

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВАКУУМЕ

II. ТОРМОЖЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

O. Н. Голова, Р. Г. Крылова, И. И. Николаева

В предыдущей статье сообщалось о термическом распаде основной части образца хлопковой целлюлозы с сохранением ее степени полимеризации, достигнутой на первой стадии распада, т. е. при разложении первых 2—4% [1]. Найденная закономерность изменения степени полимеризации полимера указывает на цепной механизм его распада на второй стадии. Интересно было изучить возможность ингибиции такого процесса. Несмотря на то что глюкоза не является типичным ингибитором, интересно исследовать ингибирующее действие на термический распад целлюлозы, которое она может оказывать активными осколками, получающимися при ее термическом распаде, так как ранее было показано, что присутствие глюкозы значительно снижает выход левоглюкозана [2].

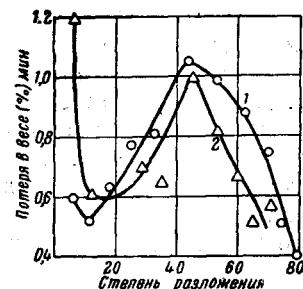
Экспериментальная часть

Изучался термический распад хлопковой целлюлозы во времени в присутствии добавок глюкозы в количестве 4—20%. Целлюлозу пропитывали водным раствором глюкозы или просто смешивали с ней, брикетировали и сушили до постоянного веса. Термический распад осуществляли в приборе, описанном ранее [1]. Исследовали скорость распада целлюлозы, изменение степени ее полимеризации в процессе и количество летучих продуктов термораспада.

Обсуждение результатов

Данные, приведенные на рис. 1, показывают, что скорость распада целлюлозы в присутствии глюкозы на всех стадиях (кроме начальной) ниже, чем без добавки глюкозы. На начальной стадии наблюдается повышенный процент разложения из-за добавленной глюкозы, которая распадается со значительно большей скоростью, чем целлюлоза. Степень за-

Рис. 1. Скорости термического распада хлопковой целлюлозы (1) и хлопковой целлюлозы в присутствии глюкозы (2), выраженные через количества разложившейся целлюлозы в % от исходной навески в мин.



медления процесса термического распада целлюлозы не зависит от количества добавленной глюкозы в пределах до 20% от исходной навески целлюлозы (табл. 1).

Таблица 1

Замедление процесса термического распада хлопковой целлюлозы в присутствии глюкозы

Исследуемый образец	Количество разложившейся целлюлозы (%) от исходной навески) при последовательном нагревании в течение		Общее разложение образца, %
	40 мин.	50 мин.	
Хлопковая целлюлоза	39	34	73
То же в присутствии 4% глюкозы	—	23	—
То же в присутствии 8% глюкозы	37	23	60
То же в присутствии 20% глюкозы	38	24	62

Можно предположить, что активные осколки одновременно разлагающейся глюкозы оказывают ингибирующее действие на процесс термического распада целлюлозы. Направление процесса при этом изменяется главным образом в сторону образования продуктов более глубокого распада по С—С-связям (табл. 2).

Таблица 2

Влияние глюкозы на направление термического распада хлопковой целлюлозы

Продолжит. опыта, мин.	Степень разложения целлюлозы, % от исходной навески		Продукты термич. распада, % от разложившейся целлюлозы			Редуцирующие вещества в пастообразном дистиллате, %		Содерж. левоглюказана в пастообразном дистилляте по Р. В., %	Выход левоглюказана, % от исходной навески целлюлозы	
	на данной стадии	суммарная	на данной стадии	суммарная	пастообразн. дистиллат	жидкие летучие	газовая фаза + потери	до гидролиза	после гидролиза	
Хлопковая целлюлоза										
10	10	1—4	1—4	30—38	32—47	19—29	13,8	76,6	56,7	20
30	40	8	9—12	57	35	8	12,5	97,5	76,5	44
50	90	40	50	71	23	6	15,0	86,0	64,5	46
210	300	36	85	60	25	15	17,7	89,7	64,8	39
+ 4% глюкозы от веса целлюлозы										
10	10	9	9	47	53	—	41	48	6	3
10	20	4	13	42	54	4	42	70	31	13
20	40	9	22	41	45	14	28	—	—	—
50	90	23	45	44	42	15	29	72	39	17
210	300	39	84	53	39	8	36	67	31	16

Из табл. 2 видно, что выход пастообразного дистиллата и жидких летучих в присутствии глюкозы практически не меняется при углублении процесса. Выход пастообразного дистиллата на основных стадиях распада, т. е. после разложения первых 10%, гораздо ниже; выход жидких летучих на этих стадиях составляет 50% вместо 25 при распаде целлюлозы без добавки глюкозы. По составу пастообразный дистиллат резко отличается от дистиллата из хлопковой целлюлозы. Первый из них содержит значительное количество редуцирующих веществ до гидролиза, которое почти не уменьшается по мере углубления процесса. Прирост редуцирующих веществ после гидролиза очень невелик в сравнении с обычным приростом для пастообразного дистиллата из хлопковой целлюлозы. В результате левоглюказан образуется с незначительным выходом, который после разложения первых 10% несколько возрастает, оставаясь затем постоянным, не достигая выхода, получаемого из хлопковой целлюлозы

в отсутствие глюкозы. Повторная добавка глюкозы в момент достижения постоянного выхода левоглюкозана (точка А рис. 2) вновь снижает его выход, который затем увеличивается до той же величины.

В опытах термического распада целлюлозы в присутствии глюкозы на первой стадии наблюдался отвечающий количеству добавленной глюкозы. Это указывает на то, что добавленная глюкоза полностью распадается на первой стадии, на которой и происходят изменения с целлюлозой, способствующие уменьшению скорости ее распада на последующих стадиях и значительному снижению выхода левоглюкозана. Изменение механизма термического распада с одновременным ингибирированием процесса отмечается и для синтетических полимеров, например, тетрафторэтилена [3].

Закономерность падения степени полимеризации целлюлозы при термическом распаде в присутствии глюкозы такая же, как и без нее: малая потеря в весе вызывает падение степени полимеризации до величины порядка 200; при дальнейшем разложении степень полимеризации практически не меняется (табл. 3). Факт одинаковой закономерности изменения степени полимеризации целлюлозы в процессе ее термического распада как в присутствии глюкозы, замедляющей процесс, так и в ее отсутствие говорит о том, что глюкоза не влияет на процесс расщепления макромолекул целлюлозы на начальной стадии распада. Аналогичное наблюдение было сделано Бреслером с сотрудниками при исследовании термического распада полиметилметакрилата [4]. Имеющиеся данные еще не позволяют представить, каким образом продукты разложения глюкозы снижают скорость распада целлюлозы и способствуют протеканию распада в направлении, отличном от распада хлопковой целлюлозы. Заниженное содержание азота в образцах азотнокислых эфиров, не повышающееся даже после двух- и трехкратного нитрования, указывает на более интенсивную дегидратацию целлюлозы при термическом распаде ее в присутствии глюкозы.

Таблица 3

Изменение степени полимеризации целлюлозы в процессе ее термического распада в присутствии глюкозы¹

Степень разложения, % от исходной навески	Выход азотнокислого эфира, %	Содержание азота в азотнокислом эфире сухого остатка, %	Содержание ONO-групп в 100 г хлопковых остатках	Растворимость азотнокислого эфира, %	Концентрация в азоте, мг/100 мл	Степень полимеризации
0	98	13,93	294	100	0,048	680
13	94,5	13,37	270	80	0,136	209
36	91	12,51 ²	245	75	0,110	190
	80	12,82 ³	265	100	0,084	206
45	99	11,51 ²	203	66	0,100	130

¹ Способ определения степени полимеризации описан ранее [1].

² После двухкратного нитрования.

³ После трехкратного нитрования.

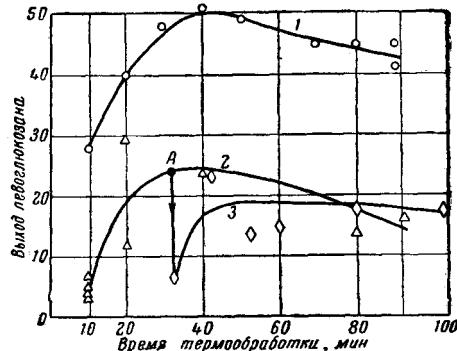


Рис. 2. Влияние добавок глюкозы на выход левоглюкозана при термическом распаде хлопковой целлюлозы:

1 — хлопковая целлюлоза; 2,3 — то же в присутствии глюкозы. Выход левоглюкозана дан в % от разложившейся целлюлозы

Выводы

Показано, что в присутствии глюкозы замедляется процесс термического распада хлопковой целлюлозы без изменения закономерности падения степени полимеризации; процесс направляется главным образом в сторону образования продуктов более глубокого распада целлюлозы по С — С-связям.

Институт леса АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1959.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Голова, Р. Г. Крылова, И. И. Николаева, Высокомолек. соед., 1, 1295, 1959.
2. О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андреевская, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, 1499.
3. L. A. Wall, J. D. Michaelson, J. Res. Nat. Bur. Standards, 56, 1, 1956.
4. С. Е. Бреслер, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Е. М. Саминский, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 4, 403, 1958.

MECHANISM OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF CELLULOSE IN VACUUM. II. INHIBITION OF THE THERMAL DECOMPOSITION

O. P. Golova, R. G. Krylova, I. I. Nikolaeva

S u m m a r y

The thermal decomposition of cotton cellulose in vacuum has been shown to be capable of inhibition by products of the concurrent decomposition of glucose. The active fragments of the glucose molecules do not participate in the decomposition process of the cellulose macromolecules in the initial stage. Inhibition is accompanied by change in direction of the process, products of the more far-going C — C bond cleavage being formed.