

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ УДЕЛЬНЫМ ВЕСОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ЕЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ
И ЭТАНОЛИЗЕ

В. И. Шарков, В. П. Леванова

Как известно, природные и регенерированные препараты целлюлозы, при гидролизе их разбавленными кислотами в гетерогенной среде, обнаруживают одновременное присутствие в них легко- и трудногидролизуемых структурных элементов [1].

Соотношение между ними, в зависимости от истории препарата, колеблется в широких пределах. По мере растворения легкогидролизуемой части целлюлоза самопроизвольно теряет волокнистую структуру и, превращаясь в гидроцеллюзду, распадается на частички неопределенной формы и различных размеров. Так, например, при гидролизе хлопковых и древесных волокон наиболее часто встречающиеся размеры частичек лежат в пределах от 30 до 130 μ . Небольшая часть их имеет размеры от 7 до 30 μ . И только в очень небольшом количестве встречаются переходящие в водный раствор частицы с размерами около 2 μ . Энергичное растирание этих частиц в избытке воды, например в мельнице Лампена, лишь в незначительной степени способствует дальнейшему их измельчению [2].

Создается впечатление, что волокна целлюлозы состоят из перемежающихся макроструктур с резко различной реакционной способностью.

Одновременно, под влиянием гидролиза, в тех же условиях макромолекулы природной целлюлозы быстро укорачиваются до определенного предела, после чего средняя степень полимеризации остается почти постоянной [3]. Эта «пределная» степень полимеризации у природной хлопковой целлюлозы составляет $\sim 200-210$, что отвечает средней длине целлюлозных макромолекул в 0,2 μ . Размер таких деструктированных макромолекул целлюлозы в 10—60 раз меньше размеров частичек гидроцеллюлозы, на которые распадается гидролизованная исходная целлюлоза.

При применении энергичных средств расщепления, например с помощью ультразвука [4], исследователям удалось разрушить мелкие растворимые в воде трудногидролизуемые частички гидроцеллюлозы на структурные элементы, длина которых отвечала средней длине остатков макромолекул целлюлозы после частичного гидролиза их.

Таким образом, при частичном гетерогенном гидролизе целлюлозы параллельно протекают два, по-видимому, не идентичных процесса разрушения, из которых один приводит к образованию относительно крупных трудногидролизуемых частичек гидроцеллюлозы, а второй — к образованию трудногидролизуемых макроструктур, размеры которых отвечают «пределной» степени полимеризации целлюлозы. Оба эти процесса отражают особенности надмолекулярной структуры различных целлюлозных препаратов.

Из изложенного выше следует, что частицы гидроцеллюлозы состоят из мелких структурных элементов, размеры которых совпадают с «пределной» степенью полимеризации целлюлозы. Эти структурные элемен-

ты, несмотря на резко укороченные размеры образующих их макромолекул целлюлозы, принимают участие в образовании относительно прочных и значительно более крупных частиц гидроцеллюлозы.

Отсюда следует, что легкогидролизуемые структурные элементы целлюлозы в исходных образцах ее располагаются между трудногидролизуемыми частичками гидроцеллюлозы и между структурными элементами, отвечающими «предельной» степени полимеризации.

Для определения количества легко и трудногидролизуемых структурных элементов в целлюлозе исследователи обычно применяли различные, условно выбранные, режимы гидролиза [5], не позволявшие количественно характеризовать соотношение между этими структурными образованиями. Наиболее точные данные в этом отношении могут быть получены на основании анализа кинетики гидролиза целлюлозы в сравнимых условиях [1].

Для характеристики различных препаратов целлюлозы этим методом мы применили гидролиз их 10%-ной серной кислотой при 100° [6].

Продолжительность гидролиза изменялась в отдельных опытах от 1 до 50 час. По количеству целлюлозы, превратившейся в глюкозу за определенное время, с помощью уравнения первого порядка [1] вычислялось значение константы скорости гидролиза.

Исследованию подвергались следующие препараты целлюлозы: 1. Длинноволокнистая беленая хлопковая целлюлоза. 2. Та же целлюлоза, предварительно мерсеризованная раствором 18%-ного едкого натра 1 час при 20° и затем отмытая до нейтральной реакции водой и высушенная при 105°. 3. Беленая хлопковая целлюлоза, подвергнутая сухому размолу на мельнице ВНИИГС 1 час при нормальной температуре. 4. Еловая беленая сульфитная целлюлоза, содержащая 91,5% α-целлюлозы. 5. Текстильный вискозный шелк из еловой сульфитной целлюлозы. 6. Беленая целлюлоза лубяных волокон рами, джута, конопли и льна.

На рис. 1, а показано изменение константы скорости гидролиза некоторых из перечисленных выше препаратов целлюлозы. У всех исследованных препаратов константа скорости гидролиза имела наибольшее значение в первые часы реакции. С течением времени величина ее постепенно уменьшается до определенного предела, различного для разных целлюлоз. Это наблюдение подтверждает, что у всех исследованных препаратов целлюлозы имеются легко- и трудногидролизуемые структурные элементы.

Если построить кривые изменения константы скорости гидролиза как функцию глубины растворения целлюлозы, как это приведено на рисунке 1, б, то точки перегиба на этих кривых будут характеризовать количество легкогидролизуемой части целлюлозы.

Этим методом в беленой хлопковой целлюлозе найдено ~ 8% легко-гидролизуемой фракции, в мерсеризованной хлопковой целлюлозе — 13%, в еловой сульфитной целлюлозе — ~ 20%, в вискозном шелке — ~ 25% и в размолотой хлопковой целлюлозе — 42% легкогидролизуемой фракции. Из этой диаграммы также следует, что трудногидролизуемая часть у исследованных целлюлоз отличается различной устойчивостью к гидролизу.

Наименьшее значение константы скорости гидролиза трудногидролизуемой части ее наблюдалось у беленой хлопковой целлюлозы и наибольшее у размолотой целлюлозы.

Для количественной оценки гидролизуемости трудногидролизуемой части в различных препаратах целлюлозы мы условно приняли значение константы скорости гидролиза хлопковой целлюлозы на горизонтальном участке кривых, на рис. 1, а, б равную 1,0. Аналогичные значения константы для других целлюлоз были выражены через коэффициент β, который получался как частное от деления соответствующей константы на константу скорости гидролиза хлопковой целлюлозы. Таким образом, коэффициент β показывает, во сколько раз трудногидролизуемая часть той или иной целлюлозы гидролизовалась быстрее, чем у хлопковой. Полученные

значения коэффициента β для всех исследованных препаратов целлюлозы приведены в таблице.

Сравнительная характеристика трудногидролизуемой части различных целлюлоз

Характеристика целлюлозы	Коэффициент β	Истинный удельный вес целлюлозы	
		исходной	трудногидролизуемого остатка
Беленая хлопковая	1,0	1,545	1,562
Целлюлоза джута	1,8	1,532	1,550
» » льна	1,6	1,541	1,547
» » конопли	1,85	1,541	1,546
» » рами	2,0	1,545	1,545
Мерсеризованная хлопковая	3,1	1,523	1,543
Еловая сульфитная	2,4	1,535	1,542
Вискозный шелк	7,3	1,507	1,537
Размолотая хлопковая	9,1	1,502	1,535

В этой же таблице приведены результаты измерения истинного удельного веса исследованных препаратов целлюлозы до гидролиза и после удаления легкогидролизуемой части. Определение истинного удельного веса производилось методом флотации кусочка целлюлозы в четыреххлористом углероде при различных температурах [7].

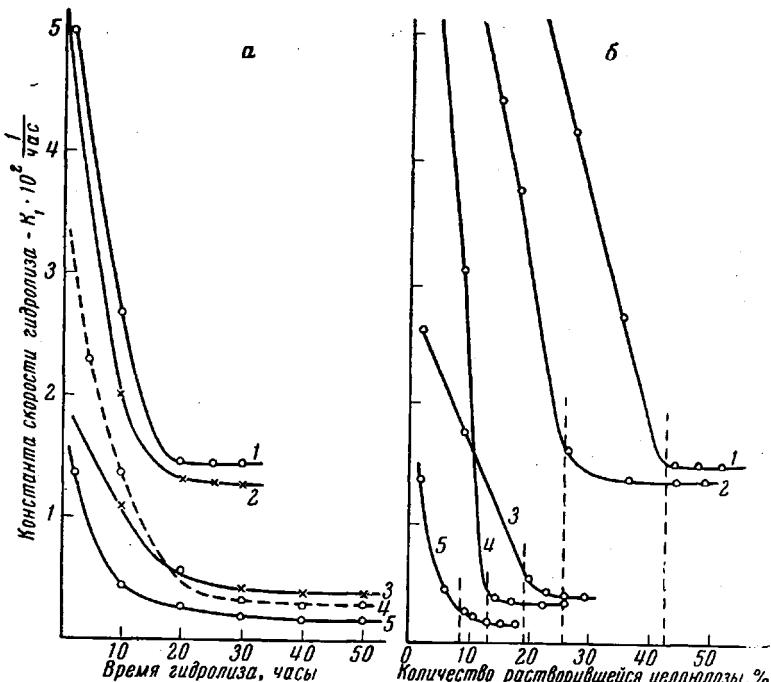


Рис. 1. Изменение константы скорости гидролиза различных препаратов целлюлозы в зависимости от времени гидролиза (а) и от глубины гидролиза (количество растворившейся целлюлозы) (б):

1 — размолотая хлопковая; 2 — вискозный шелк; 3 — древесная; 4 — мерсеризованная хлопковая; 5 — хлопковая целлюлоза

Приведенные в таблице данные показывают, что относительная скорость гидролиза трудногидролизуемой части целлюлозы, в зависимости от характера надмолекулярной структуры препарата, может изменяться от 1,0 у хлопковой целлюлозы до 9,1 у размолотой хлопковой целлюлозы.

Для выяснения зависимости между реакционной способностью целлюлозы и плотностью упаковки ее структурных элементов, на основании данных таблицы, была построена диаграмма (см. рис. 2), где на оси абсцисс отложена относительная скорость гидролиза трудногидролизуемой части целлюлозы (коэффициент β), а на оси ординат удельный вес ее.

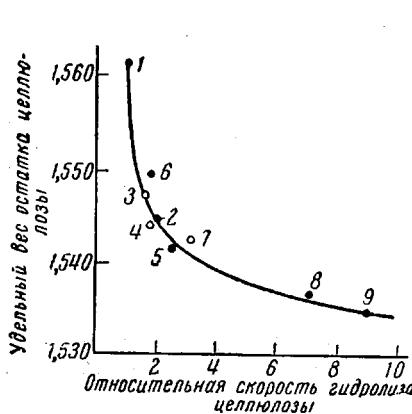


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость между относительной скоростью гидролиза (коэффициент β) трудногидролизуемой части целлюлозы и удельным весом ее:

1 — хлопковая; 2 — рами; 3 — льняная; 4 — конопляная; 5 — еловая сульфитная; 6 — джута
7 — мерсеризованная хлопковая; 8 — вискозный шелк; 9 — размолотая хлопковая целлюлоза

Рис. 3. Изменение константы скорости этанолиза различных препаратов целлюлозы в зависимости от глубины этанолиза (количество растворившейся целлюлозы):

1 — хлопковая; 2 — мерсеризованная хлопковая; 3 — еловая сульфитная; 4 — размолотая и уплотненная водой хлопковая целлюлоза; 5 — вискозный шелк

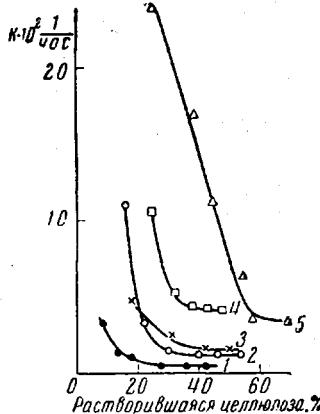


Рис. 3

Полученная кривая показывает наличие обратной зависимости между скоростью гидролиза целлюлозы и ее удельным весом. Чем больше удельный вес целлюлозы, тем медленнее она гидролизуется. Приведенные данные показывают, что с помощью гидролиза разбавленными кислотами можно обнаружить некоторые особенности надмолекулярной структуры целлюлозы.

К сожалению, этот метод исследования целлюлозы не может быть универсальным из-за специфического и весьма энергичного действия воды на упаковку целлюлозных макромолекул, вызывающего в ряде случаев глубокие изменения в надмолекулярной структуре.

Чтобы сохранить преимущества использованного метода гидролиза для исследования макроструктуры целлюлозы и в то же время исключить вредное действие уплотнения структурных элементов в присутствии воды, водная среда была заменена абсолютным этанолом.

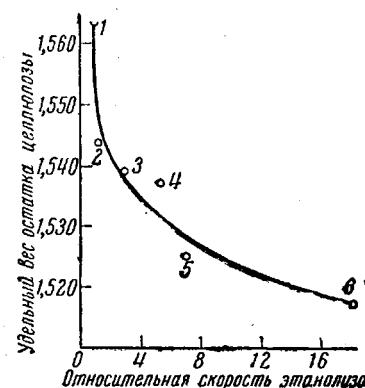
По аналогии с гидролизом этанолиз производили в 10%-ном растворе серной кислоты в абсолютном этаноле при 100°, в запаянных стеклянных ампулах [8]. По окончании этанолиза нерастворившиеся остатки целлюлозы отмывали водой и высушивали при 105° до постоянного веса. Константу скорости растворения целлюлозы в условиях этанолиза вычисляли по аналогии с реакцией гидролиза, с помощью уравнения реакции первого порядка [9].

На рис. 3 показано изменение константы скорости этанолиза различных целлюлоз, вычисленной в промежутках времени, в зависимости от количества целлюлозы, перешедшей в раствор. Приведенные на этом рисунке кривые показывают, что при этанолизе также проявляется наличие в препаратах целлюлозы различных количеств высокореакционной части. После удаления последней остаток целлюлозы подвергается этанолизу с относительно постоянной скоростью, не зависящей от глубины растворе-

ния целлюлозы, но различной для целлюлоз с разной надмолекулярной структурой. Если принять скорость этанолиза труднореагирующей части хлопковой целлюлозы за 1,0, то скорость этанолиза аналогичной части древесной еловой целлюлозы составит 2,7, вискозного шелка 5,3 и для хлопковой размолотой целлюлозы более 18,0. Если размолотую хлопковую целлюлозу предварительно обработать водой 1 час при 100°, то относительная скорость этанолиза труднореагирующей части ее падает до 7,1, т. е. уменьшается почти в 2,5 раза. Обнаружить это изменение реакционной способности целлюлозы с помощью гидролиза не представляется возможным.

Рис. 4. Зависимость между относительной скоростью этанолиза труднореагирующей части целлюлозы и ее удельным весом:

1 — хлопковая; 2 — рами; 3 — еловая сульфитная; 4 — вискозный шелк; 5 — размолотая хлопковая, уплотненная водой при 100°; 6 — размолотая хлопковая целлюлоза



можным, так как в момент соприкосновения целлюлозы с горячим разбавленным водным раствором кислоты наступает ее быстрое уплотнение и, как следствие, снижение реакционной способности.

На рис. 4 показана зависимость между удельным весом препаратов целлюлозы, освобожденных от легкореагирующей части при этанолизе, и относительной скоростью растворения их в условиях этанолиза. Полученная кривая по своей форме аналогична кривой, приведенной на рис. 2, для условий гидролиза. Таким образом, как при гидролизе, так и при алкоголизе в целлюлозе обнаруживается присутствие легко- и труднореагирующих частей, причем реакционная способность последней тем больше, чем меньше ее плотность. Приведенные данные подтверждают наличие определенной зависимости между надмолекулярной структурой целлюлозы и ее реакционной способностью при гетерогенном гидролизе и этанолизе.

Выводы

1. Подтверждено наличие в различных препаратах природных и регенированных целлюлоз структурных образований, резко отличающихся по скорости гидролиза и этанолиза.

2. Измерена относительная скорость гидролиза и этанолиза труднореагирующей части целлюлозы и показано наличие обратной зависимости между этой величиной и плотностью упаковки структурных элементов целлюлозы.

Научно-исследовательский институт
гидролизной и сульфитно-спиртовой
промышленности

Поступила в редакцию
9 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Шарков, Гидролизное производство, т. I, ГЛТИ, М., 1945, стр. 141; В. И. Шарков, Г. Д. Парамонова, М. Н. Кликашева, Ж. прикл. химии, 21, 1073, 1948.
2. В. И. Шарков, М. Н. Кликашева, Г. Д. Парамонова, Сб. трудов ВНИИГС, 3, 22, 1950.
3. H. Staudinger, M. Sorkin, Berg. 70, 1565, 1937; R. F. Nickerson, J. A. Habrle, Industr. and Engng. Chem., 39, 1507, 1947; В. И. Шарков, О. А. Добуш, Г. Д. Парамонова, Сб. трудов ВНИИГС, 3, 31, 1950.
4. B. G. Ranby, Makromolek. Chem., 13, 40, 1955; B. G. Ranby, E. Ribi, Experientia, 6, 12, 1950.

5. F. W. Baneg, E. Pacsu, Text. Res. J., 22, 385, 1952; F. Grenner, V. Frilette, H. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 70, 877, 1948; I. A. Howsam, Text. Res. J., 19, 152, 1949; W. E. Roseveare, Industr. and Engng. Chem., 44, 168, 1952.
6. В. И. Шарков, В. С. Муромцева, Г. Д. Парамонова, Ж. прикл. химии, 21, 1037, 1948.
7. В. И. Шарков, В. П. Леванова, Ж. прикл. химии, 32, 2357, 1959.
8. В. И. Шарков, В. П. Леванова, Высокомолек. соед., 1, 730, 1959.
9. В. И. Шарков, И. И. Корольков, А. В. Крупнова, Ж. прикл. химии, 27, 319, 1954.

ON THE RELATION BETWEEN THE SPECIFIC WEIGHT OF CELLULOSE AND ITS REACTIVITY IN HYDROLYSIS AND ETHANOLYSIS

V. I. Sharkov, V. P. Levanova

Summary

The rate constants of hydrolysis and ethanolysis of cellulose preparations of varying supermolecular structures have been determined. Readily and difficultly reacting structural elements has been shown to be present in all the cellulose specimens investigated. The dependence of the difficultly reacting part of the various preparations hydrolysis and ethanolysis rate upon their packing density has been investigated. The hydrolysis and ethanolysis rates have been shown to be the greater the less the specific weight of the specimen.