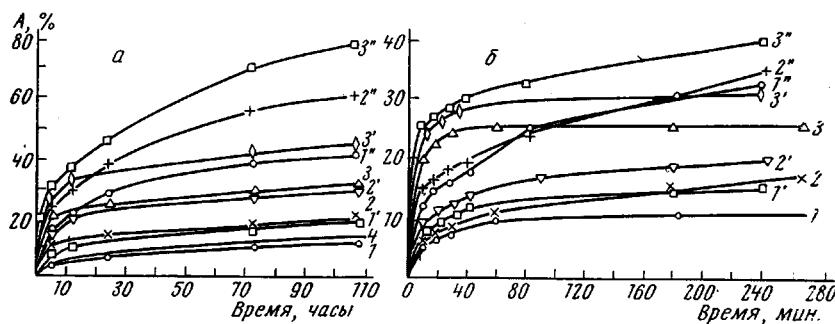


**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ГИДРОЛИЗА
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СМЕШАННОГО ПОЛИСАХАРИДА,
СОДЕРЖАЩЕГО ЗВЕНЬЯ 3,6-АНГИДРОГЛЮКОЗЫ**

**Л. П. Ткачева, Г. Г. Френкель, Л. С. Галльбрайх,
З. А. Роговин**

В общей проблеме исследования свойств целлюлозы особое место занимает вопрос о влиянии на физические и химические свойства тонких различий в составе и строении отдельных элементарных звеньев макромолекулы. В этой связи представляет интерес исследование свойств смешанных полисахаридов и, в частности, полисахаридов, содержащих паряду со звеньями глюкозы, звенья 3,6-ангидроглюкозы. Цель данной работы — исследование сравнительной устойчивости в кислой среде ацетальных связей в



Зависимость количества разорванных ацетальных связей ($A, \%$) от продолжительности гидролиза в гетерогенной (а) и гомогенной (б) средах при различных температурах:

а: 1—4—20; 1'—3'—50; 1''—3''—80; б: 1—3—5; 1'—3'—14; 1''—3''—20°; 1, 1', 1'' — хлопковая целлюлоза; 2, 2', 2'' — смешанный полисахарид I (8,3% 3,6-ангидроглюкозы); 3, 3', 3'' — смешанный полисахарид II (42,6% 3,6-ангидроглюкозы); 4 — гидратцеллюлоза

макромолекулах целлюлозы и смешанного полисахарида, содержащего звенья 3,6-ангидроглюкозы.

Синтез этого полисахарида осуществляли по методике [1] щелочным омылением тозилатов целлюлозы. Моносахаридный состав смешанных полисахаридов был определен методом количественной хроматографии на бумаге продуктов их полного гидролиза [2]. Была исследована скорость гидролиза целлюлозы и смешанного полисахарида в гомогенной и гетерогенной среде. Гидролиз в гетерогенной среде проводили 8%-ным раствором H_2SO_4 при 20, 50 и 80°. В процессе гидролиза определяли значение медных чисел [3] продуктов гидролиза.

Одновременно был исследован процесс гидролиза в гетерогенной среде гидратцеллюлозы, полученной обработкой хлопковой целлюлозы раствором щелочи. Как видно из приведенных на рисунке, а данных (кривая 4), скорость гидролиза гидратцеллюлозы в принятых нами условиях незначительно отличается от скорости гидролиза хлопковой целлюлозы.

Как известно, при определении медных чисел окись меди частично расходуется на окисление гидроксильных групп. Поскольку 3,6-ангидроглюкозные звенья содержат только одну гидроксильную группу у C_2 , смешанный полисахарид должен иметь более низкое предельное значение медного числа продуктов гидролиза, чем целлюлоза; если предельное значение медного числа целлюлозы в принятых нами условиях гидролиза

было равно 148,4, то для смешанных полисахаридов, содержащих 8,3% и 42,6% 3,6-ангидроглюкозных звеньев, оно составляло 118,9 и 101,5 соответственно.

На основании этих данных было рассчитано число разорванных ацетальных связей

$$A = \frac{M.\chi_t}{M.\chi_{\max}} \cdot 100 \%,$$

где $M.\chi_t$ — медное число продуктов гидролиза, достигаемое за время t , а $M.\chi_{\max}$ — предельное значение медного числа продуктов гидролиза данного полисахарида.

Как видно из данных, приведенных на рисунке, скорость гидролиза смешанных полисахаридов выше, чем хлопковой целлюлозы, причем эта разница возрастает с увеличением содержания 3,6-ангидроглюкозных звеньев в макромолекуле смешанного полисахарида.

Увеличение скорости гидролиза может быть связано как с непосредственным влиянием на устойчивость ацетальной связи бициклической системы в 3,6-ангидроглюкозных звеньях, так и с уменьшением общего количества гидроксильных групп, и соответствующим понижением интенсивности межмолекулярного взаимодействия [4].

С целью исключения влияния структуры был проведен гидролиз исследованных препаратов в гомогенной среде (в 58%-ном растворе H_2SO_4 при различных температурах) *. Как видно из приведенных на рисунке, в данных, скорость гидролиза смешанных полисахаридов, содержащих звенья 3,6-ангидроглюкозы, в гомогенной среде так же как и в гетерогенной выше, чем хлопковой целлюлозы. С увеличением содержания 3,6-ангидроглюкозных звеньев различие в скорости возрастает.

В работах [5, 6] было высказано предположение, подтвержденное рядом косвенных экспериментов, что бициклическая система, содержащая 3,6-ангидроцикл и 1,5-пиранозный цикл, является напряженной, вследствие чего возможен переход 3,6-ангидроглюкозных звеньев в открытую форму. Наличие в макромолекуле смешанного полисахарида звеньев 3,6-ангидроглюкозы в открытой форме и соответственно содержание в макромолекуле наряду с ацетальными также и полуацетальными связей, по-видимому, является одной из причин более высокой скорости гидролиза смешанного полисахарида по сравнению с исходной целлюлозой. Кроме того, введение циклов 3,6-ангидроглюкозы в элементарное звено макромолекулы целлюлозы сопровождается, по-видимому, переходом элементарных звеньев из конформации C1 в конформацию 1C [7], что должно усилить напряжение в этой бициклической системе и привести к дополнительному ослаблению связи между элементарными звеньями макромолекулы.

Полученные данные указывают, что в отличие от 3,6-ангидрогликозидов, которые гидролизуются с меньшей скоростью, чем соответствующие гликозиды [8], гидролиз 3,6-ангидроцеллюлозы протекает с более высокой скоростью, чем гидролиз целлюлозы.

Выводы

1. Исследован процесс гидролиза в кислой среде смешанного полисахарида, содержащего звенья глюкозы и 3,6-ангидроглюкозы.

2. Установлено, что скорость гидролиза смешанного полисахарида выше, чем хлопковой целлюлозы. Высказано предположение о причинах увеличения скорости гидролиза.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
3 XII 1969

* Исследуемые образцы растворяли в течение непродолжительного времени (4—5 мин.) в 95%-ной H_2SO_4 , затем раствор разбавляли 20%-ной H_2SO_4 до получения раствора полисахарида в 58%-ной H_2SO_4 . Процесс проводили при 0°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Махсудов, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А9, 1733, 1967.
2. Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, А. Л. Коробицкая, Б. Д. Карцева, Ж. аналит. химия, 10, 124, 1955.
3. Н. Н. Макарова-Землянская, З. А. Роговин, Контроль производства вискозного шелка, изд-во «Химия», 1934.
4. А. А. Конкин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед. 1, 177, 1959.
5. Ю. М. Махсудов, Л. С. Гальбрайх, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 1289, 1966.
6. C. Peat, Advances Carbohydr. Chem., 2, 36, 1946.
7. S. A. Barker, R. Stephens. J. Chem. Soc., 1954, 4550.
8. W. N. Haworth, L. N. Owen, F. Smith. J. Chem. Soc., 1941, 88.

УДК 541.64:678-13

О МЕХАНИЗМЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ИЗОБУТИЛЕНОМ

P. A. Тертерян, T. B. Крейцер, A. P. Голосов

Сведения о свободнорадикальной сополимеризации этилена с олефиновыми углеводородами ограничены лишь несколькими работами [1—5], при этом наименее изучен в качестве сомономера при радикальной сополимеризации этилена изобутилен. Имеется лишь указание на значение относительных активностей для этой пары мономеров: $r_1 = 2,1$ и $r_2 < 0,49$. В предыдущей работе [6] были изложены результаты исследования непрерывного процесса сополимеризации этилена с изобутиленом в условиях различных давлений и концентраций изобутилена и инициатора, а также свойства полученных продуктов. В данной статье на основе исследования структуры сополимеров различного состава сделаны некоторые заключения о механизме и кинетике радикальной сополимеризации этилена с изобутиленом.

Экспериментальная часть

Сополимеризацию этилена с изобутиленом осуществляли при температуре 210° и давлении 1000 кг/см² в условиях непрерывного процесса при времени пребывания в реакционной зоне около 100 сек. с применением в качестве инициатора перекиси трет.бутила.

Исходные вещества и методика проведения синтеза сополимеров этилена с изобутиленом под высоким давлением описаны в работе [6].

Для исследования микроструктуры сополимеров методом ИК-спектров образцы, полученные при различных концентрациях изобутилена, очищали переосаждением из растворов в горячем ксиоле ацетоном.

ИК-спектры снимали на спектрометре Н-800 фирмы «Hilger» с призмой из NaCl и на спектрометре UR-10 с призмой LiF. Низкомолекулярные образцы наносили из раствора или расплава на подложку NaCl; толщину слоя этих образцов оценивали спектроскопически по интенсивности полосы 1460 см⁻¹. Высокомолекулярные образцы исследовали в виде пленок толщиной 40—50 мк, спрессованных при 100—120° и давлении 50 кг/см².

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены некоторые результаты сополимеризации этилена с изобутиленом. Увеличение концентрации изобутилена в реакционной системе в пределах от 0 до 30 мол. % незначительно оказывается на скорости реакции, в то время, как молекулярный вес образующихся продуктов резко снижается от 10 000 до 1770. Это свидетельствует о том, что в данном процессе с введением в систему изобутилена активно протекает передача цепи через молекулы изобутилена.

На рис. 1 представлены ИК-спектры сополимеров, полученных при различных соотношениях мономеров, а также спектры гомополимеров обоих мономеров (полиэтилен синтезирован в условиях, аналогичных сополи-