

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1961

### ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ НА РАЗРЫВ С—С-СВЯЗЕЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ<sup>1</sup>

О. П. Голова, Я. В. Эпштейн, Л. И. Дурынина

В развитие ранее опубликованных исследований [1—3] по термическому распаду целлюлозы в вакууме и на основании отдельных литературных данных [4, 5] в настоящее время проводится исследование влияния неорганических компонентов на процесс и механизм термического распада целлюлозы.

Данная работа имела целью изучить эффективность воздействия на термический распад целлюлозы катионов ряда неорганических солей, в том числе и тех, которые входят в состав золы природной целлюлозы. Этот вопрос представляет интерес в связи с тем, что целлюлоза при выделении ее из растительных материалов и последующей переработке, а также при эксплуатации некоторых изделий подвергается действию повышенных температур в присутствии неорганических компонентов.

Кроме того, полученные данные могли оказаться полезными и для понимания геохимических процессов, поскольку целлюлоза является основным компонентом всех растительных тканей.

#### Экспериментальная часть

В исследованиях применяли: 1) Хлопковую целлюлозу, гидролизованную 2%-ным раствором соляной кислоты при 100° до коэффициента полимеризации ~ 200, содержащую 0,03% золы (образец № 1).

Состав золы, определенный спектроскопическим методом<sup>2</sup>, был следующий:

Элемент . . . . .	Na	Mg	Si	Ba	Al	Ca	Fe
Содержание, % . . . . .	1	3—5	5	0—2	2—3	10—30	10—30

Таким образом,  $\text{Na}^+$  в целлюлозе содержалось 0,0003%, а  $\text{Ca}^{++}$  до 0,009%.

2) Образец № 1, в который были введены следующие соли: хлориды одновалентных металлов ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Cs}$ ), двухвалентных ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ), сульфаты ( $\text{Na}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ), а также  $\text{NaCNS}$  и  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$ .

Для равномерного распределения соли по всей поверхности воздушно-сухую целлюлозу пропитывали 2,5-кратным количеством раствора соли малых концентраций. Для проведения опытов в сопоставимых условиях концентрации растворов подбирали таким образом, чтобы содержание в целлюлозе катионов различных солей, выраженное в  $\text{g-атомах}$ , было приблизительно одинаковым.

Это содержание составляло:  $3,6 \cdot 10^{-4}$ — $4,6 \cdot 10^{-4}$   $\text{g-атома}$  катиона на  $9,4 \text{ g}$  абсолютно сухой целлюлозы и  $1,3$ — $1,5 \text{ g-атома}$  катиона на  $1 \text{ г-молекулу}$  целлюлозы с коэффициентом полимеризации, равным ~ 200. В отдельных опытах весовое содержание солей по отношению к целлюлозе изменялось от 0,04 до 3%. Равномерность распределения соли проверяли при помощи рентгеноструктурного анализа, который не показал наличия кристаллов соли на поверхности целлюлозы.

<sup>1</sup> Предварительное сообщение.

<sup>2</sup> Исследование состава золы спектроскопическим методом было проведено в лаборатории аналитической химии ГЕОХИ АН СССР.

Термический распад исходной целлюлозы и целлюлозы, пропитанной растворами солей, проводили на установке с применением перегретого водяного пара [6]. Целлюлозу помещали в реактор в виде таблеток размером  $5 \times 10 \text{ мм}$  в количестве 9,4 г, считая на абсолютно сухую. Процесс проводили при пониженном давлении в системе (10—20 мм) и в интервале температур от 260 до 360° до полного распада целлюлозы.

Ранее было показано [1,6], что при осуществлении процесса термического распада целлюлозы в высоком вакууме, а также при пониженном давлении в токе перегретого водяного пара не менее 50% целлюлозы распадается с разрывом C—O—C связей и образованием в качестве основного продукта левоглюкозана — изомера элементарного звена целлюлозы.

Поскольку опыты по термическому распаду целлюлозы, пропитанной растворами солей, показали, что выход левоглюкозана резко уменьшается, а количество продуктов глубокого распада (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, органических кислот и др.) увеличивается, то процесс характеризовался выходом продуктов глубокого разложения целлюлозы, который мы условно считаем равным разности между 100% и выходом левоглюкозана в %. Количество левоглюкозана, находящегося в водном растворе продуктов реакции, определяли по изменению количества редуцирующих веществ до и после размыкания его  $\beta$ -1—6-ангидридного мостика. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Зависимость выхода продуктов глубокого распада целлюлозы  
от содержания соли

Опыт, №	Соль	Содержание соли в целлюлозе, %	Содержание катионов, $\text{g-атом}$	$\text{g-атом катиона}$ $\text{g-мол} \text{ целлюлозы}$	Ионный радиус, Å	Выход <sup>1</sup> левоглюкозана, %	Выход <sup>1</sup> продуктов глубокого распада, %
---------	------	--------------------------------	--------------------------------------	---	------------------	-------------------------------------	---

Хлопковая целлюлоза, образец № 1

1	Не добавлялась	0,03	—	—	—	48	52
---	----------------	------	---	---	---	----	----

Образец № 1 с добавкой хлоридов

2	CsCl	0,87	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1,5	1,65	0	100
3	KCl	0,30	$3,6 \cdot 10^{-4}$	1,2	1,33	1—2	98—99
4	NaCl	0,30	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1,5	0,98	1—2	98—98
5	NaCNS	0,42	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1,5	0,98	1—2	98—99
6	LiCl	0,30	$6,2 \cdot 10^{-4}$	2,0	0,78	6,0	94,0
7	BaCl <sub>2</sub>	1,07	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1,5	1,43	9,0	91,0
8	CaCl <sub>2</sub>	0,77	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1,5	1,06	15,0	85,0
9	ZnCl <sub>2</sub>	0,66	$4,4 \cdot 10^{-4}$	1,5	0,83	39,0	61,0

Образец № 1 с добавкой сульфатов

10	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,93	$4,7 \cdot 10^{-4}$	1,5	1,65	4,0	96,0
11	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3	$3,8 \cdot 10^{-4}$	1,3	0,98	12,0	88,0
12	FeSO <sub>4</sub>	0,74	$4,2 \cdot 10^{-4}$	1,4	0,83	22,0	78,0
13	ZnSO <sub>4</sub>	0,78	$4,2 \cdot 10^{-4}$	1,4	0,83	16,0	84,0

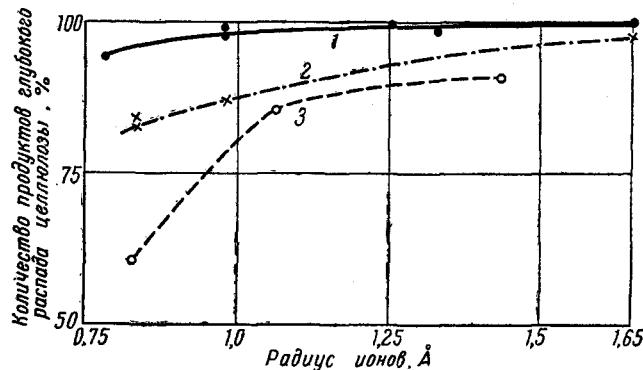
Образец № 1 с добавкой различных количеств солей

14	NaCl	0,04	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,98	10,0	90,0
15	То же	0,3	$4,6 \cdot 10^{-5}$	1,5	0,98	1,2	98—99
16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,98	22,0	78,0
17	То же	0,1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,4	0,98	19,0	81,0
18	» »	0,3	$3,8 \cdot 10^{-4}$	1,3	0,98	12,0	88,0
19	» »	3,0	$3,7 \cdot 10^{-3}$	13,4	0,98	12,0	88,0
20	ZnSO <sub>4</sub>	0,3	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,83	27,0	73,0
21	То же	0,78	$4,2 \cdot 10^{-4}$	1,4	0,98	16,0	84,0
22	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Cr	0,1	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,52	43,0	57,0
23	То же	2,6	$1 \cdot 10^{-3}$	3,4	0,52	19,0	81,0

<sup>1</sup> Средние данные из нескольких параллельных опытов.

### Обсуждение результатов

Средний выход левоглюкозана из исходной целлюлозы, содержащей 0,03% золы и 0,0003%  $\text{Na}^+$  (по данным спектрального анализа), составляет 48%, а остальные 52% составляют продукты глубокого распада целлюлозы. Как видно из табл. 1 (опыты 2—5), введение хлоридов одновалентных металлов ( $\text{Cs}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ), а также  $\text{NaCNS}$  приводит при термическом распаде целлюлозы к резкому снижению количества левоглюкозана (до 0—1%) и к увеличению выхода продуктов глубокого распада, достигающего почти 100%. При этом количество солей одновалентных



Влияние радиуса катиона на распад целлюлозы

1 —  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{NaCNS}$ ; 2 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ; 3 —  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ . (Содержание катиона  $3,6 \cdot 10^{-4}$  —  $4,6 \cdot 10^{-4}$  г-атома)

металлов, введенных в образец № 1, составляет от 0,87 до 0,3%, что отвечает  $3,6 \cdot 10^{-4}$ — $4,6 \cdot 10^{-4}$  г-атома катиона по отношению к навеске.

Следует отметить, что из одновалентных катионов наиболее эффективным является  $\text{Cs}$ , при действии которого на целлюлозу выход левоглюкозана равен нулю. Несколько слабее действует соль лития, давая до 6% левоглюкозана. Хлориды двухвалентных металлов являются менее эффективными, в особенности  $\text{ZnCl}_2$  (опыты 7—9). Сульфаты (опыты 10—13) в сопоставимых условиях дают более низкий выход продуктов глубокого распада целлюлозы, чем хлориды (за исключением  $\text{ZnCl}_2$ , опыт 9).

Из табл. 1 видно (опыты 16, 18 и 18, 19), что изменение концентрации соли, например,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  от 0,05 до 0,3%, увеличивает количество продуктов глубокого распада целлюлозы с 76 до 88%; дальнейшее увеличение концентрации соли от 0,3 до 3% не оказывает влияния на процесс термораспада. Увеличение содержания  $\text{NaCl}$  в целлюлозе с 0,04 до 0,3% (опыты 14, 15) увеличивает количество продуктов распада всего лишь на 8%. Такой же порядок можно отметить и для других солей (опыты 20—23).

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что наличие в целлюлозе любой из примененных солей приводит к увеличению выхода продуктов ее глубокого разложения. При этом совершенно очевидно, что соли действуют селективно. Соли одновалентных металлов при равном содержании их в целлюлозе значительно более активно влияют на направление термического распада, чем соли двухвалентных металлов.

Хлориды металлов оказывают большее влияние на термический распад целлюлозы, чем их сульфаты (за исключением  $\text{ZnCl}_2$ ).

Из приведенных данных видно, что на термораспад оказывает также некоторое влияние химическая природа и валентность аниона. Для

солей натрия и цезия количество продуктов глубокого распада целлюлозы больше, когда анионами являются  $\text{Cl}'$  и  $\text{CNS}'$ , а не  $\text{SO}_4''$ . Для цинка наблюдается обратный порядок.

Приведенные данные указывают на то, что при термическом воздействии на целлюлозу, содержащую соли одновалентных металлов, может произойти ее полный распад с разрывом элементарного звена.

Представляло интерес сопоставить влияние неорганических солей на термораспад целлюлозы с физическими свойствами катиона и аниона соли. С этой целью мы связали активность соли с радиусом ее катиона.

На рисунке показано влияние радиуса катиона примененных солей на количество продуктов глубокого распада целлюлозы. В общем при равном содержании катионов в целлюлозе с повышением радиуса катиона увеличиваются деструкция и выход продуктов глубокого распада целлюлозы. Для хлоридов (кривая 1) и сульфатов (кривая 2) одновалентных металлов, а также роданистого натрия увеличение радиуса катиона меньше влияет на количество образующихся продуктов глубокого распада целлюлозы, чем для хлоридов двухвалентных металлов. На основании экспериментальных данных мы сделали попытку объяснить действие солей на направление термического распада целлюлозы. С этой целью мы предполагали, что изменение направления термического распада целлюлозы, содержащей неорганические соли, может быть обусловлено ее дегидратацией в присутствии ионов последних. Мы постарались установить, имеется ли прямая зависимость процесса термораспада от стехиометрических соотношений катиона соли и OH-групп целлюлозы или этот процесс является катализитическим.

Расчет зависимости числа OH-групп, приходящихся на один атом катиона для крайних значений содержаний соли в целлюлозе (табл. 2), показал, что одному атому катиона при содержании соли в целлюлозе, равном 0,05%, соответствует 2780 OH-групп, а при содержании соли 3% — 46,4 OH-групп.

Таблица 2

## Число OH-групп целлюлозы, приходящееся на один атом катиона соли

Содержание соли в целлюлозе, % <sup>1</sup>	Количество целлюлозы, г	Количество катиона в целлюлозе, г·атом	Количество гидроильных групп в целлюлозе	Количество гидроильных групп на 1 атом катиона
0,05	9,4	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$10,5 \cdot 10^{22}$	$2,78 \cdot 10^3$
3	9,4	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$10,5 \cdot 10^{22}$	46,4

<sup>1</sup> Процентное содержание соли в целлюлозе дано для  $\text{NaCl}$ .

Следовательно, в процессе распада целлюлозы, пропитанной растворами солей, лишь небольшая часть OH-групп может непосредственно контактироваться с катионом соли, а свободные от катиона звенья должны были бы распадаться с образованием левоглюкозана, чего нет в действительности. Поэтому можно считать, что влияние соли имеет катализитический характер. Кроме того, мы рассчитали соотношения удельных поверхностей соли и целлюлозы, показав, что поверхность целлюлозы, занимаемая солью, составляет лишь несколько сотых ( $\sim 0,02$ ) от величины всей поверхности целлюлозы [7], что также позволяет предположить катализитическую природу действия неорганических солей на термораспад целлюлозы.

В заключение авторы приносят сердечную благодарность В. А. Каргину за внимание к работе и ценные советы и сотруднику аналитической лаборатории ГЕОХИ АН СССР М. Ф. Парапонову за проведение спектроскопического анализа зольных компонентов наших целлюлоз.

### Выводы

1. Неорганические соли оказывают селективное влияние на химические превращения целлюлозы при повышенных температурах.
2. Из исследованных солей наибольшей активностью обладают хлориды одновалентных металлов.
3. Неорганические соли, содержащиеся или введенные в целлюлозу, при термическом воздействии на нее способствуют разрыву макромолекул целлюлозы по С—С-связям с образованием продуктов ее глубокого распада.
4. На направление термического распада целлюлозы также оказывает влияние химическая природа аниона.
5. Влияние солей на направление термического распада целлюлозы, по-видимому, обусловлено их катализитической активностью.
6. Можно предположить, что аналогичное действие соли могут оказать и при воздействии на другие природные и синтетические полимеры, имеющие полярные группы в элементарных звеньях своих макромолекул.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 VII 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андреевская, Докл. АН СССР, 115, 1122, 1957.
2. О. П. Голова, Р. Г. Крылова, Докл. АН СССР, 116, 419, 1957.
3. О. П. Голова, Р. Г. Крылова, И. И. Николаева, Высокомолек. соед., 1, 1295, 1959.
4. Н. J. P. Venn. J. Textile Inst., 15, 414, 1924.
5. J. L. Madorsky, V. E. Hart, U. S. Straus, J. Research. Natl. Bur. Standards, 56, 343, 1956; 60, 2853, 1958.
6. Я. В. Эпштейн, О. П. Голова, Л. И. Дурынина. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1126.
7. К. П. Мищенко, С. А. Талмуд, В. И. Якимова, Коллоидн. ж., 21, 334, 1959.

### EFFECT OF INORGANIC COMPONENTS ON C—C CLEAVAGE DURING THERMAL DEGRADATION OF CELLULOSE

*O. P. Golova, Ya. V. Epshteyn, L. I. Durynina*

#### Summary

The effect of inorganic components on the direction of the thermal degradation of cellulose has been investigated. Inorganic salts contained in or added to cellulose have been found to promote C—C cleavage but not C—O—C cleavage of the macromolecule during thermal degradation. Ultimate breakdown products are formed. Inorganic salts have a selective action on the direction of the thermal degradation of cellulose. The highest activity is manifested by the salts of univalent metals, particularly chlorides. Small quantities of chlorides of univalent metals (1.3—1.5 g. atom cation per 1 g. molecule cellulose, the extent of polymerization of which is 200, or 0.3—0.4 per cent by weight) give rise to 98—100% of ultimate breakdown products. During thermal breakdown in the presence of 0.03—0.05% salts, including 0.0003% sodium cation the ultimate breakdown products comprise 52% and the yield of laevoglucosan is 48%. It has been suggested that a similar effect may be exerted by inorganic components in the thermal degradation of other natural and synthetic polymers, the elementary units of which contain polar groups.