

УДК 541.64:547.458.81:539.893

## ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРОЛИЗУЕМОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Белуза Я. М., Жорин В. А., Иванов В. В., Быков В. А.,  
Эпштейн Я. В., Ениколопян Н. С.

Исследовано влияние совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций на кислотный гидролиз образцов целлюлозы различного происхождения. Показано, что в изученных условиях происходит снижение степени полимеризации целлюлозы и увеличивается выход легкогидролизуемой фракции. Последующая термообработка целлюлозы также приводит к существенному увеличению содержания легкогидролизуемой фракции.

Как было показано в ряде работ [1, 2], обработка материалов высоким давлением, сопровождающаяся воздействием сдвиговых деформаций, приводит к существенным изменениям в кристаллических и аморфных областях аморфно-кристаллических полимеров. Обработка высоким давлением вызывает не только структурные переходы в материалах, но и влияет на конформацию макромолекул [1, 3]. Изменения надмолекулярной структуры в результате обработки давлением сопровождается сильными изменениями свойств полимеров [4, 5].

До настоящего времени исследовали гибкоцепные полимеры, а поведение полужесткоцепных полимеров под давлением не изучалось. Представляло интерес провести исследование воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций и изучить возможные изменения свойств полужесткоцепных полимеров в результате такой обработки.

В этой связи весьма интересна природная целлюлоза, широко используемая в химической технологии. Изменения свойств целлюлозы в результате воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций кроме научного интереса могут иметь значение и с точки зрения создания новых технологических процессов переработки этого крупнотоннажного природного полимера.

Сложившиеся представления о надмолекулярной структуре целлюлозы свидетельствуют о том, что она состоит из пучков макромолекулы (микрофибрилл) с чередующимися рыхлыми и упорядоченными плотноупакованными участками [6]. Рыхлая (аморфная) область сравнительно легко поддается гидролизу разбавленными минеральными кислотами, а плотноупакованная (кристаллическая) труднодоступна для химических реагентов и катализаторов.

Известно, что при гидролизе препаратов целлюлозы в 5%-ной серной кислоте степень полимеризации вначале резко падает, а затем почти не меняется. Предельная величина степени полимеризации зависит от вида целлюлозы и равна ~200 для хлопковой и ~40 для регенерированной (вязкой) [7]. Предельное значение степени полимеризации, рассчитанное по вязкости, коррелирует с длиной стержнеобразных частиц, образовавшихся в процессе гидролиза. Длину этих частиц определяли с помощью электронного микроскопа. Эта длина обусловлена в свою очередь размером кристаллических участков [8].

Представляло интерес исследовать влияние высокого давления и сдвиговых деформаций на целлюлозы различного происхождения.

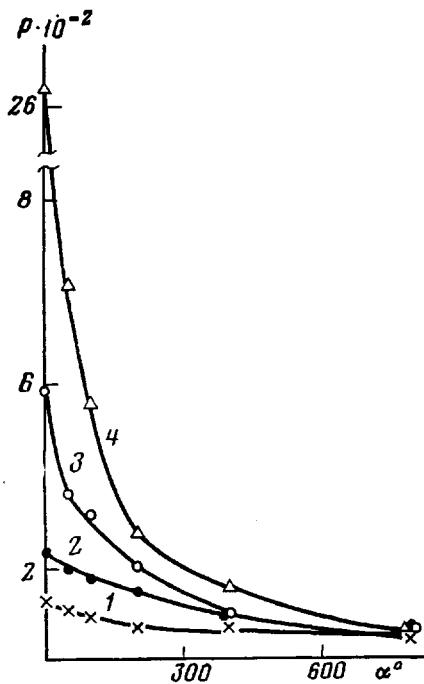


Рис. 1

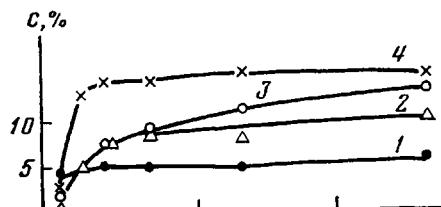


Рис. 2

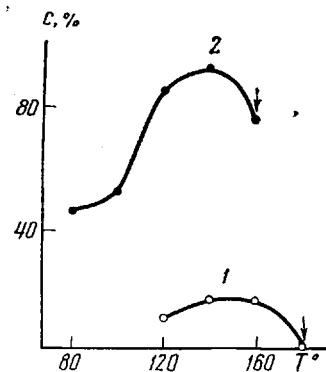


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость степени полимеризации целлюлозы различного происхождения от угла поворота наковален при давлении 1000 МПа: 1 — микрокристаллическая, 2 — регенерированная вискозная, 3 — сульфитная древесная, 4 — хлопковая целлюлоза

Рис. 2. Зависимость содержания легкогидролизуемой фракции для целлюлозы различного происхождения от угла поворота наковален при давлении 1000 МПа: 1 — регенерированная вискозная, 2 — хлопковая, 3 — сульфитная древесная, 4 — микрокристаллическая целлюлоза

Рис. 3. Зависимость выхода легкогидролизуемой фракции от температуры посттермообработки. Сульфитная древесная целлюлоза +1%  $H_2SO_4$  (время посттермообработки 10 мин): 1 — исходный образец; 2 — образец, предварительно обработанный в условиях высокого давления со сдвигом (давление 1000 МПа, угол поворота наковален  $400^\circ$ ). Стрелкой обозначены значения температур, при которых происходит термораспад углеводов

Обработку образцов под давлением проводили на аппаратуре типа наковален Бриджмена при давлении 1000 МПа и комнатной температуре. Были использованы наковальни из закаленной стали с диаметром рабочих поверхностей 30 мм. Исследовали хлопковую, сульфитную древесную, регенерированную вискозную и микрокристаллическую целлюлозу фирмы «Chemapol».

Перед анализом образцы, подвергнутые воздействию высокого давления и сдвиговых деформаций, усредняли дроблением в ступке. Для оценки способности образцов гидролизоваться использовали стандартную методику определения содержания легкогидролизуемой фракции в растительных материалах [9, 10]. Степень деструкции макромолекул целлюлозы в результате обработки оценивали по изменению характеристической вязкости в железовиннонатриевом комплексе [10]. Расчет средневязкостной степени полимеризации проводили по формуле  $P = [\eta]/8,14 \cdot 10^{-4}$ , где  $P$  — степень полимеризации;  $[\eta]$  — характеристическая вязкость.

На рис. 1 представлены зависимости изменения степени полимеризации при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций до гидролиза. Видно, что независимо от природы целлюлозы и исходной длины ее макромолекул достигается предельная степень полимеризации, равная  $\sim 50$ — $70$ , что соответствует средней длине макромолекул целлюлозы, равной 260—360 Å. Дальнейшая обработка мало влияет на степень полимеризации. Как видно из рис. 2, содержание легкогидролизуемой фракции заметно увеличивается только в начальный период воздействия давления и сдвига несколько отличается для каждого вида целлюлозы, но не превышает 15 %.

Были проведены также опыты с сульфитной целлюлозой при давлении 2000 МПа. В этом случае предельная степень полимеризации имела такие

же значения, что и при 1000 МПа, но достигалась при меньшем угле поворота наковален, равном 200°.

Предварительная мерсеризация сульфитной целлюлозы, а также введение в нее таких ПАВ, как персигтамм и синтамид-5, используемых при активации целлюлозы в процессе ксантогенирования, не привели к изменению гидролизуемости и степени полимеризации образцов по сравнению с неактивированной целлюлозой после воздействия высокого давления со сдвигом.

Обобщая результаты проведенных исследований, можно сделать вывод о том, что обработка в условиях высокого давления в сочетании с деформациями сдвига приводит к образованию плотноупакованных агломератов целлюлозы. Малодоступностью макромолекул целлюлозы в агломератах объясняется сравнительно невысокая гидролизуемость этих образцов.

Были проведены также опыты по воздействию высокого давления со сдвигом на образцы сульфитной целлюлозы, содержащие 1% серной кислоты. Кислоту наносили, пропитывая образцы разбавленным раствором с последующим его концентрированием путем высушивания под вакуумом при комнатной температуре. Обработка таких образцов под давлением приводила к резкому снижению степени полимеризации и возрастанию содержания легкогидролизуемой фракции. При угле сдвига 800° содержание легкогидролизуемой фракции достигало 81%, водорастворимых редуцирующих веществ 14%, а средневязкостная степень полимеризации снижалась до значений <10.

Очевидно, эффективной деструкции макромолекул целлюлозы и значительного повышения гидролизуемости можно добиться лишь в том случае, если обработку под давлением проводить в присутствии кислот. В процессе воздействия высокого давления со сдвигом на целлюлозу состояния макромолекул в агломератах нельзя охарактеризовать как статическое; по-видимому, в этих условиях происходит постоянное образование и залечивание структурных микродефектов. Таким интенсивным массообменом на молекулярном уровне можно объяснить перенос кислоты внутрь агломератов при обработке образцов целлюлозы в присутствии незначительного количества кислоты. При этом кислота катализирует расщепление 1,4- $\beta$ -глюкозидных связей в целлюлозе, что приводит к резкому снижению степени полимеризации, повышению содержания легкогидролизуемой фракции, набуханию в воде и появлению водорастворимых редуцирующих веществ.

Известно [11], что в результате нарушения плотности упаковки макромолекул целлюлозы при обработке жидким аммиаком и едким натром с последующим инклюдированием в структуру целлюлозы молекул четыреххлористого углерода, хлороформа и дихлорэтана снижается устойчивость целлюлозы к нагреванию. При этом повышается выход глюкозы при гидролизе прогретых образцов.

В данной работе образцы целлюлозы без кислоты и с кислотой (1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по отношению к целлюлозе) после обработки при высоком давлении

**Зависимость содержания легкогидролизуемой фракции и степени полимеризации целлюлозы, предварительно подвергнутой воздействию высокого давления со сдвигом без кислоты, от времени выдержки при различных температурах**

| T°  | Содержание легкогидролизуемой фракции (%) при выдержке в течение, мин |      |      |      | Степень полимеризации при выдержке в течение, мин |     |     |    |
|-----|---|------|------|------|---|-----|-----|----|
|     | 10  | 20   | 40   | 90   | 10  | 20  | 40  | 90 |
| 160 | 10,2  | 10,5 | 12,6 | 13,2 | 160   | 160 | 107 | 82 |
| 180 | 13,6  | 14,3 | 19,4 | 32,5 | 130   | 90  | 64  | —  |
| 200 | 16,3  | 20,3 | 29,2 | 35,6 | —   | 68  | 47  | 41 |
| 220 | 25,0  | 35,3 | 42,1 | —    | 71  | 53  | —   | —  |

*Примечание.* В случае обработки образцов в течение 90 мин при 220° начинается термораспад углеводов.

со сдвигом (диаметр наковален 20 мм, давление 1000 МПа, угол поворота наковален 400°) подвергали термообработке при различных температурах в запаянных, помещенных в термостат ампулах.

Отсутствие термораспада углеводов в образцах контролировали по сумме содержания легкогидролизуемой и трудногидролизуемой фракции. Содержание трудногидролизуемой фракции, т. е. непрогидролизованного остатка целлюлозы, определяли по стандартной методике [9, 10].

В таблице приведены данные, показывающие изменение степени полимеризации и содержания легкогидролизуемой фракции в образцах без кислоты от времени выдержки при различных температурах. Из этих данных следует, что в результате воздействия высокого давления со сдвигом резко понижается устойчивость макромолекул целлюлозы к тепловому воздействию. В то же время для исходной целлюлозы, не подвергавшейся воздействию высокого давления со сдвигом, содержание легкогидролизуемой фракции после термообработки не превышало 11%.

Очевидно, плотноупакованные агломераты, получающиеся в результате воздействия высокого давления со сдвигом на целлюлозу, насыщены структурными дефектами, а следовательно, и участками, находящимися в упругонапряженном состоянии. Общеизвестно, что скорость релаксации напряжений в деформированных твердых телах возрастает при повышении температуры, но в таком полужесткоцепном полимере, как целлюлоза, снятие напряжений может протекать путем разрыва 1,4- $\beta$ -глюкозидных связей как наименее устойчивых, что приводит к снижению степени полимеризации и повышению содержания легкогидролизуемой фракции.

Полученные результаты можно объяснить, если предположить, что тепловая обработка приводит к разрыву напряженных связей в аморфной части целлюлозы. При повышении температуры возрастает подвижность макромолекул и происходит упорядочивание взаимного расположения микроцепей; выигрыш энергии при этом благодаря многоцентровому характеру межмолекулярного взаимодействия может быть велик. В сочетании с повышенной жесткостью микроцепей целлюлозы это в свою очередь приводит к тому, что некоторые связи молекул оказываются в столь напряженном состоянии, что происходит их разрыв; при этом реализуется более выгодная энергетически структура.

Гидролиз осуществляется по аморфным областям целлюлозы, существенную долю которых составляют проходные цепи, и по поверхности кристаллитов; в этих областях концентрация дефектов максимальна. Разрыв проходных цепей при термообработке сопровождается разрыхлением этих областей, что облегчает гидролиз.

Воздействие высокого давления со сдвигом приводит к увеличению относительного объема областей, насыщенных дефектами, изменению характера распределения дефектов в этих областях и, вероятно, к увеличению связанной с ними упругой энергии напряженных связей. В результате этого у образцов, подвергнутых воздействию высокого давления со сдвигом, разрыв цепей при термообработке протекает наиболее эффективно, что приводит к увеличению реакционной поверхности и возрастанию содержания легкогидролизуемой фракции. Выход этой фракции существенно повышается с ростом температуры и времени термообработки; при этом образцы приобретают способность к набуханию с образованием гидрофильного геля при кипячении их в воде.

На рис. 3 приведены зависимости выхода легкогидролизуемой фракции от температуры нагревания для образцов, предварительно подвергнутых воздействию высокого давления со сдвигом в присутствии 1%  $H_2SO_4$ . В этих образцах наблюдается резкое увеличение содержания легкогидролизуемой фракции, причем зависимость имеет экстремальный характер. Прогревание образца в течение 10 мин при 140° приводит к возрастанию содержания легкогидролизуемой фракции с 46,6 до 93,0%.

В условиях высокого давления со сдвигом может достигаться равномерное распределение молекул серной кислоты между макромолекулами целлюлозы и имеет смысл говорить об образовании «твёрдого» раствора, а поскольку  $H_2SO_4$  катализирует расщепление 1,4- $\beta$ -глюкозидных связей, пра-

вомерно назвать этот процесс «твердофазным гидролизом». Не подлежит сомнению вклад кислотного катализа и при последующей термообработке этих образцов.

Снижение выхода легкогидролизуемой фракции при температурах обработки выше 140° связано со вторичными процессами, протекающими в образцах при высоких температурах, которые приводят к образованию продуктов, нерастворимых в железовиннонатриевом комплексе. Так, при 160° выход легкогидролизуемой фракции в образце с кислотой составил 76,4%, а теоретически возможный выход глюкозы из непрогидролизованного остатка 6,5%, причем если термообработку при этой температуре проводить в незапаянной ампуле, то образец «вспыхивает» и переходит в неизвестное состояние.

Для сравнения были подвергнуты прогреванию образцы, полученные пропиткой разбавленной серной кислотой (из расчета 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> к весу сухого образца) целлюлозы, после воздействия на них высокого давления со сдвигом без кислоты с последующим концентрированием путем высушивания под вакуумом. При прогревании этих образцов при 120–140° выход легкогидролизуемой фракции не превышал 20%, при дальнейшем увеличении времени и температуры обработки образцы начинали разлагаться с образованием вторичных продуктов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жорин В. А., Киссин Ю. В., Луизо Ю. В., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2677.
2. Жорин В. А., Годовский Ю. К., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 953.
3. Жорин В. А., Шаулов А. Ю., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 841.
4. Крючков А. Н., Жорин В. А., Лалаян С. С., Прут Э. В., Никольский В. Г., Будниций Ю. М., Акутин М. С., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 184.
5. Жорин В. А., Рапопорт Н. Я., Крючков А. Н., Шибряева Л. С., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 578.
6. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 508 с.
7. Шарков В. И. Успехи химии, 1967, т. 36, № 2, с. 313.
8. Шарплез А. В кн.: Целлюлоза и ее производные/Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974, т. 2, с. 304.
9. Емельянова И. З. Химико-технический контроль гидролизных производств. М.: Лесн. пром-сть, 1976, с. 39, 128.
10. Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. А., Аким Э. Л., Коссович Н. Л., Емельянова И. З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1965, с. 131, 290.
11. Шарков В. И., Дмитриева О. А., Потапова Н. П. Журн. прикл. химии, 1961, т. 34, № 5, с. 1133.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт биосинтеза белковых веществ

Поступила в редакцию  
21.VI.1985

Институт химической физики АН СССР

#### CHANGE OF HYDROLYZABILITY OF CELLULOSE OF VARIOUS NATURE AFTER TREATMENT UNDER PRESSURE

Beluza Ya. M., Zhorin V. A., Ivanov V. V., Bykov V. A.,  
Epshtein Ya. V., Yenikolopyan N. S.

#### Summary

The simultaneous action of high pressure and shear strains on acidic hydrolysis of cellulose samples of various nature has been studied. The decrease of the degree of polymerization of cellulose and increase of the yield of easily hydrolyzable fractions are shown. Subsequent thermal treatment of cellulose also results in essential increasing of content of easily hydrolyzable fractions.