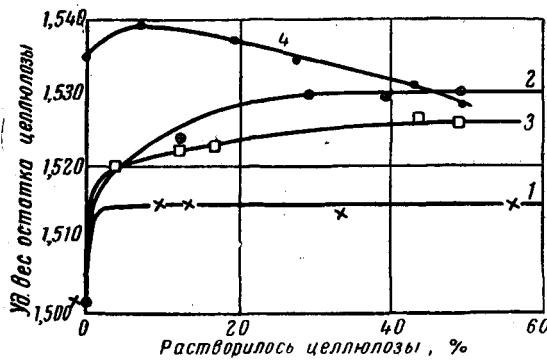


Рис. 5

Рис. 5. Результаты этанолиза и гидролиза размолотой беленой еловой целлюлозы:
1 — этанолиз размолотой целлюлозы, 2 — гидролиз ее, 3 — этанолиз размолотой целлюлозы, уплотненной водой, 4 — этанолиз исходной целлюлозы

В табл. 4 и на рис. 5 приведены данные об этанолизе и гидролизе беленой древесной целлюлозы, подвергнутой сухому размолу на мельнице НИИГС в течение 60 мин. Рентгенограмма этого препарата, так же как и у хлопковой целлюлозы, имела только одно широкое аморфное кольцо. Начальный удельный вес ее оказался равным 1,502.

При этанолизе такой целлюлозы с последующей промывкой остатков водой были получены данные, представленные кривой 1 на рис. 5. Из табл. 4 и рис. 5 видно, что размолотая древесная целлюлоза ведет себя почти так же, как размолотая хлопковая, т. е. вначале наблюдается скачок плотности до предельного значения и дальше удельный вес остатка до растворения 83,5% веса целлюлозы остается постоянным. Характерного для древесной целлюлозы (кривая 4) максимума на этой кривой нет.

Таблица 4

Этанолиз и гидролиз размолотой древесной целлюлозы

Метод обработки	Время обработки, часы	Перешло в раствор целлюлозы, %	Уд. вес остатка целлюлозы
Размолотая беленая сульфитная еловая целлюлоза			
Гидролиз 10%-ной H_2SO_4	0,0	0,0	1,502
	0,1	12,0	1,524
	3,0	28,7	1,530
	10,0	39,6	1,529
	20,0	49,0	1,530
Алкоголиз 2%-ной H_2SO_4	0,025	9,2	1,515
	0,05	12,8	1,515
Алкоголиз 10%-ной H_2SO_4	0,1	33,6	1,513
	0,2	55,5	1,514
	1,0	63,3	1,516
	3,0	78,4	1,514
	5,0	83,5	1,514
Размолотая еловая целлюлоза, уплотненная водой при 50°			
Алкоголиз 2%-ной H_2SO_4	0,05	4,7	1,519
	0,2	11,1	1,523
Алкоголиз 10%-ной H_2SO_4	0,10	15,2	1,523
	3,0	43,3	1,527
	5,0	49,8	1,525

По-видимому, при сухом размоле древесная целлюлоза приобретает структуру, характерную для хлопковой. Нет максимума также и на кривой гидролиза размолотой древесной целлюлозы (рис. 5,2).

Образец размолотой древесной целлюлозы был смочен водой при 50° в течение 1 часа, затем промыт абсолютным этанолом и высушен при 105°.

В результате обработки водой размолотая целлюлоза уплотнилась с 1,502 до 1,512; соответственно увеличилась и плотность остатков ее после этанолиза (рис. 5,3). Интересно, что и после уплотнения эта кривая не стала падать при углублении этанолиза.

Таким образом, после размола, вызвавшего разрушение надмолекулярной структуры древесной целлюлозы, свойства ее под влиянием воды не восстановились.

Выводы

1. С помощью разработанного нами метода, основанного на наблюдении за изменением плотности целлюлозы при ее гидролизе и алкоголизе, исследовалась надмолекулярная структура природных целлюлоз: бактериальной, из древесины ели, из лубяных волокон рами, джута, конопли и льна.

2. Установлено, что все исследованные целлюлозы имеют надмолекулярную структуру, отличную от структуры ранее исследованной нами хлопковой целлюлозы; наиболее близка к ней бактериальная.

3. По форме кривых плотности при этанолизе все исследованные целлюлозы разделены на три группы: а) плотность которых возрастает до предела, б) плотность которых уменьшается и в) плотность которых проходит через максимум.

4. Показано, что древесная и рами целлюлозы после мерсеризации, в отличие от хлопковой, не изменяют кривую плотности при этанолизе.

5. При сухом размоле древесная целлюлоза приобретает свойства, аналогичные размолотой хлопковой.

Научно-исследовательский институт
гидролизной и сульфитно-спиртовой
промышленности

Поступила в редакцию
21 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Шарков, В. П. Леванова, Высокомол. соед., 1, 730, 1959.
2. Ф. П. Комаров, Руководство к лабораторным работам по химии древесины и целлюлозы. Гослестехиздат, 1934, стр. 48.

AN INVESTIGATION INTO THE MACROMOLECULAR PACKING DENSITY OF VARIOUS NATURAL CELLULOSE PREPARATIONS

V. I. Sharkov, V. P. Levanova

S u m m a r y

The supermolecular structure of various types of natural cellulose, namely, bacterial, isolated from the wood of the fir tree and the bast fibres of flax, hemp, jute and ramie, has been studied by following the changes in residue density on alcoholysis and hydrolysis. The supermolecular structure of all the above types has been shown to differ from that of cotton cellulose. All the celluloses have been divided into three groups based on the shape of the residue density curves during ethanolysis, namely, the density a) increases to a limiting value, b) diminishes and c) passes through a maximum. It has been shown that fir and ramie cellulose in contrast to cotton cellulose do not change the shape of the ethanolysis density curves during mercerization.

On dry grinding wood cellulose assumes properties similar to ground cotton cellulose.