

УДК 678.01.54:661.728

## О ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

Ю. В. Бресткин, С. Я. Френкель

Как известно, одной из важных характеристик полимеров, влияющих на механические свойства изготовленных из них изделий, является молекулярновесовое распределение (МВР). МВР целлюлозы, используемой в промышленности, формируется в процессе деструкции, имеющей место практически при любой химической обработке исходного продукта.

Исследование деструкции хлопковой целлюлозы при гетерогенном гидролизе разбавленными минеральными кислотами были посвящены работы [1, 2]. Реакцию проводили при низкой температуре ( $< 100^\circ$ ), что исключало влияние процессов диффузии реагента на возникающее МВР. Авторы показали, что при небольших степенях деструкции (падение средневесовой степени полимеризации не ниже 100) имеет место чисто статистический распад макромолекул. Аналогичные явления наблюдаются при ацетилировании хлопковой целлюлозы [3], а также при окислительной щелочной обработке беленой древесной целлюлозы [4].

Исследуя кинетику гетерогенного гидролиза целлюлозы, Шарплс [1] нашел, что в начальной стадии процесса происходят разрывы химически ослабленных связей, образующихся, по-видимому, при частичном окислении исходного продукта. Для изученных автором хлопковых целлюлоз эта стадия соответствовала значениям средневесовой степени полимеризации не ниже 3700. В последующих стадиях процесса происходят разрывы  $\beta$ -глюкозидных связей целлюлозы преимущественно в разупорядоченных областях; связи, находящиеся в упорядоченных областях, при низкотемпературном гидролизе практически не разрушаются. По мнению автора, беспорядочный распад целлюлозных макромолекул свидетельствует о беспорядочном распределении как разупорядоченных областей, так и химически ослабленных связей вдоль «пробной» полимерной цепи. Существуют, однако, данные, которые противоречат представлению с статистическом распределении разупорядоченных участков. Такие данные были получены Гессом [5] при электронно-микроскопическом исследовании целлюлозных микрофибрил и Киссигом [6], использовавшим метод рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами. Эти авторы обнаружили квазипериодическое распределение разупорядоченных участков вдоль наибольшей оси микрофибриллы, которое, согласно предложенной ими модели надмолекулярной организации целлюлозы, соответствует квазипериодическому распределению этих участков вдоль каждой молекулярной цепи. Среднее расстояние между соседними разупорядоченными участками для различных целлюлоз колебалось в пределах 100—200 Å. По мнению Хирла [7], данные Гесса и Киссига свидетельствуют о наличии периодичности в распределении локальных нарушений порядка вдоль микрофибриллы. Предложенная Хирлом бахромчато-фибрillярная модель представляется весьма вероятной для целлюлозы. В этой модели имеет место квазипериодическое распределение неупорядоченных участков вдоль пробной полимерной цепи.

В настоящей работе делается попытка связать два, казалось бы исключающих друг друга, экспериментальных факта — статистический распад

целлюлозных молекул при гетерогенных реакциях и квазипериодическое распределение разупорядоченных участков.

Прежде всего отметим, что периодическому распределению неупорядоченных участков вдоль полимерных волокон присущи различного рода нарушения, из которых наибольший интерес представляют так называемые нарушения второго рода [8]. Известно, что для системы объектов, обладающих указанными нарушениями, отчетливо выражено лишь распределение ближайших соседей, тогда как расстояние между далеко расположеными объектами варьирует в широких пределах. Из рис. 1 видно, что в такой системе отсутствует дальний порядок. Представленные Гессом [5] микрофотографии целлюлозы показывают, что нарушения второго рода присущи периодическому распределению неупорядоченных участков вдоль наибольшей оси микроФИБРИЛЛЫ. В согласии с бахромчато-фибрillярной моделью Хирла этот факт можно трактовать как отсутствие дальнего порядка в распределении неупорядоченных областей вдоль макромолекул.

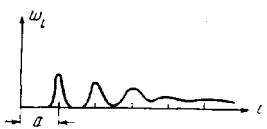


Рис. 1. Нарушения второго рода в одномерной системе точек.  $w_i$  — вероятность нахождения двух точек на расстоянии  $i$  друг от друга,  $a$  — среднее расстояние между точками

Очевидно, что при отсутствии дальнего порядка вероятность нахождения неупорядоченного участка на большом расстоянии вдоль макромолекул от произвольно выбранной ее точки равна весовой доле ( $w$ ) неупорядоченных участков. Соответственно вероятность нахождения упорядоченного участка в указанном месте равна весовой доле ( $1 - w$ ) упорядоченных участков. Иными словами, существует некоторое значение  $a$ , такое, что при  $i > a$

$$w_i \approx \ddot{w}_i \approx w \quad (1)$$

или

$$(1 - \dot{w}_i) \approx (1 - \ddot{w}_i) \approx (1 - w).$$

Здесь  $\dot{w}_i$  — вероятность нахождения в разупорядоченной области (или областях) двух связей одной макромолекулы, расположенных на расстоянии  $i$  звеньев друг от друга;  $\ddot{w}_i$  — вероятность нахождения связи в неупорядоченной области на расстоянии  $i$  от связи, расположенной в упорядоченной области.

Рассмотрим деструкцию большого числа  $N$  молекул, каждая из которых содержит  $P$  звеньев, соединенных химически эквивалентными связями\*. Представим, что все молекулы проходят попаременно через упорядоченные и разупорядоченные области. Если реакция проводится в избытке деструктирующего реагента, число неупорядоченных связей, разрушенных к выбранному моменту времени  $\tau$ , определяется уравнением реакции первого порядка:

$$n_1 = C_1 (1 - e^{-k_1 \tau})$$

Аналогично определяется число разрушенных связей в упорядоченных областях:

$$n_2 = C_2 (1 - e^{-k_2 \tau})$$

Здесь  $C_1 = wN(P - 1)$  и  $k_1$  — начальное число и константа скорости разрыва неупорядоченных связей;  $C_2 = (1 - w)N(P - 1)$  и  $k_2$  — то же для упорядоченных связей. Величины  $a_1 = \frac{n_1}{C_1} = 1 - e^{-k_1 \tau}$  и  $a_2 = \frac{n_2}{C_2} = 1 - e^{-k_2 \tau}$

\* Как уже отмечалось, хлопковая целлюлоза, подвергнутая кратковременному гидролизу и имеющая средневесовую степень полимеризации ниже 3700, не содержит химически ослабленных связей. При изучении кинетики щелочной окислительной деструкции древесной целлюлозы [4] слабые связи также не были обнаружены. В последнем случае была использована беленая сульфитная целлюлоза, предварительно обработанная 18%-ным раствором NaOH (1 час, 20°) и имеющая средневесовую степень полимеризации 1100.

характеризуют вероятности разрыва неупорядоченной и упорядоченной связей соответственно. Так как  $k_1 \gg k_2$ , всегда  $\alpha_1 \gg \alpha_2$ . Величина

$$\alpha = \alpha_1 w + \alpha_2 (1 - w) = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{C_1 + C_2} \quad (2)$$

определяет долю разрушенных связей или степень деструкции.

Значение  $\alpha$  допустим настолько малым, что средний размер образованных молекул превосходит  $a$  и в то же время в несколько раз больше среднего расстояния между соседними неупорядоченными участками. Так как большой период целлюлозных волокон составляет 100–200 Å [6], последнее условие эквивалентно требованию преимущественного содержания в деструктированном образце молекул, степень полимеризации которых превосходит 100 (500 Å).

При деструкции молекула степени полимеризации  $p$  может образоваться либо в результате разрыва двух связей исходной цепочки, расположенных на расстоянии  $p$  звеньев друг от друга, либо при отделении с конца цепочки фрагмента, состоящего из указанного числа звеньев. В первом случае происходят следующие независимые процессы: 1) разрыв некоторой связи  $l$ ; 2) разрыв связи  $l + p$  ( $l$  и  $l + p$  обозначают номера соответствующих связей одной из цепей; 3) сохранение в целости  $p - 1$ -связей, лежащих между ними.

Если считать, что в рассматриваемой нами системе не существует корреляции между вероятностью нахождения неупорядоченного участка в произвольной точке макромолекулы и расстоянием этой точки от ее конца, то у  $wN$ -макромолекул связи  $l$  находятся в неупорядоченных областях, а у  $(1 - w)N$ -макромолекул — в упорядоченных. Вероятность образования молекулы путем разрыва связи  $l$  и  $l + p$  может быть выражена в следующей форме

$$L(l - l + p) = w N \alpha_1 \left[ \prod_{i=1}^{p-1} 1 - \alpha_1 \dot{w}_i - \alpha_2 (1 - \ddot{w}_i) \right] [\alpha_1 \dot{w}_p + \alpha_2 (1 - \ddot{w}_p)] + \\ + (1 - w) N \alpha_2 \left[ \prod_{i=1}^{p-1} 1 - \alpha_1 \dot{w}_i - \alpha_2 (1 - \ddot{w}_i) \right] [\alpha_1 \dot{w}_p + \alpha_2 (1 - \ddot{w}_p)] \quad (3)$$

При  $p > a$ , согласно выражениям (1) и (2),

$$\alpha_1 \dot{w}_p + \alpha_2 (1 - \ddot{w}_p) \simeq \alpha_1 \dot{w}_p + \alpha_2 (1 - \ddot{w}_p) \simeq \alpha_1 w + \alpha_2 (1 - w) = \alpha,$$

а при  $p$ , в несколько раз превосходящем большой период (см. приложение),

$$\prod_{i=1}^{p-1} 1 - \alpha_1 \dot{w}_i - \alpha_2 (1 - \ddot{w}_i) \simeq \prod_{i=1}^{p-1} 1 - \alpha_1 \dot{w}_p - \alpha_2 (1 - \ddot{w}_p) \simeq \\ \simeq [1 - \alpha_1 w - \alpha_2 (1 - w)]^{p-1} = (1 - \alpha)^{p-1} \quad (4)$$

Следовательно,

$$L(p - p + l) = w N \alpha_1 (1 - \alpha)^{p-1} \alpha + (1 - w) N \alpha_2 (1 - \alpha)^{p-1} \alpha$$

или

$$L(p - p + l) = N \alpha^2 (1 - \alpha)^{p-1}.$$

Поскольку  $l$  может иметь значения от 1 до  $P - 1 - p$ , вероятность образования молекулы степени полимеризации  $p$  путем разрыва двух связей цепочки равна

$$L_1(p, \alpha) = N(P - 1 - p) \alpha^2 (1 - \alpha)^{p-1}. \quad (5)$$

Аналогично определяется вероятность образования фрагмента степени

полимеризации  $p$  путем разрыва одной связи:

$$L_2(p, a) = 2 \left\{ wN \left[ \prod_{i=1}^{p-1} 1 - a_1 \dot{w}_i - a_2(1 - \dot{w}_i) \right] [a_1 \dot{w}_p + a_2(1 - \dot{w}_p)] + \right. \\ \left. + (1-w)N \left[ \prod_{i=1}^{p-1} 1 - a_1 \ddot{w}_i - a_2(1 - \ddot{w}_i) \right] [a_1 \ddot{w}_p + a_2(1 - \ddot{w}_p)] \right\}, \quad (6)$$

где множитель 2 учитывает возможность отделения фрагмента с обоих концов цепочки. При отсутствии дальнего порядка в распределении неупорядоченных участков вдоль цепи и достаточно малом значении  $a$  выражение (6) сводится к виду:

$$L_2(p, a) = 2Na(1-a)^{p-1} \quad (7)$$

Складывая (5) и (7), находим вероятность образования молекулы с числом звеньев  $p$ :

$$L(p, a) = Na(1-a)^{p-1} [(P-1-p)a + 2] \quad (8)$$

Поскольку вероятность сохранения  $p-1$ -связей, согласно уравнению (4), равна  $(1-a)^{p-1}$ , вероятность сохранения исходной цепочки может быть определена как

$$L(P, a) = N(1-a)^{P-1} \quad (9)$$

Умножая (8) и (9) на вес одной молекулы, равный  $ri$ , где  $i$  — вес элементарного звена, и относя произведение к весу всех образованных молекул, равному  $NPi$ , получаем выражения, определяющие концентрацию образованных и неразрушенных молекул:

$$q_w(p) = a(1-a)^{p-1} \left[ \frac{(P-1-p)a + 2}{P} \right], \quad 1 < p < P, \quad (10)$$

$$q_w(P) = (1-a)^{P-1} \quad (11)$$

Если значение  $P$  достаточно велико и  $\bar{p} \ll P$  (где  $\bar{p}$  — средний размер молекул, образованных при деструкции), множитель  $[(P-1-p)a + 2]/P$  в выражении (10) мало отличается от  $a$ , и в указанных условиях реализуется наиболее вероятное распределение:

$$q_w(p) = a^2 p (1-a)^{p-1} \simeq a^2 p e^{-ap}$$

Уравнения (10) и (11) впервые были получены Монтроллом и Симхой [9] при рассмотрении деструкции цепочки степени полимеризации  $P$ , все связи которой имеют равную вероятность разрыва. Решенная авторами задача соответствует условиям гомогенного гидролиза эфиров целлюлозы, при котором, как известно, происходит беспорядочный распад цепей [10]. Идентичность уравнений, полученных нами, уравнениям Монтролла и Симха показывает, что при отсутствии дальнего порядка в распределении разупорядоченных участков и малых степенях деструкции распад молекул в гетерогенных реакциях также может рассматриваться как беспорядочный. Иными словами, периодичность в распределении разупорядоченных участков при указанных условиях не отражается на характере результирующего распределения.

В заключение рассмотрим МВР, возникающее при большом числе актов распада, полагая, что они происходят в основном в неупорядоченных участках. Согласно выражению (3), в данном случае должно возникать достаточно узкое распределение, причем средний размер образовавшихся молекул должен соответствовать среднему размеру упорядоченных участков. Такое заключение, однако, не согласуется с экспериментальными данными фракционирования глубокогидролизованной целлюлозы, которая, как ока-

залесь, обладает достаточно широким распределением [11]. Электронномикроскопические определения величины микрофибриллярных фрагментов, отделившихся друг от друга при глубоком гидролизе, также свидетельствуют об отсутствии периодичности в распределении мест разрыва [1]. Эти экспериментальные данные могут быть объяснены влиянием процесса перераспределения разупорядоченных и упорядоченных участков целлюлозы. Как известно, этот процесс имеет место при гидролизе целлюлозы и заключается в превращении части неупорядоченных участков в упорядоченные [1]. По-видимому, в результате такого процесса целлюлоза совершенно утрачивает периодичность в распределении неупорядоченных участков, поэтому неудивительно, что эта периодичность не обнаруживается при анализе продуктов глубокой деструкции.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Для оценки влияния упорядоченности в распределении неупорядоченных участков на величины

$$\prod_{i=1}^{p-1} 1 - \alpha \dot{w}_i - \alpha_2 (1 - \dot{w}_i) \quad (12)$$

и

$$\prod_{i=1}^{p-1} 1 - \alpha \ddot{w}_i - \alpha_2 (1 - \ddot{w}_i) \quad (13)$$

рассмотрим два крайних случая:

1) хаотического распределения неупорядоченных связей вдоль цепи; 2) периодического чередования участков, содержащих равное число неупорядоченных связей. В последнем случае, если  $z$  — расстояние между центрами неупорядоченных участков, то  $zw$  — число связей в одном таком участке.

Первый случай нереален, так как здесь предполагается, что неупорядоченный участок может содержать одну связь.

Очевидно, что все реальные случаи (различное число связей в неупорядоченном участке) являются промежуточными относительно рассматриваемых.

При хаотическом распределении неупорядоченных связей

$$\dot{w}_i = \ddot{w}_i = w$$

и

$$(1 - \dot{w}_i) = (1 - \ddot{w}_i) = (1 - w),$$

поэтому интересующие нас величины равны

$$\prod_{i=1}^{p-1} 1 - \alpha_1 \dot{w}_i - \alpha_2 (1 - \dot{w}_i) = (1 - \alpha)^{p-1} \quad (14)$$

$$\prod_{i=1}^{p-1} 1 - \alpha_1 \ddot{w}_i - \alpha_2 (1 - \ddot{w}_i) = (1 - \alpha)^{p-1} \quad (15)$$

Обратимся к оценке величины (12) при периодическом распределении неупорядоченных участков. Если  $\alpha_2 < \alpha_1 < 0,1$ , эта величина равна

$$\prod_{i=1}^{p-1} 1 - \alpha_1 \dot{w}_i - \alpha_2 (1 - \dot{w}_i) \approx \exp \left\{ \left[ \alpha_1 \sum_{i=1}^{p-1} \dot{w}_i \right] + \left[ \alpha_2 \sum_{i=1}^{p-1} (1 - \dot{w}_i) \right] \right\} \quad (16)$$

В приведенное выражение входят суммы  $\sum_{i=1}^{p-1} \dot{w}_i$  и  $\sum_{i=1}^{p-1} (1 - \dot{w}_i)$ , которые надо определить. С этой целью проанализируем зависимость  $\dot{w}_i$  от  $i$ .

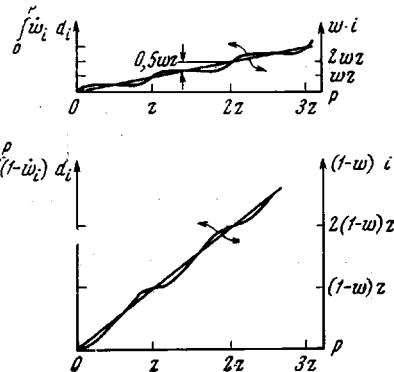


Рис. 7. Суммарное содержание неупорядоченных и упорядоченных связей на участке молекул из  $p$ -звеньев при периодическом распределении разупорядоченных областей. Начало участка совпадает с неупорядоченной связью

Очевидно, что при периодическом распределении вероятность нахождения неупорядоченной связи на расстоянии  $nz$  от идентичной ей связи равна единице. Здесь  $n$  — целое число,  $nz < P$ . Число пар неупорядоченных связей, расположенных на расстоянии  $nz$ , пропорционально содержанию этих связей в одном участке, т. е.  $zw$ ; число же пар, расположенных на расстоянии  $nz \pm 1$ , пропорционально  $zw - 1$ . Отсюда вероятность нахождения двух неупорядоченных связей на расстоянии  $nz \pm 1$  равна  $1 - (1/n)$ . Рассуждая аналогично, нетрудно заключить, что вероятность нахождения двух неупорядоченных связей на расстоянии  $i$  друг от друга равна

$$\dot{w}_i = \begin{cases} 1 - \frac{k}{zw}, & i = nz + k, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad zw, \\ 0, & nz + wz \leq i \leq (n+1)z - wz \end{cases}$$

Соответственно, вероятность нахождения упорядоченной связи на расстоянии  $i$  от неупорядоченной равна

$$(1 - \dot{w}_i) = \begin{cases} 1, & nz + wz \leq i \leq (n+1)z - wz \\ 1 - \frac{k}{zw}, & i = nz + k \end{cases}$$

При больших значениях степени полимеризации можно пренебречь ее дискретностью

$$\text{и считать } \sum_{i=1}^{p-1} \dot{w}_i \simeq \int_0^{p-1} \dot{w}_i di,$$

а

$$\sum_{i=1}^{p-1} (1 - \dot{w}_i) \simeq \int_0^{p-1} (1 - \dot{w}_i) di$$

Зависимости  $\int_0^p \dot{w}_i di$  и  $\int_0^p (1 - \dot{w}_i) di$  от  $p$  представлены на рис. 2. Как видно из

рисунка, при  $p > z$  величина  $\int_0^p \dot{w}_i di$  мало отличается от  $wp$ , а  $\int_0^p (1 - \dot{w}_i) di$  от  $(1 - w)p$ . Поэтому в указанных условиях справедливы приближенные равенства

$$\sum_{i=1}^{p-1} \dot{w}_i \simeq w(p-1) \quad (17)$$

и

$$\sum_{i=1}^{p-1} (1 - \dot{w}_i) \simeq (1 - w)(p-1). \quad (18)$$

Комбинируя (17) и (18) с (16), получаем:

$$\prod_{i=1}^{p-1} [1 - a_1 \dot{w}_i - a_2 (1 - \dot{w}_i)] \simeq \exp [-[a_1 w(p-1) + a_2 (1-w)(p-1)]] \simeq (1-a)^{p-1} \quad (19)$$

Сравнивая (14) и (19), можно заключить, что величина (12) при  $p > z$  слабо зависит от распределения разупорядоченных участков вдоль цепи. Аналогичным путем это же можно показать для величины (13).

## Выводы

Теоретически показано, что квазипериодическое распределение неупорядоченных участков вдоль целлюлозных микрофибрилл не должно отражаться существенным образом на молекулярновесовом распределении, возникающем в гетерогенных реакциях целлюлозы при небольшом числе актов разрыва цепи.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 X 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Sharples, J. Polymer Sci., **13**, 393, 1954; **14**, 95, 1954.
2. H. Vink, R. Wikström, Svensk Papperstidn., **3**, 55, 1963.
3. В. М. Голубев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A10**, 750, 1968.
4. Ю. В. Бресткин, М. М. Чочиева, Ж. прикл. химии, **40**, 2049, 1967.
5. K. Hess, H. Mahl, E. Gutter, Kolloid-Z., **155**, 1, 1957.
6. H. Kiessig, Das Papier, **12**, 117, 1958.
7. J. Nearg, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1175, 1963.
8. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
9. E. W. Montroll, R. J. Simha, J. Chem. Phys., **8**, 721, 1940.
10. Н. Гасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
11. В. И. Шарков, Труды института лесохозяйственных проблем АН ЛатвССР, 1955, стр. 8.

## ABOUT CELLULOSE DEGRADATION IN HETEROGENEOUS REACTIONS

*Yu. V. Brestkin, S. Ya. Frenkel*

### Summary

It has been theoretically shown that quasiperiodical distribution of unordered regions along cellulose microfibrill does not have to considerably effect molecular weight distribution arising after heterogeneous reactions of cellulose with few acts of the chain rapture.