

УДК 678.01:54+661.728

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ОКИСЛЕННОЙ  
ДВУОКИСЬЮ АЗОТА**

**III. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ МЕХАНИЗМА РАСТВОРЕНИЯ  
ПОЛИГЛЮКУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ЩЕЛОЧАХ**

*И. Руснак, Д. Левай*

При хирургическом использовании (гигроскопическая вата, марля и т. д.) полиглюкуроновая кислота (ПГК), изготовленная из регенерированной целлюлозы окислением двуокисью азота, рассасывается в организме.

Растворимость ПГК в щелочных растворах впервые описали Шоргин и Хайт [1]. За последние 25 лет многие изучали это растворение, искали объяснение механизма реакции растворения и исследовали взаимосвязь между содержанием карбоксильных групп и растворимостью ПГК в щелочи [2—5]. Результаты этих исследований можно свести к тому, что ПГК с содержанием COOH-групп выше 10% уже растворяется в растворах с минимальным содержанием щелочи при обеспечении необходимого соотношения растворяемого вещества и растворителя. В случае содержания COOH-групп менее 10% растворимость ограничена. Измерением вязкости щелочного раствора ПГК можно обнаружить значительное уменьшение длины цепей [3, 4].

Роговин [6] и Кеньон [7] предполагали, что уменьшение длины цепи наступает не при окислении двуокисью азота, а при растворении ПГК в щелочи. Это старались доказать различными способами. Было установлено, например, что прочность на разрыв препаратов ПГК немного меньше, чем неокисленной целлюлозы. Унру и Кеньон [7] в связи с химическими реакциями, наступающими при щелочном растворении, обратили внимание на так называемое «экстра поглощение щелочи» (extra alkali consumption). Под этим подразумевается повышение поглощения щелочи, измеренное непосредственно после растворения, в зависимости от времени выдержки щелочного раствора. При объяснении реакций, наступающих в щелочном растворе, кроме образования карбоксильной группы на шестом кислородном атоме, предполагали наличие также кетонных групп в целлюлозе, окисленной двуокисью азота.

По исследованиям Иванова и Каверзневой [8], кетонные группы некоторых оксицеллюлоз в щелочных растворах принимают энольную конфигурацию, что, с другой стороны, вызывает неустойчивость соседней глюказидной связи. Если это справедливо в случае ПГК, то кетонные группы молекулы, превращаясь в энольную форму, станут слабыми точками целлюлозной цепи [9].

При исследовании целлюлозы, окисленной метайодной кислотой (диальдегидной целлюлозы), Пачу [10] предполагал, что причиной поглощения щелочи, повышающейся со временем в щелочном растворе, является внутримолекулярная реакция Канницаро. По спектроскопическим исследованиям Ровена [11], в целлюлозе, окисленной двуокисью азота, кроме групп COOH можно обнаружить также кетонные группы.

### Экспериментальная часть

Целью наших исследований являлось выяснение механизма химических реакций, происходящих при растворении ПГК в щелочи и хранении щелочного раствора.

Несмотря на то, что исследование превращений мы провели в растворах щелочей при разных значениях pH, для обсуждения происходящих процессов мы выбрали растворение ПГК в едком натре ввиду того, что растворение в других щелочах происходит аналогичным образом.

В случае содержания COOH-групп выше 10% ПГК растворяется в растворе NaOH любой концентрации за несколько минут при наличии достаточного количества растворителя.

Предполагаемыми причинами растворения являются: 1) в результате реакции, происходящей между щелочью и карбоксильными группами, образуется водорастворимая соль ПГК (образование соли); 2) под влиянием щелочи наступает гидролиз или другая реакция, приводящая к деструкции молекулярной цепи и образованию водорастворимого продукта с короткими цепями (деструкция).

Мы постарались сначала экспериментально доказать, что является причиной растворения и только после этого смогли приступить к исследованию механизма растворения ПГК в щелочи.

**Исследование параметров растворения и физико-химических свойств щелочного раствора.** Чтобы выяснить, не происходит ли растворение ПГК в щелочи в результате образования соли, казалось целесообразным исследовать растворимость ПГК в зависимости от содержания COOH-групп и от концентрации щелочи. При исследовании растворимости ПГК в NaOH по образцам с содержанием COOH-групп 1,82—19,5% было установлено следующее: 1) в растворе NaOH с концентрацией выше 8% все образцы растворились; 2) образцы с содержанием COOH-групп выше 10% растворяются независимо от концентрации щелочи; при содержании COOH-групп ниже 10% они, как правило, не растворяются в растворе щелочи ниже 8%; 3) ПГК, растворенную в щелочи нельзя добавлением кислоты количественно высадить из раствора; осадок обнаруживается только в том случае, если содержание COOH-групп ниже 10%. Очевидно, что причиной растворения не может быть только образование натриевой соли. Тот факт, что растворенную ПГК добавлением кислоты нельзя осадить из раствора указывает на то, что при растворении в щелочном растворе, кроме образования натриевой соли, происходит также какой-то процесс деструкции.

Деструкцию цепи можно было доказать измерением вязкости и подавлением полярографического кислородного максимума [12]. Измерением вязкости щелочных растворов была найдена связь между кажущимся коэффициентом полимеризации после деструкции цепей и содержанием COOH-групп ПГК (рис. 1 и цифровые данные, приведенные ниже):

Содержание COOH, %	0,00	1,85	4,06	5,52	7,60	9,60	12,00	18,00
Кажущийся коэффициент полимеризации	250	115	63	49	43	33	28	21

Полученную зависимость можно объяснить или деструкцией целлюлозы при получении ПГК окислением двуокисью азота, или деструкцией цепей только в результате действия щелочи во время растворения. Для решения этого вопроса мы приготовили шесть образцов ПГК с раз-

ным содержанием COOH-групп таким образом, что образцы, принадлежащие к каждой группе, получались окислением одних и тех же образцов с разными коэффициентами полимеризации. Эти образцы ПГК мы растворили в щелочи и измерили вязкость и степень подавления полярографического кислородного максимума полученных растворов (см. табл. 1).

Из результатов измерения степени подавления полярографического кислородного максимума, характеризующий коэффициент полимеризации,

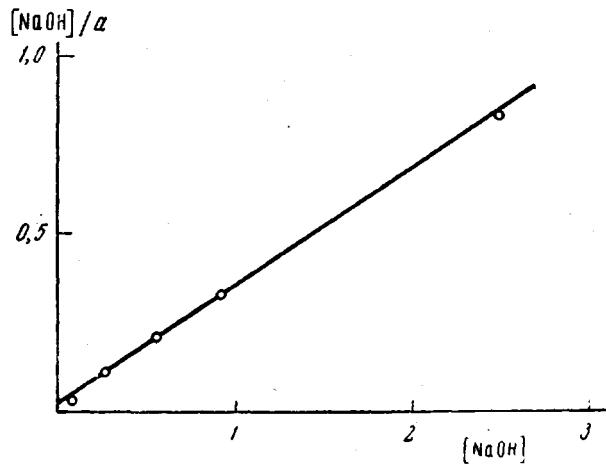


Рис. 1. Изменение значений  $(\text{NaOH}/a)$  в зависимости от концентрации NaOH

и измерений вязкости было установлено, что в щелочном растворе ПГК длина цепи не зависит от среднего коэффициента полимеризации целлюлозы до окисления и зависит исключительно от содержания COOH-групп.

Из этого следует, что причиной понижения коэффициента полимеризации является не кислотный гидролиз, происходящий одновременно с окислением двуокисью азота, а чувствительность к щелочи, которая пропорциональна содержанию COOH-групп.

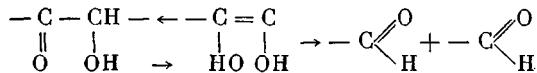
Свойства ПГК

Таблица 1

Средний коэффициент полимеризации исходного образца	Содержание COOH, %	Относительная вязкость 1%-ного раствора ПГК в 8%-ном NaOH		Высота полярографического кислородного максимума, м.м. (0,06% ПГК в 1%-ном растворе NaOH)	Средний коэффициент полимеризации исходного образца	Содержание COOH, %	Относительная вязкость 1%-ного раствора ПГК в 8%-ном NaOH	Высота полярографического кислородного максимума, м.м. (0,06% ПГК в 1%-ном растворе NaOH)
		64	101					
64	18,4	1,001		43	64	5,2	1,029	Плохо растворяется
101	18,2	1,001		41	101	5,7	1,023	То же
202	18,3	1,002		42	202	5,7	1,026	"
250	18,3	1,001		42	250	5,5	1,027	"
64	14,1	1,009		49	64	1,1	1,048	"
101	15,8	1,007		47	101	1,7	1,046	"
202	15,7	1,007		47	202	1,9	1,041	"
250	15,8	1,007		47	250	1,8	1,042	"
64	11,0	1,010		52	64	0,89	1,051	"
101	10,8	1,012		50	101	0,88	1,052	"
202	10,2	1,013		54	202	0,86	1,051	"
250	10,1	1,013		54	250	0,86	1,050	"

Исследование экстра поглощения щелочи (extra alkali consumption) и механизма растворения. В связи с экстра поглощением щелочи ПГК были предположены два механизма. Во-первых, возможно образование до-

полнительного количества COOH-группа, вызывающих поглощение щелочи в результате щелочного гидролиза глюкозидных связей, которые в присутствии COOH-групп становятся неустойчивыми. Во-вторых, возможно образование альдегидных групп и превращение их в карбоксильные, по реакции Канницаро. Ввиду того, что нельзя предполагать наличия альдегидных групп в самой ПГК, единственной возможностью их образования является существование ендиольной модификации  $\alpha$ -оксикетонной структуры:



При кинетических расчетах принимались во внимание два механизма: омыление и реакция Канницаро. В действительности, конечно, можно учитывать и комбинации этих двух механизмов.

Избыток щелочи, применяемой при исследованиях, был достаточно велик для того, чтобы можно было пренебречь изменением концентрации, что дало возможность применять значительно более простые кинетические уравнения.

Реакция омыления описывается следующим кинетическим уравнением:

$$dx / dt = k' \cdot (a - x); \quad k' = k \cdot [\text{NaOH}], \quad (1)$$

где  $x$  — количество образующихся карбоксильных групп,  $a$  — количество реагирующей целлюлозы.

Количество последней еще не выяснено и нельзя его заместить общим количеством ангидроглюкоз ввиду того, что при омылении необходимо учитывать только глюкозные связи, находящиеся между активированными глюкозидными звенями, содержащими карбоксильные группы.

Для описания наших экспериментальных данных уравнение (1) оказалось неподходящим. При замене исходного количества  $a$  любым реальным значением мы также не получили никакого результата. (Для оценки значения  $a$  в первом приближении можно было использовать экстра поглощение щелочи, достигнутое в конце реакции). Эти результаты не дают оснований объяснять чувствительность ПГК к щелочи предполагаемым наличием в целлюлозе групп сложноэфирного строения.

Уравнение скорости реакции Канницаро использовали в следующей форме:

$$dx / dt = k' \cdot (a - 2x)^2; \quad k' = k \cdot [\text{NaOH}]. \quad (2)$$

Ввиду того, что расходом щелочи при титровании измеряется только одна карбоксильная группа каждого глюкозного звена, при образовании которого исчезают две альдегидные группы, применение множителя  $(a - 2x)$  в уравнении (2) является обоснованным.

Интегральная форма уравнения (2) такова:

$$x = \frac{1}{2} \cdot a \left( 1 - \frac{1}{2ak't + 1} \right). \quad (3)$$

Нанося на график значение  $x$  как функцию  $(1 - (\frac{1}{2ak't + 1}))$ , можно ожидать получения линейной зависимости. По тангенсу угла наклона можно определить общее количество альдегида ( $a$ ). Ввиду того, что  $x$  и  $t$  — измеренные величины, для вычислений было необходимо определить значения  $2ak'$ . Можно доказать, что из любых пар данных  $t_1, x_1$ ;  $t_2, x_2$  следует:

$$2ak' = \frac{t_2x_1 - t_1x_2}{t_1t_2(x_2 - x_1)} \quad (4)$$

Это уравнение явилось подходящим для обработки результатов измерений. Целью наших испытаний и вычислений являлось исследование влияния концентрации щелочи и температуры.

1) Влияние концентрации щелочи. Данные, необходимые для вычислений, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение экстера поглощения щелочи ПГК в зависимости от концентрации применяемого раствора NaOH

Время, час	Кажущееся содержание COOH-групп (%) в x-нормальном растворе NaOH					
	x = 0,03	x = 0,1	x = 0,3	x = 0,6	x = 1,0	x = 2,5
0,25	5,4	4,3	4,9	6,8	7,3	9,9
0,50	6,5	6,9	8,5	10,0	9,7	12,9
0,75	7,7	8,3	10,7	12,8	13,1	15,9
1,00	8,6	9,6	12,6	15,3	16,0	18,9
3,00	12,3	15,4	23,8	25,3	25,3	30,3
6,00	15,1	21,6	26,6	28,1	30,3	34,4
24,00	17,7	27,2	30,1	35,1	36,8	40,0

Исходное содержание карбоксильных групп в исследуемом образце ПГК составляло 18%. Измерения вели при 65°. Данные, приведенные в табл. 2, представляют собой эквиваленты COOH-групп, вычисленные из расхода щелочи свыше первоначального содержания COOH-групп, в % от веса ПГК.

Измерение времени реакции начинали с момента полного растворения. Продолжительность растворения составляла максимально 30 сек.

При помощи приведенного выше расчета можно вычислить значения  $a$  и  $k'$ . Полученные данные приведены ниже:

NaOH, моли	0,114	0,073	0,273	0,920	2,480
Содержание альдегида ( $a'$ ), %	37	58	65	77	82
Число молей альдегида на моль глюкозы ( $a$ )	1,34	2,09	2,35	2,77	2,94
NaOH — $a$	0,0104	0,035	0,116	0,332	0,845
$k'$ (вычисленное из $a'$ )	0,0135	0,0043	0,0058	0,0040	0,0053

Из приведенных данных видно, что значение  $a$  (исходное содержание альдегидов) в значительной мере зависит от концентрации щелочи. Это указывает на то, что в начале процесса, уже в момент растворения, альдегидные группы образуются с большой скоростью, но в количестве, зависящем от концентрации NaOH. Количество образующихся альдегидных групп поразительно велико. В продуктах распада одного ангидроглюкозного звена в предельном значении содержится три альдегидные группы. Исходное содержание альдегидных групп зависит от концентрации щелочи и можно предполагать, что процесс достигает равновесного состояния.

В таком случае имеет силу следующее соотношение:

$$\frac{(a_\infty - a) \cdot [\text{NaOH}]}{a} = \frac{k_2}{k_1}, \quad (5)$$

где  $a_\infty$  — максимально достижимое предельное значение, относящееся к бесконечной концентрации NaOH. Преобразовав уравнение (5), на основании вышеприведенных данных можно найти зависимость между значениями  $(\text{NaOH}/a)$  и относящимися к ним концентрациями NaOH. Получение прямой зависимости доказывает правильность уравнения, а также наступление равновесного состояния. Линейная зависимость видна из рис. 1.

Из тангенса угла наклона прямой получается  $a = 2,94$ ; это означает, что максимальное количество образующихся при растворении альдегидных

групп в продуктах распада одной ангидроглюкозной единицы равно трем.

Это значение поразительно велико и, следовательно, можно считать, что в каждой глюкозной единице содержится не более трех карбонильных групп. Образование такого числа карбонильных групп при окислении двуокисью азота невероятно, но может быть объяснено предполагаемым образованием глиоксала в результате расщепления глюкозного кольца.

Это предположение обосновано тем более, что некоторым авторам (Баттенберг и Берг [13]) удалось обнаружить в щелочном растворе ПГК эритрозу и глиоксаль.

Величину константы скорости  $k'$  можно считать независимой от концентрации щелочи и целлюлозы. Из табл. 2 видно, что значения  $k'$ , за исключением первого значения, не изменились даже при 25-кратном увеличении концентрации щелочи, если учитывать степень разброса величин, часто наблюдающуюся в химии целлюлозы. По отношению к такому изменению концентрации разброс величин мал и направление его неопределенно. Ввиду того, что в наших экспериментах мы изменяли концентрацию целлюлозы до пятикратной величины от начальной и это не вызвало изменения величины константы скорости в каком-либо определенном направлении, можно считать, что значение  $k'$  не зависит от концентрации целлюлозы.

2) **Влияние температуры.** Из результатов исследований, проведенных до настоящего времени, выявляется, что при щелочном растворении целлюлозы протекают последовательно два процесса. При исследовании влияния температуры следует рассматривать отдельно первоначальную быструю реакцию образования альдегидов и медленную реакцию Канницаро.

Влияние температуры на быстрый процесс можно определить из изменений значения  $a$  с температурой. Для этой цели мы изменяли температуру при постоянной концентрации целлюлозы и щелочи. Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Изменение экстра поглощения щелочи в зависимости от температуры при неизменной температуре растворения и выдерживания

Время, часы	Какующееся содержание COOH-групп, % от веса навески ПГК			
	20°	40°	65°	90°
0,25	0,3	0,7	9,1	11,3
0,5	0,8	2,0	11,5	14,3
0,75	1,4	2,7	16,2	18,4
1,0	2,0	3,7	17,6	20,4
3,0	2,8	5,9	22,2	24,5
6,0	4,2	8,1	24,9	29,5
24,0	6,3	12,6	26,6	33,0

Таблица 4

Экстра поглощение щелочи образцами ПГК, растворенными при одной и той же температуре, в зависимости от температуры выдержки

Время, часы	Какующееся содержание COOH-групп, % от веса ПГК		
	40°	60°	80°
0,25	8,6	11,0	14,7
0,50	8,8	12,6	17,8
0,75	9,0	14,0	—
1,00	9,5	14,7	20,4
3,00	11,0	22,7	27,0
6,00	14,0	25,1	—
7,00	15,0	26,0	30,2

С другой стороны, из изменения константы скорости  $k'$  с температурой была найдена зависимость более медленной реакции Канницаро от температуры. Значения  $a$  и  $k'$ , полученные вычислением, следующие:

Температура, °C	20	40	65	90
$a$	0,49	0,96	2,03	2,52
$a'$	13,6	26,8	56,6	70,0
$k'$	0,0121	0,0060	0,0146	0,0100

Из этих данных видно, что начальное содержание альдегидов повышается с повышением температуры. Если принять в качестве максимума полученное выше значение, равное трем молям альдегида на моль глюкозы (= 83,5% эквивалента COOH), то из изменения с температурой кон-

станты равновесия уравнения (5) можно вычислить также теплоту реакции:

$$\frac{83,5 - a}{a} = k^{Q/RT}.$$

Подчинение уравнению Аррениуса, найденное по значениям  $a$ , взятым из вышеприведенных данных, подтверждается также рис. 2. Теплота реакции получается при этом равной 10 350 кал/моль.

Зависимость  $a$  от температуры вытекает из изменения равновесия и подчиняется определенной закономерности. Однако на основании серии

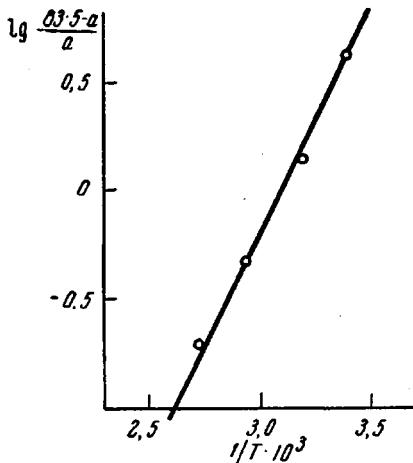


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\lg ((83,5-a)/a)$  от  $1/T$  (по уравнению Аррениуса)

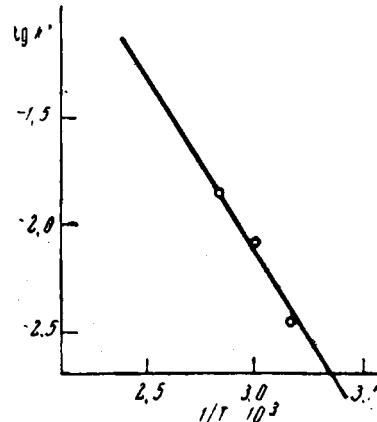


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\lg k'$  от  $1/T$  (по уравнению Аррениуса)

опытов этого нельзя сказать о зависимости константы скорости от температуры. Из данных, приведенных выше, видно, что не имеется однозначного соотношения между температурой и значениями  $k'$ . Можно представить себе, что реакционная способность альдегидов, образующихся при разных температурах, неодинакова, и это, во всяком случае, может влиять на величину  $k'$ . Следует учитывать также известную роль температуры, определяющей скорость реакции. Значения  $k'$  получаются, вероятно, в результате совместного влияния этих двух температурных эффектов.

Для подтверждения этого предположения мы провели другую серию опытов. Из ПГК, содержащей 18% COOH-групп, растворением в 0,1 н. NaOH при 80° приготовили маточный раствор. После растворения определенные части этого раствора быстро охлаждали до разных температур. При таком приготовлении количество полученных альдегидов (значения  $a$ ) было одинаково. С другой стороны, во время медленной реакции Канницаро созданием разных температур представлялась возможность исследовать без всяких мешающих влияний изменение значения  $k'$  в зависимости от температуры. Результаты приведены в табл. 4.

Вычисленные значения  $a$  и  $k'$  приведены ниже:

Температура, °C	40	60	80
$a$	1,23	1,94	1,94
$a'$	34	54	54
$k'$	0,0036	0,0083	0,0140

Из приведенных данных видно, что зависимость значений  $k'$  от температуры является обычной. Подчинение уравнению Аррениуса подтверждается рис. 3.

Найденная графическим путем энергия активации реакции Канницаро равна 7 550 кал/моль.

## Выводы

Исследована растворимость в щелочных растворах и механизм растворения полиглюкуроновой кислоты (целлюлозы, окисленной двуокисью азота). В качестве исходного материала брали регенерированную целлюлозу. В растворе едкого натра концентрацией выше 8% растворялись все образцы полиглюкуроновой кислоты. Образцы, содержащие более 10% COOH-групп, растворялись в щелочи любой концентрации. В случае содержания COOH-групп ниже 10% образцы, как правило, не растворялись в щелочи концентрацией ниже 8%. Причиной растворения является не только образование натриевой соли, но также и реакция разложения, вызывающая деструкцию цепи. Понижение коэффициента полимеризации, наблюдаемое при растворении в растворе щелочи, вызывается не кислотным гидролизом, наступающим при окислении, а чувствительностью материала к щелочи, пропорциональной содержанию COOH-групп.

Кинетическими расчетами показано, что вследствие деструкции щелочью образуется не более трех альдегидных групп из каждого ангидро-глюкозного звена. Взаимодействие альдегидных групп по Каницаро объясняет экстра поглощение щелочи. На обе реакции влияет концентрация щелочи и температура.

Научно-исследовательский институт  
текстильной промышленности  
и научно-исследовательский  
институт органической химии,  
Будапешт, Венгрия

Поступила в редакцию  
28 IV 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин, Э. В. Хант, Ж. общ. химии, 7, 188, 1937.
2. Е. С. Yackel, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 64, 121, 1942.
3. I. Pfeiffer, Angew. Chem., 55, 1, 1949.
4. М. Трейвас, М. Шорыгина, З. А. Роговин, Ж. прикл. химии, 22, 1214, 1949.
5. T. P. Nevell, J. Text. Inst., 42, T 91, 1951.
6. З. А. Роговин, К. Кондрашук, Р. Малахов, Ж. прикл. химии, 23, 418, 1950.
7. P. A. McGee, W. P. Fowler, C. C. Unruh, E. O. I. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 69, 355, 1947.
8. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнова, Успехи химии, 13, 281, 1944.
9. H. Staudinger, Ber., 72, 1709, 1939.
10. E. Pacsu, Text. Res. J., 15, 254, 1945.
11. Y. W. Rowen, C. M. Huszt, E. K. Plyler, Text. Res. J., 17, 504, 1947.
12. I. Rusznák, K. Fukker, I. Králik, Z. phys. Chem. N. F., 17, 61, 1958.
13. E. Battenberg, A. Berg, Chem. Ber., 86, 640, 1953.

## INVESTIGATION OF CELLULOSE OXIDIZED BY NITROGEN DIOXIDE.

### III. KINETICS OF DISSOLUTION OF CELLURONIC ACID IN ALKALI

I. Russznak, D. Levai

Summary

The solubility of celluronic acid (cellulose oxidized by nitrogen dioxide) in alkali solutions has been investigated. The basic material was regenerated cellulose. Sodium hydroxide solution above 8% dissolves all celluronic acid specimens. Specimens with COOH content above 10% dissolved, independent of the alkali concentration; but as a rule they did not dissolve in alkali with concentration below 8%. Hence the cause of the dissolution is not only the formation of a sodium salt, but also the degradation reaction causing breakdown of the chain. The lowering of the degree of polymerization observed on dissolution in alkali solution is caused not by acid hydrolysis which takes place on oxidation, but by susceptibility of the substance towards alkali, proportional to the —COOH content. It can be demonstrated by reaction kinetical calculations that alkaline cleavage leads to the formation of not more than 3 aldehyde groups for each anhydroglucose unit. The canizzaro reaction for the aldehyde groups is an explanation of the extra consumption of alkali. The alkali concentration and temperature affect both reactions.