

УДК 541.64:547.458.81

**ТЕРМИЧЕСКАЯ, КИСЛОТНО-ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ
И ЭНЗИМАТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Филипп Б.

Обзор

В работе изложены некоторые результаты лабораторных исследований по термической, термогидролитической, кислотной и энзиматической деструкциям целлюлозы различного морфологического строения, с различной надмолекулярной структурой. Особое внимание уделяется вопросам о соотношении скоростей расщепления и спивки цепей при пиролизе целлюлозы, а также выяснению общности и различий между кислотно-гидролитической и энзиматической деструкциями. В заключение обсуждаются полученные результаты и возможность их практического использования [1–16].

Введение

Процессы деструкции органических полимеров приобрели за последнее десятилетие большое научное и практическое значение. Важность этой проблемы определяется, с одной стороны, необходимостью повышения долговечности полимерных материалов, а с другой — разработкой способов утилизации полимерсодержащих отходов. Выяснение механизма и кинетики различных процессов деструкции органических полимеров позволяет не только совершенствовать технологию их переработки и рационализировать применение полимерных материалов, но и дает ценную информацию о химическом строении и физической структуре этих материалов, взаимосвязи между их структурой и свойствами. В большинстве случаев деструкция не протекает по механизму деполимеризации и сопровождается разнообразными реакциями первичных продуктов расщепления. Чаще всего используемые на практике процессы деструкции полимеров идут в гетерогенных условиях, в которых лимитирующей стадией являются не химические реакции, а массо- и теплоперенос.

При постановке эксперимента исходили из представления о том, что надмолекулярная структура различных типов целлюлоз характеризуется фибриллярными образованиями с большой или меньшей степенью упорядоченности, а также наличием субмикроскопических пор с различным распределением по размерам как в продольном, так и в поперечном направлениях [5]. Такая структура фибрилл и пор варьировалась либо выбором исходного материала, либо предварительной обработкой образцов целлюлозы.

Для выяснения взаимосвязи между параметрами физической структуры целлюлозы и закономерностями деструкции использовали различные препараты на основе чистого делинта. Для оценки влияния посторонних примесей на найденные закономерности в ряде опытов использовали технические древесины (буковую и еловую), которые обычно применяются для получения вискозных волокон и, кроме того, солома злаковых растений и джут (особенно в опытах по энзиматической деструкции), являю-

щиеся практически важными объектами. В настоящем обзоре в основном рассматриваются работы по деструкции делинта, поскольку в этом случае влияние различных параметров физической структуры на процессы деструкции оказывается наиболее наглядным.

Использованные в работе препараты целлюлозы отличались друг от друга по следующим показателям: 1) по средней длине цепей (т. е. степени полимеризации); 2) по поперечной упорядоченности, которая изменилась путем декристаллизации под действием жидкого аммиака или предварительной обработки едким натром (мерсеризацией); 3) по распределению пор по размерам (варьировалось изменением условий сушки или набухания перед деструкцией); 4) по форме и размерам частиц препаратов (изменялись путем использования сухого или мокрого размола различной интенсивности).

Термическую деструкцию проводили в трубчатой печи в различных средах (N_2 , N_2+H_2O , N_2+H_2O+HCl) при температурах от 105 до 200°. Кислотный гидролиз осуществляли, как правило, при 100° с большим избытком разбавленной соляной или серной кислот; в некоторых сериях опытов применяли неводную среду (ДМСО, изопропанол, метилэтилкетон). При энзиматической деструкции использовали различные фильтраты культур *Trichoderma viride* и *Gliocladium*; процесс проводили при 40°, концентрация субстрата составляла 1%.

Было исследовано влияние условий деструкции на количество твердо-го остатка, его молекулярную массу, набухаемость и растворимость. Степень сшивания контролировали определением количества гель-частиц, нерастворимых в медно-аммиачном реактиве. Для характеристики физической структуры целлюлозы использовали рентгенографический метод, снимки получали под большими углами. Кроме того, определяли размеры гель-частиц и их морфологическое строение; исследовали характер распределения по размерам частиц твердых остатков деструкции, их пористость (распределение пор по размерам и объему). При энзиматической деструкции долю растворимой фракции, образовавшейся в результате обработки целлюлозы указанными культурами, определяли по содержанию восстановливающих веществ и глюкозы.

Процессы деструкции и сшивания при термической обработке. Как видно из рис. 1 термическое расщепление цепей при 170° сильно ускоряется при переходе от нейтральной атмосферы азота к атмосфере азота, содержащего пары воды. Добавление незначительных количеств HCl приводит к дополнительному увеличению скорости разрыва цепей. Во всех случаях начальная стадия деструкции характеризуется константой нулевого порядка, которая была найдена из уравнения

$$1/\alpha t - 1/\alpha_0 = k_0 t,$$

где α — степень полимеризации целлюлозы, k_0 — константа скорости нулевого порядка, t — время. Значения k_0 для деструкции делинта после активации аммиаком и без нее при 170° в атмосфере различных газов и паров представлены ниже.

Образец	делинт необработан- ный	делинт, активиро- ванный аммиаком
$k_0 \cdot n^* \cdot 10^5$ (час ⁻¹)		
в атмосфере		
N_2	1,4	22
N_2+O_2	11,0	30
N_2+H_2O	14,6	—
N_2+H_2O+HCl	102	162

Представленные данные показывают, что химический состав атмосферы, в которой проводилась термообработка целлюлозы, имеет решающее зна-

* n — количество разорванных связей в полимере.

чение. Кроме того, на скорость деструкции оказывает существенное влияние упорядоченность надмолекулярных образований. Это хорошо видно при сравнении результатов пиролиза образцов целлюлозы, один из которых не подвергался предварительной обработке, а другой был декристаллизован действием аммиака. Влияние надмолекулярной упорядоченности более заметно при чисто термической деструкции. Из значений k_0 , определенных для начальной стадии реакции при различных температурах, мы рассчитали энергию активации по Аррениусу. Для чисто термически активированного расщепления цепей в атмосфере сухого азота она равна

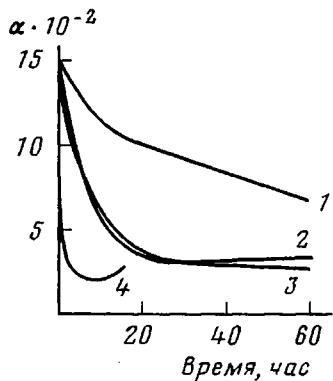


Рис. 1. Деструкция делинта при 170° в зависимости от состава газовой атмосферы: 1 – N₂, 2 – N₂+H₂O, 3 – N₂+O₂, 4 – N₂+H₂O+HCl

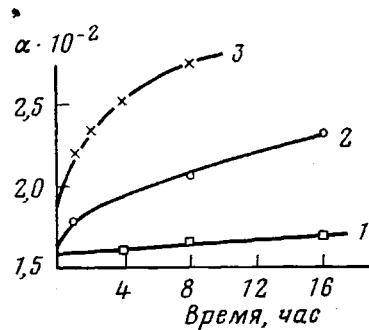


Рис. 2. Повышение степени полимеризации гидролизованного делинта при его термической обработке в атмосфере азота: 1 – 140, 2 – 170, 3 – 200°

14 ккал/моль, в то время как для термогидролитической деструкции в присутствии паров воды и HCl только 7 ккал/моль, что указывает на существенное влияние процессов диффузии при этом быстро протекающем процессе деструкции. Важно отметить, что почти во всех случаях, если не считать катализированной ионами Fe²⁺ термоокислительной деструкции, степень полимеризации целлюлозы уменьшается не беспрепятственно. Наоборот, после довольно продолжительного времени деструкции достигается некоторое минимальное значение, которое затем повышается. В этой связи следует упомянуть более раннюю работу Роговина и Головой [7], которые также не наблюдали неограниченного снижения степени полимеризации при термической обработке целлюлозы в вакууме. Они установили, что в этих условиях значение ее приближается к некоему предельному, характерному для термической деструкции. Особенно ярко это проявилось в наших опытах по термогидролитической деструкции в присутствии HCl (состав атмосферы, об. %: N₂ – 80, H₂O – 20, HCl – 0,05). Полученные данные приведены ниже:

Температура, °С	105	140	170	200
Минимальная степень полимеризации твердого остатка	180	200	210	270

Было установлено, что предельное значение степени полимеризации достигалось очень быстро, затем увеличивалось с повышением температуры обработки, причем время достижения этого значения также сокращалось. Для процесса возрастания степени полимеризации после достижения минимального значения нами была определена энергия активации, равная ~16 ккал/моль, т. е. почти вдвое большая, чем для первоначального процесса – расщепления цепей.

При термической деструкции происходит не только расщепление цепей, но и образуются новые связи. Это можно наблюдать, если подвергать термообработке препараты целлюлозы с низкой степенью полимеризации (~150, т. е. порошки). Как видно из рис. 2, при термообработке такой целлюлозы в атмосфере азота степень полимеризации увеличивается сначала быстро, а затем медленно, причем конечное значение ее растет с увеличением температуры обработки. После длительного воздействия температуры на целлюлозу определение степени полимеризации часто оказывается

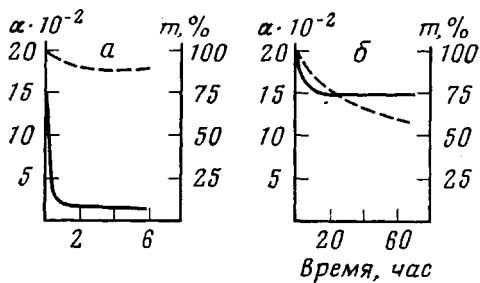


Рис. 3

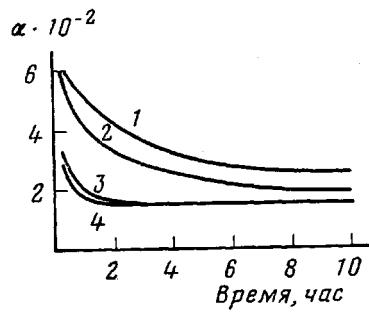


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость изменения степени полимеризации и количества твердого остатка m_0 при кислотном (*а*) и энзиматическом гидролизе делинта (*б*) в гетерогенных условиях

Условия гидролиза: *а* — 1 N HCl, ~100°; *б* — фильтрат культуры *Trichoderma viride* pH 5, 40°
Рис. 4. Гидролитическая деструкция делинта в среде 1 N H₂SO₄ при 80° в различных растворителях: 1 — ДМСО, 2 — вода, 3 — смесь *n*-пропанола с водой (90:10), 4 — метилэтилкетон

уже невозможным вследствие образования нерастворимых, явно спищих продуктов. Методом кондуктометрического определения числа частиц в растворе делинта, подвергнутого гидролизу, а затем термической обработке в атмосфере азота при 170°, установлено, что во всех случаях увеличивается количество гель-частиц при растворении целлюлозы в металлокомплексных растворителях (например, в исследованном комплексе) [8].

Продолжительность обработки, час.	0	4	16
Количество гель-частиц $> 10 \text{ мкм}$ $n \cdot 10^{-3}$	60	66	214
Степень полимеризации	143	178	229

Подобные наблюдения были сделаны Райнишем с сотр. для образцов полиимидов, подвергнутых термической и термоокислительной деструкциям [9].

Обработка продуктов пиролиза разбавленными минеральными кислотами при 100° позволяет полностью восстановить их растворимость в медно-аммиачном реагенте. Если такой обработке подвергнуть растворимые продукты пиролиза, в которых уже начался процесс увеличения степени полимеризации, то происходит дополнительное увеличение ее до значений, соответствующих исходным для нетермообработанной целлюлозы.

Результаты наших исследований показывают, что чем выше степень поперечной упорядоченности структуры целлюлозы, тем легче образуются новые связи и возникают спишки при термообработке. Эти и другие экспериментальные наблюдения свидетельствуют о том, что указанные связи являются ацетальными; они устойчивы к действию щелочей, но расщепляются в среде минеральных кислот быстрее, чем обычные глюкозидные связи в цепях целлюлозы.

Влияние физической структуры целлюлозы на кислотно-гидролитическую и энзиматическую деструкции. Из рис. 3 видно, что при действии разбавленных минеральных кислот на целлюлозу при температурах $\leq 100^\circ$ происходит быстрее снижение степени полимеризации до так называемой предельной величины, которая при дальнейшем проведении гидролиза заметно не изменяется. Относительное количество твердого остатка сначала быстро уменьшается, а по достижении предельной степени полимеризации этот процесс замедляется. Поперечная упорядоченность твердого остатка оказывается более высокой, что, как показали наши более ранние исследования, а также работы других авторов, следует считать ре-

Таблица 1

Сопоставление результатов, полученных при кислотном и энзиматическом гидролизах образцов делинта, подвергнутых различной предварительной обработке

Предварительная обработка	Кислотный гидролиз *			Энзиматический гидролиз (1% субстрата)		
	предельная степень полимеризации	количество твердого остатка после двухчасового гидролиза	$k_0 \cdot n \cdot 10^3$, час ⁻¹	количество твердого остатка по истечении		степень полимеризации после 68-часового гидролиза
				12 час	68 час	
Без обработки ($\alpha=1800$)	155	93	41	79	55	1490
Аммиаком ($\alpha=1620$)	71	85	53	82	55	1550
Мерсеризация ($\alpha=1580$)	68	89	72	43	13	920

* В 5%-ном растворе HCl, 100°.

зультатом преимущественного расщепления и растворения малоупорядоченных структурных образований, а также следствием процесса «рекристаллизации». При гетерогенной энзиматической деструкции, которую проводили при значительно более низкой температуре (40°) и с гораздо меньшей скоростью, также наблюдается (рис. 3, б) сначала быстрое, а затем постепенно замедляющееся уменьшение количества твердого остатка. Что же касается степени полимеризации остатка, то, по крайней мере в выбранных нами условиях деструкции (культура энзима в виде фильтрата и большое соотношение между фильтратом и целлюлозой), наблюдается сначала сравнительно медленное понижение степени полимеризации до достижения минимума, а затем возрастание ее. И в этом случае рентгенограммы (снятые под большими углами) показывают, что у твердых остатков деструкции имеет место небольшое повышение поперечной упорядоченности по сравнению с исходной целлюлозой. Влияние надмолекулярной структуры на предельную степень полимеризации целлюлозы и изменение количества твердого остатка в процессе гидролиза отчетливо проявляется как при гидролизе целлюлозы разбавленными кислотами, так и при энзиматической деструкции. В обоих случаях уменьшение поперечной упорядоченности в результате предварительной обработки аммиаком и связанный с этим процессом переход целлюлозы I в целлюлозу II под действием водных растворов едкого натра и последующей нейтрализации приводят к более быстрой и более глубокой деструкции. Мерсеризация целлюлозы (т. е. перевод целлюлозы I в целлюлозу II) способствует увеличению скорости потери веса твердого остатка и снижению степени полимеризации как при кислотном гидролизе, так и при энзиматической дес-

Таблица 2

Сопоставление результатов, полученных при кислотном и энзиматическом гидролизах образцов порошка делинта с различной степенью спшивания

Степень спшивания	Количество остатка, %		Способность к удерживанию воды, %
	кислотный гидролиз *	энзиматический гидролиз *	
0	95	54	85
0,05	—	56	90
0,16	68	40	135
0,40	50	10	212
1,00	26	5	210
1,30	72	98	175

* Кислотный гидролиз: 1 N HCl, 1 час, 100°; энзиматический гидролиз: 40°, 48 час, 1% субстрата.

струкции (табл. 1). Предварительная обработка аммиаком оказывает заметное влияние на указанные параметры только в случае кислотного гидролиза. При энзиматической деструкции уменьшение предельной степени полимеризации и заметное увеличение скорости потери веса твердого остатка наблюдаются только при очень большой продолжительности процесса [10].

Закономерности кислотного гидролиза и энзиматической деструкции имеют сходный характер и в том случае, когда исходную целлюлозу спивают эпихлоргидрином в сильно набухшем состоянии. Поскольку спивка препятствует рекристаллизации целлюлозы, то доступность ее структуры повышается (табл. 2). Однако при значительных степенях спшивания доступность целлюлозы снова уменьшается, что приводит к снижению скорости потери веса твердого остатка и степени полимеризации.

Существенные различия между закономерностями гидролитической и энзиматической деструкций наблюдаются при использовании образцов целлюлозы, высущенных в различных условиях, а также при применении целлюлозы сухого или мокрого размола. Увеличение интенсивности сушки целлюлозных материалов приводит в случае кислотного гидролиза к возрастанию скорости расщепления цепей и к уменьшению предельной степени полимеризации, а в случае энзиматической деструкции наблюдается значительное замедление процесса потери веса твердого остатка и уменьшение степени полимеризации.

Данные по изучению влияния вида сушки буковой сульфитной целлюлозы на процессы кислотного и энзиматического гидролиза приведены ниже:

Вид сушки	без сушки	при комнатной температуре	при 140°
Константа скорости расщепления цепей $k \cdot n \cdot 10^3$, час ⁻¹	0,25	15	22
Количество твердого остатка после энзиматического гидролиза, %	1	19	40
Влагосодержание, %	0 7 15 32 64 70 86		
Количество твердого остатка, %	62 47 46 40 32 30 8		

Влажность образца мерсеризованного делинта также оказывает влияние на процесс его энзиматической деструкции (48 час, 40°, 1% субстрата)

Влагосодержание, % 0 7 15 32 64 70 86
Количество твердого остатка, % 62 47 46 40 32 30 8

В связи с изложенным следует указать на наши сравнительные исследования по гидролизу в гетерогенных условиях под воздействием разбавленной серной кислоты в различных средах [11] (рис. 4). Так, в среде ДМСО, где целлюлоза набухает сильнее, чем в воде, расщепление цепей

замедляется, а в изопропаноле или метилэтилкетоне, в которых она набухает меньше, чем в воде, — ускоряется. При этом гидролитическая деструкция в изопропаноле или метилэтилкетоне сопровождается также значительным разрушением макроструктуры волокнистого материала.

Сухой размол делинта или древесной целлюлозы, во время которого происходит разрушение частиц в результате хрупкого разлома при

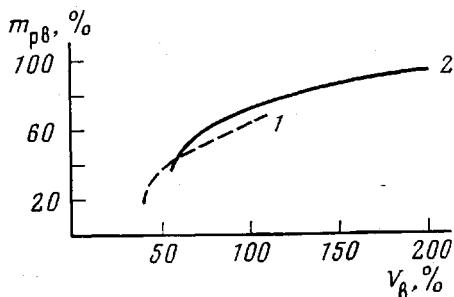


Рис. 5

Рис. 5. Взаимосвязь между способностью к удерживанию воды и степенью энзиматического гидролиза для различных препаратов целлюлозы:

1 — целлюлоза I, 2 — целлюлоза II, $m_{\text{пр}}$ — количество растворившегося вещества, V_B — способность к удерживанию воды

Рис. 6. Изменение объема пор в порошке делинта в процессе энзиматической деструкции: 1 — необработанный образец, 2 — обработанный в течение 3 суток и 3 — в течение 7 суток

двойном изгибе и перенапряжения фибриллярных структурных единиц, облегчает последующий кислотный гидролиз, в то время как при энзиматической деструкции подобный эффект либо отсутствует, либо, наоборот, происходит замедление скорости уменьшения веса нерастворимого осадка. Если же размол осуществлялся путем фибрillизации (мокрого размола после предварительного набухания материала в воде) с разделением волокнистой структуры на более мелкие структурные элементы без их разбивания, то при последующей деструкции наблюдается обратная картина [12], т. е. при кислотном гидролизе расщепление цепей скорее замедляется, а при энзиматической деструкции имеет место заметное повышение доступности субстрата в результате его разделения на фибриллярные элементы (табл. 3).

Решающая роль доступности фибриллярных структурных единиц для гидролитического агента при энзиматической деструкции находит свое отражение в тесной взаимосвязи между способностью к удерживанию воды и количеством твердого остатка при энзиматической деструкции (рис. 5). Показатель водоудерживания является характеристикой межфибриллярного набухания, а следовательно, разрыхления структуры, т. е. расчленения субстрата на отдельные фибриллярные структурные единицы. Количество остатка от деструкции сначала быстро, а затем медленно уменьшается при повышении показателя водоудерживания. Одновременно по ходу кривых можно отметить некоторое влияние структурной модификации целлюлозы (целлюлоза I — целлюлоза II).

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с принятой нами фибриллярно-пористой моделью структуры целлюлозы: между способностью к удерживанию воды и удельным объемом пор для большинства образцов имеет место линейная корреляция. Количество твердого остатка при проведении в определенных условиях энзиматической деструкции хорошо коррелировало с объемом мезопор образцов [13]. Топохимический

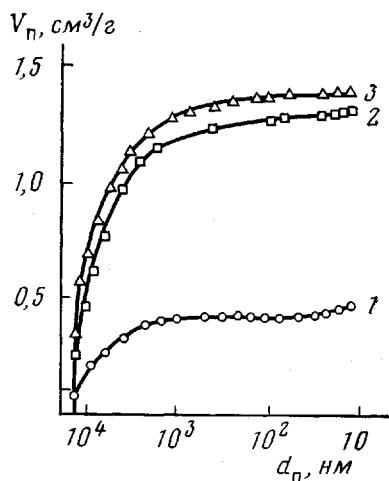


Рис. 6

Таблица 3

Сопоставление результатов, полученных при кислотном и энзиматическом гидролизах еловой сульфитной целлюлозы, подвергнутой сухому и мокрому размолу

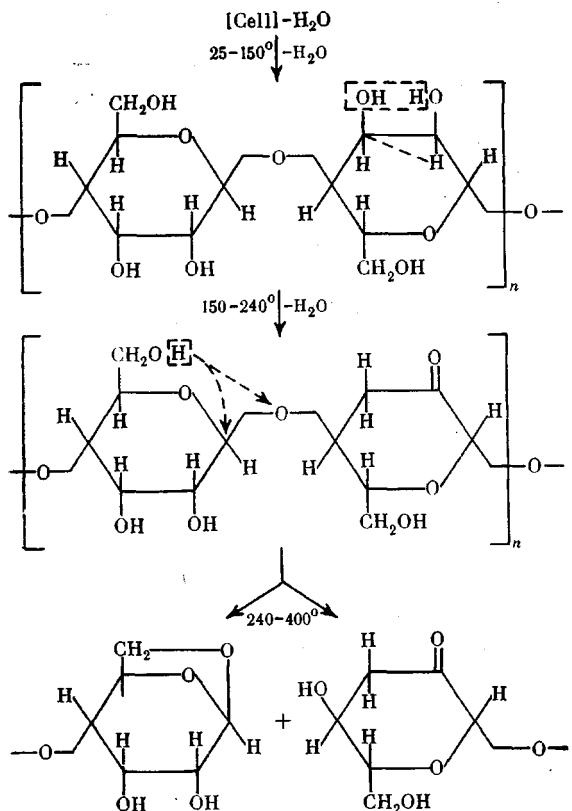
Вид размола	Кислотный гидролиз *		Энзиматический гидролиз
	предельная степень полимеризации	количество твердого остатка после гидролиза, %	количество твердого остатка после 68-часового гидролиза, %
Без размола	130	89	35
Сухой	90	84	50
Мокрый	116	92	8

* В 5%-ном растворе HCl, 100°.

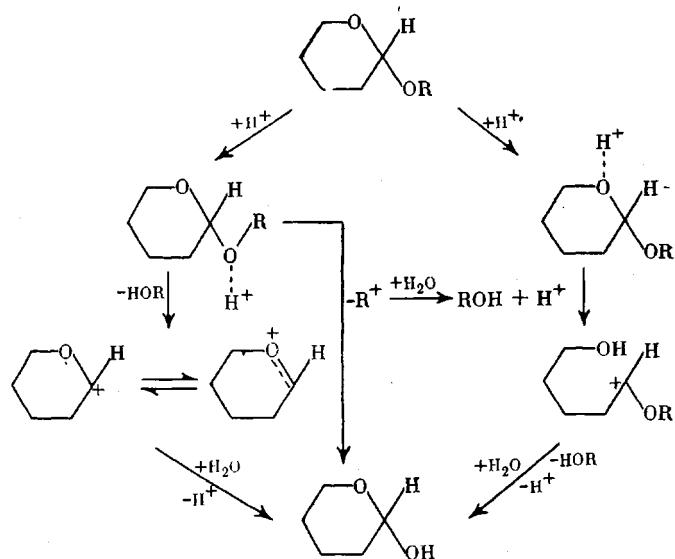
Характер энзиматической деструкции, т. е. расщепление цепей и удаление продуктов деструкции с поверхности фибриллы без заметного набухания целлюлозы, проявляется в том, что доля пор с диаметром от 1 до 10 нм в результате энзиматической атаки увеличивается (рис. 6).

Схематизируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что скорость энзиматической деструкции целлюлозного субстрата зависит в основном от величины удельной поверхности, т. е. от морфологической структуры целлюлозы, которая может быть охарактеризована методами световой и электронной микроскопии, тогда как на кислотный гидролиз в первую очередь влияет степень поперечной упорядоченности высокопорядочных областей, которая оценивается рентгенографическим методом.

Наиболее важными начальными периодами рассмотренных процессов деструкции целлюлозы в области 40–200° являются дегидратация отдельных ангидроглюкозных звеньев (по данным Кильцера и Брайдо)



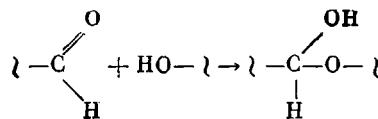
и катализируемое ионами водорода расщепление глюкозидных мостиков.



Так как в большинстве случаев деструкцию целлюлозы проводили в средах, не вызывающих значительного набухания ее, т. е. в явно гетерогенных условиях, то скорость деструкции в значительной степени ограничивалась процессами массопереноса и диффузии. Кроме того, в указанных условиях большое влияние оказывает надмолекулярная структура и морфологическое строение субстрата. Это обусловлено различиями в степени совершенства системы внутри- и межмолекулярных водородных связей в разных участках структуры целлюлозы, а также различиями по величине, по распределению по размерам и по протяженности системы пор, по которым происходит перенос агента. Во всех исследованных процессах деструкции, т. е. при термической деструкции в инертной атмосфере или при гидролитических реакциях наблюдалось влияние надмолекулярной структуры целлюлозы, т. е. доли и степени совершенства надмолекулярных образований. С уменьшением поперечной упорядоченности последних возрастала скорость расщепления цепей, или удаления низкомолекулярных фрагментов.

Особенности различных процессов деструкции становятся в значительной степени понятными, если учесть следующее: во-первых, помимо расщепления цепей может иметь место образование новых связей, которому способствует повышение температуры реакции; во-вторых, реагенты, вызывающие расщепление цепей, имеют различные размеры молекул, следствием чего является различная доступность препаратов целлюлозы при одной и той же их физической структуре; в-третьих, реагенты, вызывающие расщепление цепей, могут оказывать неодинаковое воздействие на глюкозидные связи в зависимости от типа функциональных групп, расположенных в непосредственной близости к этим связям.

Образования новых связей в наших опытах по гидролизу разбавленными минеральными кислотами или при энзиматической деструкции, в указанном интервале температур не происходило, они возникали при температурах выше 100°. Относительно механизма образования новых связей (на основе наших экспериментальных данных в соответствии с более ранними представлениями Бакка) мы считаем вполне вероятным образование межмолекулярных глюкозидных связей, которое приводит к спшиванию цепей.



При высокой упорядоченности структуры целлюлозы и стерической близости между соседними цепями вероятность протекания такой реакции повышается [16].

Различное влияние исходной структуры целлюлозы на кислотный гидролиз и энзиматическую деструкцию, по-видимому, обусловлено различиями в размерах молекул гидролизирующих реагентов и их различной селективностью. В то время как для иона H_3O^+ , имеющего незначительный объем, доступны все области с незначительной поперечной упорядоченностью, а также поверхность высокоупорядоченных фибрillлярных структурных единиц, диффузия высокообъемных протеиновых молекул энзимной системы в эти области оказывается очень затрудненной, если только субстрат не подвергался необходимой предварительной обработке, например мокрому размолу или усиленному межфибрillлярному набуханию. Влияние условий размоля и сушки образцов целлюлозы на прохождение кислотного гидролиза и энзиматической деструкции оказывается понятным, если учесть, что структурные напряжения в случае сухого размоля приводят к активации глюкозидных связей в отношении атаки со стороны ионов H_3O^+ . Наличие функциональных групп, расположенных в непосредственной близости к глюкозидным связям, не оказывает существенного влияния на их устойчивость при действии небольших по размеру ионов H_3O^+ . В случае энзиматической деструкции при этом отчетливо наблюдается селективность, обусловленная стерическими затруднениями. Результаты наших исследований и наблюдения других авторов однозначно указывают на то, что расщепление происходит скорее всего между такими соседними ангидроглюкозными звеньями, у которых нет заместителей, в то время как, например, высокозамещенная карбоксиметилцеллюлоза оказывается весьма устойчивой к энзиматической деструкции даже при проведении процесса в гомогенной среде. Высокая устойчивость термически спищих образцов целлюлозы по отношению к энзимам может быть объяснена синергетическим эффектом: спивкой в результате образования межмолекулярных глюкозидных связей, сопровождающейся изменением химического окружения глюкозидных связей, а также уменьшением доступности препарата в результате ороговения поверхности, т. е. значительной закупоркой пор, обеспечивающих перенос реагента.

Описанные модельные представления позволяют изложить далеко идущую качественную интерпретацию результатов наших исследований по влиянию физической структуры целлюлозы на прохождение различных процессов деструкции. Одновременно они являются и интересными для практики, поскольку служат основой для разработки рациональной технологии получения порошка мелкокристаллической целлюлозы, а также обеспечивают правильный подход к выбору предварительной обработки целлюлозосодержащих отходов перед энзиматической деструкцией. Различный характер процессов кислотного гидролиза и энзиматической деструкции, обусловленный различиями в размерах иона H_3O^+ и протеиновых молекул энзимной системы, позволяет надеяться, что комбинированный гидролиз глюкозидных связей даст возможность получить данные относительно распределения заместителей в производных целлюлозы. Целью наших дальнейших работ в области изучения деструкции целлюлозы является изучение действия отдельных компонентов применявшейся до сих пор сложной энзимной системы на препараты целлюлозы различной структуры, а также количественное описание процесса деструкции с учетом его гетерогенного характера в зависимости от определенных параметров физической структуры целлюлозы. Особый интерес при этом

представляет вопрос о влиянии конформации цепей целлюлозы на закономерности энзиматической деструкции.

Институт химии
полимеров АН ГДР

Поступила в редакцию
6 XI 1979

Литература

1. *W. Jaeger, G. Reinisch*, Pure and Appl. Chem., 46, 29, 1976.
2. *H. Zimmermann*, Lenzinger Ber. Folge, 36, 64, 1974.
3. *Ф. Гребе, А. Т. Каверов, Д. Бартч, Ф. Клемм, В. И. Фролов, А. С. Колосонов, В. С. Тверской, Ю. Людвиг, И. М. Копылов, В. Байер*, Доклад на II Международном симпозиуме химических волокон, Калинин, 1977.
4. *B. Philipp, H. H. Stege*, Das Papier, 30, 501, 1976.
5. *B. Philipp*, Z. f. Chemie, im druck.
6. *B. Philipp, W. Stöhr*, Faserforsch. und Textiltechn., Z. Polymerforsch., 28, 355, 1977.
7. *О. П. Голова, Р. Г. Крылова, Н. Н. Николаева*, Высокомолек. соед., 1, 1295, 1959.
8. *B. Philipp, W. Stöhr*, Faserforsch. und Textiltechn., 24, 143, 1973.
9. *W. Jaeger, W. Jakob, G. Reinisch*, Faserforsch. und Textiltechn., 21, 529, 1970.
10. *B. Philipp, V. Jacopian, F. Loth, W. Hirte, G. Schulz*, Vortrag zum ACS/TAPPI/IPC – Symposium vom 1978, Appleton.
11. *B. Philipp, F. Loth*, Faserforsch. und Textiltechn., Z. Polymerforsch., 26, 415, 1975.
12. *B. Philipp, V. Jacopian, F. Loth, W. Hirte, G. Schulz*, Das Papier, 32, 538, 1978.
13. *B. Philipp, W. Unger*, Das Papier, 33, 159, 1979.
14. *F. J. Kölzer, A. Broido*, Pyrolytics, 2, 151, 1969.
15. *J. Szegedi*, Säurehydrolyse glykosidischer Bindungen. Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1975.
16. *F. L. Back*, Pulp Paper Mag., Canada, 1967, p. 1.

THERMAL, ACID-HYDROLYTIC AND ENZYMATIC DEGRADATION OF CELLULOSE

Philipp B.

Summary

Some results of the studies of thermal, thermo-hydrolytic, acidic and enzymatic degradation of cellulose with various morphological and supermolecular structure are given. The special attention is attracted to the ratio of the rates of splitting and cross-linking of chains during the cellulose pyrolysis and to comparing of acid-hydrolytic and enzymatic degradations. The results obtained and the possibilities of their practical usage are discussed.
