

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1959

Том I

№ 9

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
В ВАКУУМЕ

I. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА  
ХЛОПКОВОЙ И ГИДРАТЦЕЛЛЮЗЫ

*О. П. Голова, Р. Г. Крылова, И. И. Николаева*

Работа, проведенная нашей лабораторией, не подтвердила ранее принятую гипотезу о распаде целлюлозы в вакууме до левоглюкозана через промежуточное образование глюкозы. Установлено, что гидролиз целлюлозы до  $\beta$ -глюкозы с последующей дегидратацией нельзя рассматривать как главное направление реакции образования левоглюкозана [1]; при отсутствие глюкозы снижает выход последнего [2]. Количество образующегося левоглюкозана не зависит от степени полимеризации целлюлозы (в пределах от 1000 до 150) [3]. Структура целлюлозы (плотность упаковки ее молекул) оказывает влияние на выход левоглюкозана [4]. Предложен радикальный механизм термического распада целлюлозы в вакууме с образованием левоглюкозана [5, 6].

Полученные суммарные характеристики процесса не позволили, однако, раскрыть механизм термического распада целлюлозы. Было важно установить, по одинаковым ли механизмам протекает распад хлопковой целлюлозы, дающей выход до 60% левоглюкозана и гидратцеллюлозы, из которой получается лишь 2—5% левоглюкозана.

С этой целью нами проведено исследование закономерностей образования левоглюкозана и других летучих продуктов и изменения свойств целлюлозы на примере двух образцов: природной хлопковой целлюлозы и гидратцеллюлозы (вискозного шелка).

Экспериментальная часть

Исследовали хлопковую целлюлозу, обработанную по методу Корея и Грея и дополнительно гидролизованную 10%-ной  $H_2SO_4$  в течение 10 мин. при кипячении, и гидратцеллюлозу, полученную вискозным методом из хлопковой целлюлозы. Эти объекты отличаются по физической структуре (рис. 1) и содержанию зольного остатка при практическом одинаковом химическом строении (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав исследуемых образцов целлюлозы

Образец	Содержание групп, %		Степень полимеризации	Зола, %
	карбоксильных	карбонильных		
Хлопковая целлюлоза	0,02	0,26	680	0,07
Гидратцеллюлоза	0,04	0,24	470	0,26

Метод термического разложения целлюлозы. Термическое разложение образцов целлюлозы в условиях, обеспечивающих образование левоглюкозана как главного продукта реакции, проводили в приборе, изображенном на рис. 2. Во время всего опыта поддерживали вакуум  $1 \cdot 10^{-5}$  м.м. Исследование вели при температуре  $305^\circ$ , которую на протяжении всего опыта после начальных 5–10 мин. поддерживали с точностью  $\pm 1^\circ$ . Продукты термического распада проверяли через 10, 20, 40, 90 и 300 мин. (иногда через каждые 10 мин.); за эти интервалы времени целлюлоза разлагалась на 2–4, 10, 30, 50 и 80% от исходной навески соответственно. Термическому разложению подвергали навеску целлюлозы около 10 г, высушеннную до постоянного веса, которую загружали в прибор с установившейся температурой в виде брикетиков-цилиндров с высотой 6 м.м. и диаметром 6 м.м. Большая навеска, необходимая для получения достаточных для опытов количеств продуктов термического распада (особенно сухого остатка), была причиной значительного колебания температуры на начальной стадии (10–15 мин.). Сухой остаток каждого предыдущего опыта служил исходным объектом для последующего.

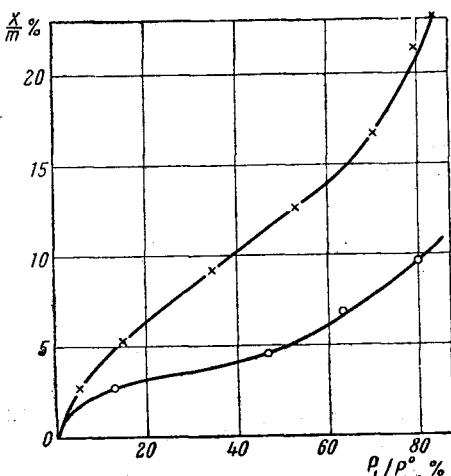


Рис. 1. Сорбция паров воды хлопковой целлюлозой (○) и гидратцеллюлозой (×)

необходимая для получения достаточных для опытов количеств продуктов термического распада (особенно сухого остатка), была причиной значительного колебания температуры на начальной стадии (10–15 мин.). Сухой остаток каждого предыдущего опыта служил исходным объектом для последующего.

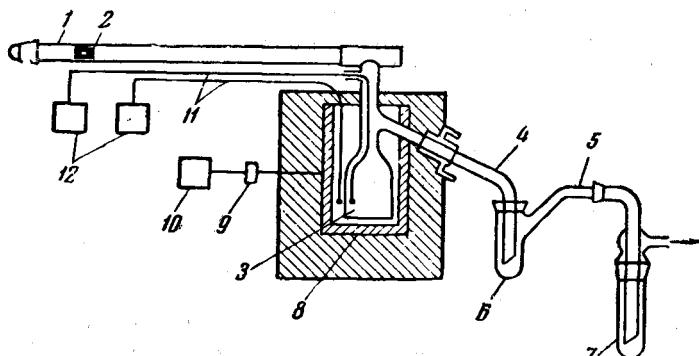


Рис. 2. Схема прибора для термической обработки целлюлозы:

1 — трубка для хранения целлюлозы в вакууме при комнатной температуре; 2 — сердечник магнита для загрузки целлюлозы в реактор; 3 — реактор; 4 — переходник с холодильником; 5 — переходник; 6 — приемник пастообразного дистиллята; 7 — приемник жидких летучих; 8 — блок-печь; 9 — регулирующая термопара; 10 — регулирующий милливольтметр; 11 — измерительные термопары; 12 — потенциометр постоянного тока

Исследуемые величины. На каждой стадии термического разложения определяли количество целлюлозы, оставшейся неразложенной (сухой остаток), количество пастообразного дистиллята, конденсирующегося при комнатной температуре, и жидких летучих, вымораживаемых при температуре  $-195,8^\circ$ . Левоглюкозан в пастообразном дистилляте устанавливали по приросту редуцирующих веществ после гидролиза.

Сухие остатки целлюлозы исследовали на содержание химически неизмененной целлюлозы, определяли элементарный состав, степень полимеризации, содержание карбоксильных и карбонильных групп. Содержание неизмененной целлюлозы в термообработанном образце определяли полным гидролизом образца 72 %-ным раствором  $H_2SO_4$  [7]. Степень полимеризации образцов целлюлозы устанавливали по вязкости растворов их азотнокислых эфиров в ацетоне. Нитрование целлюлозы проводили по стандартной методике с небольшими изменениями [8]. Навеску образца растворяли в ацетоне; раствор отстаивался в бюретке от нерастворимой, более глубоко разложившейся части целлюлозы, после чего одновременно отбирали пробы на измерение вязкости и определение концентрации. Затем анализируемый раствор разбавляли, вновь измеряли его вязкость и проверяли концентрацию и т. д. За среднюю степень полимеризации принимали величину, остающуюся постоянной при дальнейшем разбавлении раствора. Содержание карбоксильных групп определяли кальций-ацетатным методом [9], карбонильных — гидроксиламинным [10].

Данные по исследованию летучих продуктов термического распада хлопковой и гидратцеллюлозы. Опыты ступенчатого разложения хлопковой целлюлозы показывают, что суммарный выход левоглюказана, равный 47%, находящийся в исследуемых условиях при полном разложении всего образца (последняя строка табл. 2, а), является средним. В тех же условиях 4% целлюлозы, распадающиеся на начальной стадии, дают только 20% левоглюказана; из оставшейся части целлюлозы, разлагающейся на второй стадии, левоглюказан получается с выходом до 50%, считая на разложившуюся целлюлозу. Из приведенных данных можно видеть, что с увеличением времени термического воздействия на целлюлозу выход пастообразного продукта возрастает от 35 до 70%, жидких летучих падает от 35 до 20%, а газообразных продуктов от 20 до 10%, выход левоглюказана увеличивается от 20 до 50% (табл. 2, а).

Выход левоглюказана рассчитан на общую потерю в весе, которая складывается из разложения неизмененной на предыдущих стадиях целлюлозы и глубоко измененной, не дающей левоглюказана. Поэтому на всех стадиях разложения, кроме первой, цифры о выходе левоглюказана занижены.

Данные табл. 2, б показывают, что особенности первой стадии термического распада целлюлозы определяются не условиями нагрева, как это можно заключить из данных табл. 2, а, а, по-видимому, особенностями самой целлюлозы, которые обеспечивают на начальной стадии термораспада выход 20% левоглюказана из целлюлозы, содержащей 99,4% неповрежденных глюкозных остатков (полный гидролиз), а на последующих стадиях — до 40—50%. К этому времени целлюлоза содержит значительное количество измененных (например, дегидратированных) глюкозных остатков.

Данные ступенчатого термического разложения гидратцеллюлозы подтверждают низкий выход левоглюказана (4—5%), определяемый при полном разложении образца [4]. Кроме того, эти данные указывают на то, что первые 44% целлюлозы распадаются практически без образования левоглюказана, давая 50% жидких летучих, 30% газообразных продуктов и 20% пастообразного продукта, содержащего 6% левоглюказана; только следующие 30% гидратцеллюлозы распадаются с образованием левоглюказана в количестве 4—10%. Выход жидких летучих на всех стадиях значительно больше, чем их выход из хлопковой целлюлозы. Сравнение трех последних опытов в табл. 2, в показывает, что термическое разложение гидратцеллюлозного волокна заканчивается за 110 мин; при этом гидратцеллюлоза разлагается на 76%. Хлопковая целлюлоза при полном разложении в данных условиях теряет в весе до 85% (табл. 2, а).

Таблица 2

## Выходы летучих продуктов термического распада целлюлозы

№ стадий	Продолжительн. опыта, мин.		Степень разложения целлюлозы % от исх. навески		Продукты термораспада, % от разложившейся целлюлозы			Редуцирующие вещества в пастообразном дистиллате, %		Содержание левоглюко- зана в пасто- образном да- стиллате, %	Выход левог- люкозана, % от разложившей- ся целлюлозы
	на данной стадии	суммарная	на данной стадии	суммарная	пастообраз- ный дистиллат	жидкие летучие	газообразные летучие и потери	до гидро- лиза	после гидролиза		
<i>a. Хлопковая</i>											
1	10	10	1—4	1—4	30—38	32—47	19—29	13,8	76,6	56,7	20
2	30	40	8	9—12	57	35	8	12,5	97,5	76,5	44
3	50	90	40	50	71	23	6	15,0	86,0	64,5	46
4	240	300	36	85	60 <sup>1</sup>	25	15	17,7	89,7	64,8	39
1	235	235	84	84	66	30	4	13,1	92,6	71,6	47
<i>b. Хлопковая</i>											
1	10	10	6	6	50	—	12	16,4	78,3	55,7	28
2	10	20	6	12	61	21	18	13,1	89,0	66,4	40
3	10	30	6	18	69	21	10	12,8	90,5	59,9	48
4	10	40	8	26	70	22	8	11,6	92,9	73,1	51
5	10	50	8	34	72	20	8	9,7	86,3	68,9	49
6	10	60	11	45	72	22	6	11,5	82,1	63,5	46
7	10	70	10	55	68	17	15	11,3	84,6	66,0	45
8	10	80	9	64	74	21	5	15,3	83,1	60,4	45
9	10	90	8	72	72	23	5	16,4	80,1	57,3	41
10	10	100	5	77	73	25	2	16,6	79,1	56,2	41
<i>c. Гидратцеллюлоза</i>											
1	20	20	44	44	18	50	32	36,8	43,3	5,9	0,9
2	20	40	15	59	34	48	18	34,6	50,5	14,3	4,7
3	20	60	7	66	41	46	13	39,2	64,2	22,6	9,3
4	50	110	11	77	37	45	18	40	62,4	18,7	6,9
1	90	90	71	71	41	46	13	20,5	38,3	10,5	4,1
1	300	300	76	76	35	51	14	20,7	38,8	16,4	5,7

<sup>1</sup> Наблюдалось разложение некоторой части сконденсированного пастообразного дистиллята в результате длительного (240 мин.) пребывания в зоне с достаточно высокой температурой.

Данные по исследованию свойств термообработанных образцов целлюлозы. Из табл. 3 можно видеть, что при разложении образца на 8—10% имеет место некоторое обогащение углеродом, соответствующее отщеплению 10 молей  $\text{H}_2\text{O}$  на 100

Таблица 3

Элементарный анализ термообработанных образцов хлопковой целлюлозы и содержание в них химически неизмененной целлюлозы

Степень разложения целлюлозы, % от исходной навески	Содержание химически неизмененной целлюлозы, %	Содержание, в %		Количество отщепившейся $\text{H}_2\text{O}$ молей/100 глюкозных остатков	Выход левоглюкозана, % от разложившейся целлюлозы
		C	H		
0	99,4	44,4	6,17	—	—
3	87	44,3	6,17	—	20
8	80,4	44,9	6,16	10	40
36	80,3	45,0	6,24	—	50
64	52,7	51,5	5,51	100	45
86	7,7	67,5	4,7	—	40

глюкозных остатков. Образец, разложившийся на 8—10%, содержит 80% химически неизмененной целлюлозы, способной давать глюкозу при полном гидролизе.

При дальнейшем разложении обогащение углеродом образца целлюлозы не происходит. Содержание химически неизмененной целлюлозы остается постоянным. После разложения образца приблизительно на 40% вновь усиливается его обугливание, сопровождающееся снижением содержания химически неповрежденных глюкозных остатков. Однако даже после разложения образца на 64%, т. е. после воздействия на него температуры 300° в течение 90 мин., в нем содержится 52% химически неизмененных глюкозных остатков (табл. 3).

Таблица 4

Изменение степени полимеризации целлюлозы в процессе ее термического распада с образованием левоглюкозана

Степень разложения целлюлозы, % от исходной навески	Выход азотно-кислого эфира, %	Содержание азота, %	$\gamma\text{ONO}_2$	Растворимость азотно-кислого эфира, %	Концентрация, г/100 мл	Степень полимеризации
Хлопковая, с исходной СП=700						
0	98	13,93	294	100	0,048	680
1	96	14,02	300	100	0,112	400
2—4	95	13,7	283	100	0,280	230
9	89	12,87 <sup>1</sup>	250	96	0,104	240
28	—	—	—	74	0,134	213
64	64	13,28	265	80	0,140	180
Хлопковая, с исходной СП=3000						
0	97	14,03	300	100	0,012	2800
0,5	97	13,9	293	100	0,024	540
2—4	97	13,64	280	100	0,130	200
16	95	13,1	260	80	0,100	190
78	—	13,66	280	70	0,120	160
Гидрат целлюлоза						
0	96,5	14,0	300	100	0,142	470
9	94	—	—	43 <sup>2</sup>	0,230	70
40	—	—	—	24 <sup>2</sup>	0,06	42

<sup>1</sup> В растворимой в ацетоне части нитрованного образца содержится 13,5% азота.

<sup>2</sup> Низкая растворимость после двухкратного нитрования указывает на содержание значительного количества глюкозных остатков с отщепившимися гидроксильными группами и не способными давать азотно-кислые эфиры.

Данные об изменении степени полимеризации целлюлозы в процессе термообработки приведены в табл. 4.

Было замечено, что для образцов после 40 и 90 мин. термического воздействия наблюдается очень низкая растворимость в ацетоне полученных из этих образцов азотнокислых эфиров. Повторное нитрование повышало растворимость эфира. Поэтому образцы, разложившиеся на 30—70%, нитровали дважды; для разложившегося на 78% было проведено четырехкратное нитрование; данные о степени полимеризации (СП) не отличались от данных после двухкратного нитрования.

Для обоих исследованных образцов хлопковой целлюлозы с исходной степенью полимеризации 680 и 2800 наблюдается резкое ее падение при разложении первых 2—4% до величины порядка 200. Дальнейшее разложение образца до общей потери в весе 60—80% протекает с сохранением степени полимеризации, достигнутой на начальной стадии.

Степень полимеризации гидратцеллюлозы падает на протяжении всего процесса разложения. Образцы гидратцеллюлозы, разложившиеся на 10—40%, содержат 60—80% измененной целлюлозы, которая не дает растворимого азотнокислого эфира; поэтому образцы более глубокого разложения не исследовались.

Данные о содержании карбоксильных и карбонильных групп в целлюлозе и их изменении в процессе термической обработки целлюлозы показывают, что по мере увеличения времени термического воздействия со-

держание карбоксильных групп в целлюлозе возрастает от 0,02 до 0,32% при разложении образца на 30%. Содержание карбонильных групп увеличивается от 0,26 до 0,73% при потере в весе, равной 2%. Дальнейшее разложение не приводит к росту содержания карбонильных групп (табл. 5).

Таблица 5

Содержание карбоксильных и карбонильных групп в термообработанных образцах хлопковой целлюлозы, %

Степень разложения целлюлозы, % от исходной навески	Содержание групп, %		Степень полимеризации
	карбоксильных	карбонильных	
0	0,02	0,26	680
1	0,02	0,35	400
2	0,03	0,73	200
3	0,05	0,80	200
7	0,10	0,78	200
30	0,32	0,87	200

### Обсуждение результатов

Знание закономерностей реакций распада полимеров имеет большое значение для уточнения условий полимеризации, изучения структуры

полимеров, уяснения процессов их распада. Изучение механизма термического распада полимеров представляет особый интерес, так как в этом процессе все связи равнодоступны действующему реагенту. Закономерности термического распада полимерных молекул широко изучаются на примере синтетических полимеров, дающих менее сложный состав летучих продуктов.

При термическом распаде целлюлозы в вакууме с образованием β-1,6-ангидро-1,5 глюкопиранозы (левоглюказана), как главного продукта реакции, характеризующего распад целлюлозы по глюкозидным связям 1—4, образуется значительное количество жидких и газообразных летучих — продуктов более глубокого разложения, распада целлюлозы по С—С связям. Продукты такого глубокого распада получаются в результате параллельно идущих побочных процессов (дегидратации, карбонизации). Данные элементарного состава термообработанных образцов целлюлозы и содержания в них химически неизмененных глюкозных остатков показывают, что побочные процессы особенно интенсивно идут на первой стадии распада (при разложении первых 10%) и на последних стадиях, после разложения 50—60% целлюлозы (табл. 3). Следовательно, в исследуемых условиях термический распад целлюлозы в основном протекает в направлении разрыва С—O—C связей между глюкозными остатками. В наших условиях на первой стадии распада целлюлоза теряет

10 молей  $\text{H}_2\text{O}$  на 100 глюкозных остатков; на следующей стадии распада, до общей потери в весе 40—50%, заметного усиления дегидратации не наблюдается; при дальнейшем разложении образца до 60% — дегидратация проходит наиболее интенсивно, с отщеплением 100 молей  $\text{H}_2\text{O}$  на 100 глюкозных остатков (табл. 3). Однако левоглюказан получается на этой стадии с постоянным наибольшим выходом. Следовательно, дегидратация идет неравномерно по всем глюкозным остаткам. Часть их дегидратируется наиболее полно при сохранении других химически неизмененными, способными давать левоглюказан. Таким образом, химически неизмененная целлюлоза присутствует во всех термообработанных образцах и при отделении ее от измененной может быть изучена, что и использовалось нами при определении степени ее полимеризации.

Сравнительное изучение образования летучих продуктов термического распада целлюлозы для исследуемых образцов указывает не только на различные количества этих продуктов, но и на различную закономерность их образования. Если для гидратцеллюлозы выход пастообразного дистиллята (рис. 3, а), жидкого летучего (рис. 3, б) и левоглюказана (рис. 3, в) постепенно изменяется по мере углубления процесса, то для хлопковой целлюлозы уже после разложения первых 10—20% образца наблюдается резкое изменение этих величин; при разложении остальных 60—70% хлопковой целлюлозы они остаются постоянными, указывая на механизм распада этой части хлопковой целлюлозы, отличный от механизма распада гидратцеллюлозы.

Изменение степени полимеризации хлопковой целлюлозы в процессе термического распада с образованием левоглюказана как главного продукта тоже указывает на две стадии распада. На первой — имеет место резкое падение степени полимеризации; на этой стадии при разложении 2—4% целлюлозы с низким выходом левоглюказана (табл. 2) целлюлоза распадается на молекулы с меньшей длиной цепи со степенью полимеризации 200. На следующей стадии распада до глубины разложения на 80% эти молекулы уже не меняют своей величины, обеспечивая постоянный выход левоглюказана до 50% (табл. 4). Основные закономерности изменения степени полимеризации хлопковой целлюлозы при термическом распаде с образованием левоглюказана и выводы из них были опубликованы ранее [11].

Оставалась невыясненной причина резкого падения степени полимеризации хлопковой целлюлозы при разложении первых 2—4%. На основной стадии распада хлопковой целлюлозы в исследуемых условиях левоглюказан образуется с выходом 50% от разложившейся целлюлозы. Остальные 50% целлюлозы дают продукты более глубокого распада, чем левоглюказан; процесс дегидратации приводит к обогащению образца углеродом и уменьшению содержания химически неизмененной целлюлозы, особенно при наиболее глубоком распаде (табл. 3). Степень полимеризации целлюлозы на этих стадиях остается постоянной. Следовательно, более легко дегидратируемые участки не могут быть причиной падения степени полимеризации на первой стадии распада.

Можно было бы предположить, что наличие в молекуле целлюлозы так называемых химически слабых мест, т. е. глюкозных остатков с измененными функциональными группами, является причиной резкого падения степени полимеризации на первой стадии. Данные о содержании карбоксильных и карбонильных групп в целлюлозе и их изменение в процессе термической обработки целлюлозы в сопоставлении со степенью полимеризации (табл. 5) показывают, что по мере углубления термического распада содержание карбоксильных групп в целлюлозе возрастает от 0,02 до 0,32%, а степень полимеризации падает только после разложения первых 2% образца. Это значит, что некоторое количество окисленных гидроксильных групп в исходной хлопковой целлюлозе не является причиной падения степени ее полимеризации на начальной стадии.

Содержание карбонильных групп возрастет от 0,26 до 0,73% при распаде первых 2% образца, оставаясь затем постоянным. Это, как и данные о степени полимеризации, указывает на разрыв C—O—C связей в середине макромолекулы целлюлозы только на начальной стадии рас-

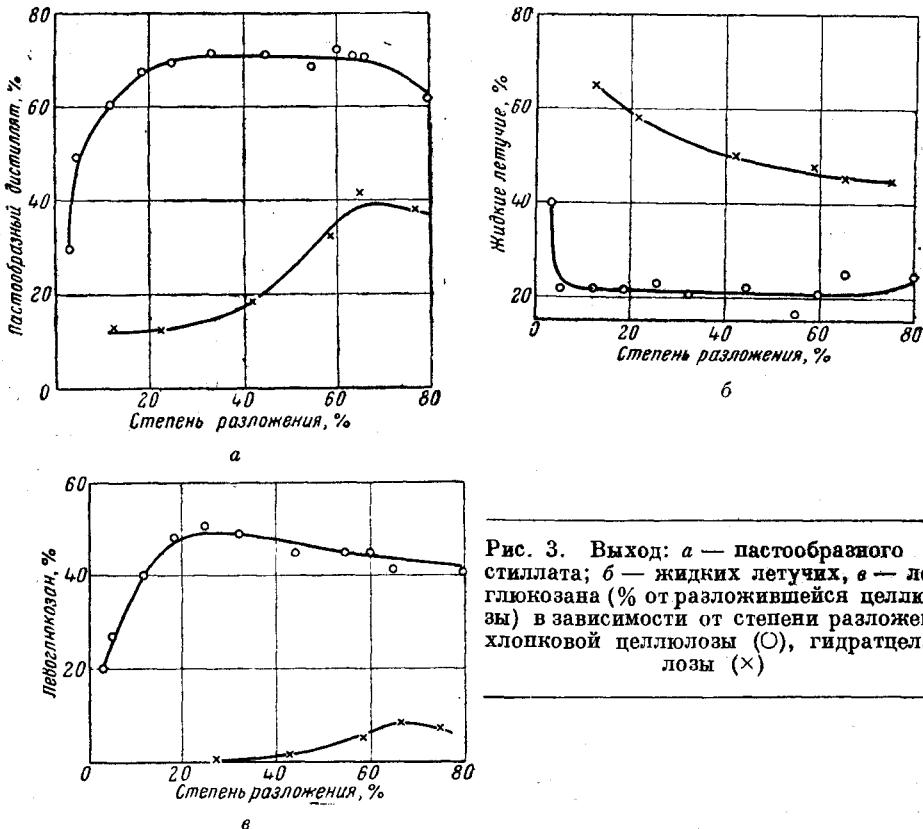


Рис. 3. Выход: а — пастообразного дистиллята; б — жидкого летучих, в — левоглюкозана (% от разложившейся целлюлозы) в зависимости от степени разложения хлопковой целлюлозы (○), гидратцеллюлозы (×)

пада. На второй стадии, по-видимому, происходит полный распад одной макромолекулы за другой, что может иметь место только при цепном механизме распада полимера [12, 13, 14].

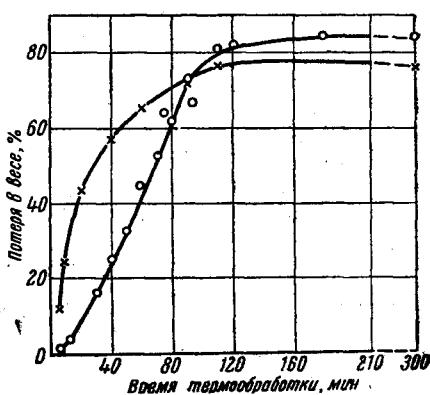


Рис. 4. Скорости термического распада хлопковой целлюлозы (○), гидратцеллюлозы (×)

макромолекул целлюлозы со степенью полимеризации 200, полученных расщеплением макромолекул целлюлозы при разложении первых 5–10% без образования левоглюкозана.

Тищенко и Федорищев указывают на разрыв C—O—C связей при термическом распаде целлюлозы как в середине, так и с концов макромолекул [15]; полученные нами данные позволяют говорить о распаде C—O—C связей в середине макромолекулы с накоплением более коротких молекул целлюлозы — на первой стадии и дальнейшем распаде полученных более коротких молекул с концов — на второй. Мадорский и др. говорят о случайному механизме термического распада целлюлозы с образованием левоглюкозана [16]; наши данные показывают, что левоглюкозан в значительных количествах образуется только при цепном распаде

Имеется пример аналогичного двухстадийного распада сополимера метилметакрилата с акрилонитрилом [17]. Показано резкое падение молекулярного веса до определенного предела; для двух сополимеров с содержанием 410 и 40 метилметакрилатных единиц между двумя акрилонитрильными пределами падения молекулярных весов соответствуют длинам метилметакрилатных участков. Таким образом, сополимер метилметакрилата с акрилонитрилом распадается по акрилонитрильным группам, оставляя остатки цепей чистого метилметакрилата, которые затем распадаются по механизму, обратному цепной полимеризации, без падения молекулярного веса.

Непрерывное падение степени полимеризации гидратцеллюлозы (табл. 4) при большой скорости ее распада (рис. 4) указывает на случайный характер распада С — О — С связей, который обеспечивает низкий выход левоглюказана — 1—10% (табл. 2). Этот факт подтверждает, что левоглюказан, образующийся с выходом 50% из хлопковой целлюлозы на второй стадии, не может быть продуктом случайног разрыва двухсмежных связей С — О — С.

### Выводы

1. Исследованы продукты термического распада, получающиеся на различных стадиях термического воздействия на хлопковую целлюлозу в вакууме; отмечены две стадии термического распада хлопковой целлюлозы: при разложении первых 10—20% — первая стадия и следующих 70—80% — вторая стадия.

2. Изучены продукты термического распада, образующиеся на различных стадиях термического воздействия на гидратцеллюлозу, полученную из хлопковой целлюлозы; определен более высокий выход летучих продуктов и более низкий выход пастообразного продукта, а также левоглюказана по сравнению с выходами этих продуктов из хлопковой целлюлозы.

3. Отмечена различная закономерность в образовании продуктов термораспада из хлопковой целлюлозы и из гидратцеллюлозы.

4. Показано резкое падение степени полимеризации хлопковой целлюлозы при разложении первых 2% до степени полимеризации 200 и сохранение достигнутой степени полимеризации постоянной при разложении следующих 70—80% целлюлозы.

5. Показано непрерывное уменьшение степени полимеризации гидратцеллюлозы в процессе ее термического распада.

6. Установлено, что химически измененные глюказные остатки не являются причиной уменьшения степени полимеризации макромолекулы целлюлозы.

7. Сделан вывод о термическом распаде хлопковой целлюлозы на второй стадии по цепному механизму и распаде гидратцеллюлозы по закону случая.

Институт леса АН СССР

Поступила в редакцию  
28 IV 1959

### ЛИТЕРАТУРА

- О. П. Голова, Е. А. Андреевская, А. М. Пахомов, Н. М. Мерлис, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 389.
- О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андреевская, Докл. АН СССР, 112, 430, 1957.
- О. П. Голова, А. М. Пахомов, И. И. Николаева, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 519.
- О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андреевская, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 1499.
- О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андреевская, Р. Г. Крылова, Докл. АН СССР, 115, 1122, 1957.
- А. М. Пахомов, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 1497.
- Н. Я. Демьянин, П. Д. Прянишников, Общие приемы анализа растительных веществ. М.—Л., 1934, стр. 186.

8. R. L. Mitchell, Industr. and Engng. Chem., **45**, 2527, 1953.
9. E. C. Jackel, W. O. Кенyon, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 121, 1942.
10. U. Strok, Makromolek. Chem., **20**, 19, 1956.
11. О. П. Голова, Р. Г. Крылова, Докл. АН СССР, **116**, 419, 1957.
12. N. Grassie, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A199, 14, 1949.
13. H. H. G. Jellinek, Polymer Degradation Mechanisms, Bur. Standards Circular, **1**, 525, 1953.
14. N. Grassie, Chemistry of high Polymer Degradation Processes, **24**, 1956.
15. Д. Тищенко, Т. Федорищев, Ж. прикл. химии, **26**, 393, 1953.
16. S. L. Mandorsky, V. E. Hart, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Standarts, **56**, 343, 1956, 60, 343, 1959.
17. N. Grassie, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. A. **199**, 33, 1949.

**MECHANISM OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF CELLULOSE  
IN VACUUM. I. COMPARATIVE STUDY OF THERMAL DECOMPOSITION  
OF COTTON CELLULOSE AND OF CELLULOSE HYDRATE**

*O. P. Golova, R. G. Krylova, N. N. Nikolaeva*

Summary

In order to elucidate the mechanism of thermal decomposition of cellulose with formation of  $\beta$ -1,6-anhydro-1,5 glucopyranose a comparative study of the relations governing the formation of volatile products and of the changes in properties of the cellulose itself for two of its structural modifications has been made.

The experimental results indicate that decomposition of cotton cellulose proceeds in two stages. Decomposition of the first 2—4% is accompanied by a sharp fall in the degree of polymerization. On decomposition of the following 70—80% the degree of polymerization remains constant.

When the first 10—20% cellulose is decomposed the process proceeds with little levoglucosan formation and with large yield of volatile products. In the subsequent 60—70% decomposition the levoglucosan yield is practically constant.

Following the abrupt fall in the initial stage of decomposition the degree of polymerization of cellulose hydrate continues to diminish gradually in the subsequent stages. In the entire process cellulose hydrate gives a higher yield of volatile liquids and a very low yield of levoglucosan as compared with the yields of these products in the second stage of decomposition of cotton cellulose.

It has been shown that the degradation of cotton cellulose is not due to the chemically changed elementary units.

Different relations in the formation of thermal decomposition products have been observed in the case of cotton cellulose and cellulose hydrate. It has been concluded that thermal decomposition of cotton cellulose in the second stage proceeds according to a chain mechanism, whereas that of cellulose hydrate takes place randomly along the chain.