

S4
A-90

АКАДЕМИЯ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СМДМ

на правах рукописи

З. А. МАСЛИНКОВСКАЯ

**ИЗУЧЕНИЕ
ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ХЛОРОМ**

(075 химия высокомолекулярных соединений)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ФРУНЗЕ — 1968

73

SY
A90

Работа выполнена в лаборатории химии целлюлозы Института органической химии Академии наук Киргизской ССР.

Научные руководители: академик АН Киргизской ССР, доктор технических наук В. И. Иванов, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Н. Я. Кузнецова.

Официальные оппоненты — доктор химических наук, профессор Р. А. Малахов, кандидат химических наук К. Д. Джундубаев.

Ведущее предприятие — Институт высокомолекулярных соединений, г. Ленинград.

Автореферат разослан « 11 » 1968 г.

Защита диссертации состоится « » 1968 г.

на заседании Объединенного Ученого совета по естественным и техническим наукам АН Киргизской ССР.

С содержанием работы можно ознакомиться в научной библиотеке Академии наук Киргизской ССР.

Защита намечена на « 13 » 1968 года.

О дне и времени защиты будет сообщено в газете «Советская Киргизия».

Ученый секретарь Совета кандидат химических наук В. А. АФНАСЬЕВ.

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

Ск

Нативная целлюлоза — не только источник всего мирового производства бумаги, но также сырье для различных видов химической переработки (искусственные волокна, корд, пластические массы).

В связи с современными запросами техники, предъявляющими повышенные требования к изделиям из целлюлозы, возникает необходимость создания новых типов исходных продуктов с заданным комплексом физико-химических свойств. Одним из таких путей наряду со структурной модификацией, является химическая, включающая предгидролиз, активацию, деструкцию природного полимера. В этом направлении перспективно использование хлора, который находит широкое применение в промышленной химии полимеров, в том числе и полисахаридов. Обработка хлором лежит в основе процессов отбелики и выделения целлюлозы из растительной ткани.

Имеется обширный литературный материал по действию хлора на целлюлозу в нейтральной и щелочной области рН, а также двуокиси хлора (Каверзнева, Левин, Усманов). В меньшей степени освещено взаимодействие моно- и полисахаридов с хлором в кислой среде (Унстлер, Тендер).

Несмотря на то, что целлюлозу считают одним из наименее изученных объектов в отношении деструкции, а методы, разработанные на ней применяют и для других полимеров, механизм её взаимодействия с хлором и до настоящего времени однозначно не установлен. До сих пор дискутируются два возможных механизма: ионный и радикальный.

Поэтому постановка исследований в направлении изучения деструкции целлюлозы, в частности окислительной (хлоролиз), весьма актуальна, так как в настоящее время этому вопросу отводится одно из центральных мест в химии полимеров. Общеизвестный факт деструкции целлюлозы хлором представляет собой сложный процесс, поскольку реакция протекает в гетерогенной среде. Не исключая влияния физической структуры данного полимера, следует полагать, что

хлоролиз целлюлозы в основном будет определяться особенностями её химического строения.

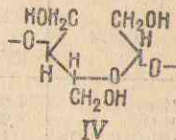
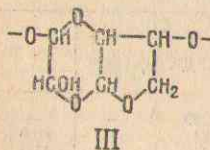
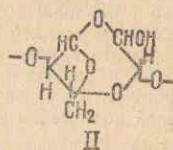
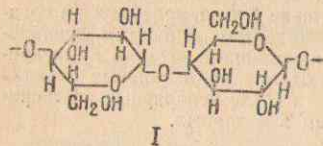
В этой связи особый интерес приобретают вопросы, связанные с устойчивостью и свойствами циклических структур ацеталей углеводного типа, в частности ангидрогликопиранозного кольца, и влияние данного фактора на подвижность Н-атомов в реакциях окисления. Выяснение механизма хлоролиза целлюлозы может явиться научной основой получения как направленно деполимеризованных образцов с определенным молекулярно-весовым распределением, так и изыскания путей её распада до мономеров, что может быть осуществлено за счет окислительной деструкции по аномальным структурным звеньям или путем беспорядочного расщепления цепей в условиях определенной среды. Следовательно, роль среды в процессах окислительной деполимеризации целлюлозы весьма существенна. Таким образом, этот вопрос приобретает существенное значение для промышленной переработки целлюлозы и вызывает необходимость изучения механизма этой реакции.

В основу данного исследования были положены наши представления о подвижности водородных атомов под влиянием отрицательного индукционного эффекта ацетального кольца, обуславливающего специфику окислительных превращений макромолекулы целлюлозы. С этой целью была изучена кинетика процесса деструкции целлюлозы хлором в водной и неводной средах, молекулярно-весовое распределение, а также изменение функционального состава с привлечением ИК — спектрального и хроматографического анализов.

Диссертация состоит из трех глав. В первой главе освещаются литературные данные по вопросу взаимодействия спиртов, альдегидов, углеводов, гликозидов и полисахаридов с хлором; во второй — приведены результаты исследований и их обсуждение; в третьей — изложена методическая часть работы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования использовали хлопковую целлюлозу (I) (медицинская марля ГОСТ-9412-60) и её производные (II, III, IV), а также модельные соединения.



Взаимодействие целлюлозы с хлором изучали в водной среде и в среде органических растворителей (CCl_4 , CH_2Cl_2 , C_6H_6 , $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$) при температуре 20—25°, модуле 1:30 и $\text{pH} \approx 1,5$ в зависимости от времени воздействия окислителя. Концентрация хлора в реакционной среде (0,4%) поддерживалась путем постоянного его пропускания в раствор в течение заданного времени.

О процессе реакции судили по потере в весе, содержанию функциональных групп, изменению средней степени полимеризации и молекулярно-весового распределения, а также

ИК-спектрам и данным хроматографического анализа. Среднюю степень полимеризации определяли по вязкости растворов в куприэтилендиамине и нитратным методом по растворимости в ацетоне. Образцы анализировали на содержание альдегидных групп йодометрическим, карбонильных гидроксилминовым и карбоксильных групп Са-ацетатным методами.

а) Влияние среды на реакцию целлюлозы с хлором.

Из количественных данных о содержании функциональных групп (таблица 1) следует, что целлюлоза при действии хлора подвергается некоторому окислительному воздействию. Альдегидные и карбоксильные группы накапливаются незначительно и основное количество их образуется в первый период реакции. Как видно из таблицы 1, содержание альдегидных и карбоксильных групп при действии хлора на целлюлозу в различных средах в течение 1 часа, колеблется в среднем в пределах 0,15—0,50%. При этом основными функциональными группами являются кетонные, которые лимитированно образуются главным образом на начальных стадиях процесса. При действии хлора в среде неполярных растворителей количество их выше, чем в полярных.

Таблица 1

Взаимодействие целлюлозы с хлором в различных средах (время реакции 1 час)

Среда	Функциональный состав, %			СП		ε
	СНО	СООН	СО	СуЭДА	нитрат.	
Исходная	0,03	0,03	—	1200	—	—
H ₂ O	0,29	0,15	0,40	542	580	80,0
CH ₂ ОНСН ₂ ОН	0,15	0,17	1,49	492	—	41,2
CCl ₄	0,29	0,29	2,10	183	200	2,24
CH ₂ Cl ₂	0,28	0,50	2,32	182	—	—
C ₆ H ₁₄	0,42	0,25	2,40	155	—	1,80

Наличие кетонных групп в обработанных хлором образцах целлюлозы подтверждается появлением в ИК-спектрах заметной полосы поглощения при 1730 см⁻¹, соответствующей карбонильной группе, тогда как в исходной целлюлозе и гидроцеллюлозе такая полоса отсутствует вследствие того, что конечные альдегидные группы в полуацетальной форме не обнаруживаются в этой спектральной области (рис. 1).

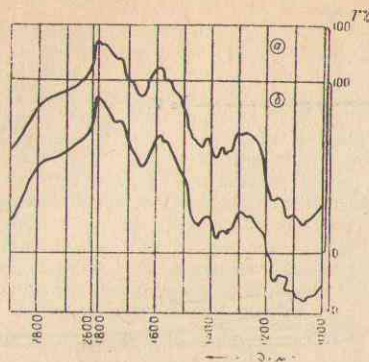


Рис. 1. ИК-спектры целлюлозы:
а) обработанной хлором
в водной среде;
б) » » в среде CCl₄.

Возникал вопрос, является ли накопление карбонильных групп результатом окисления гидроксильных функций (C₂, C₃, C₆) элементарного звена или окислительной деструкции. В этом отношении интересным является то обстоятельство, что одновременно с фактом лимитированного образования кетонных групп наблюдается резкое снижение средней степени полимеризации целлюлозы при действии хлора в первый период реакции. При этом, в зависимости от среды степень деструкции различна (рис. 2). Так, в водной среде СП_{ср} максимально снижается за 3 часа, в этиленгликоле, метиленхлориде и четыреххлористом углеводе — за 1 час, в н-гексане — за 0,5 часа. Следует отметить, что в среде неполярных растворителей имеет место более резкое падение СП_{ср}, чем в воде и этиленгликоле, причем, изменение средней степени полимеризации в водной среде характеризуется более плавной кривой. Из сравнительных данных по деструкции целлюлозы хлором в течение 1 часа (таблица 1) видно, что СП_{ср} за это время падает примерно в 2 раза в хлорной воде, в 3 раза — в этиленгликоле, в 6 раз — в метиленхлориде и четыреххлористом углеводе, в 8 раз — в н-гексане. По данным изменения средней степени полимеризации в различных средах изученные растворители можно расположить в ряд: н-гек-

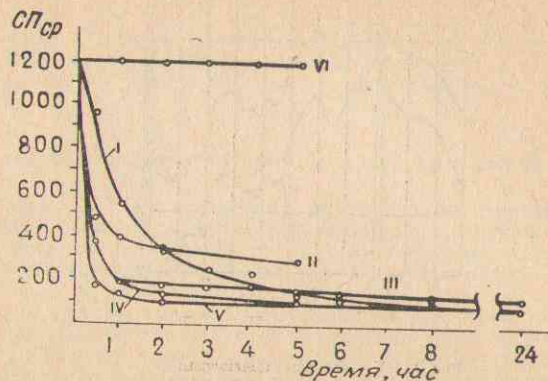


Рис. 2. Изменение $СП_{ср}$ в процессе хлорнолиза целлюлозы в различных средах: I — в H_2O ; II — в CH_3ONH_2 ; III — в CCl_4 ; VI — в CH_2Cl_2 ; V — в C_6H_6 ; VI — $СП_{ср}$ целлюлозы, обработанной HCl при pH 1,5.

сан>метилхлорид>четырёххлористый углерод>этиленгликоль>вода, что в первом приближении согласуется с величиной их диэлектрической постоянной (таблица 1).

Таким образом, действие хлора на целлюлозу в начальной стадии реакции характеризуется, с одной стороны, резким падением средней степени полимеризации, с другой — лимитированным ростом карбонильных групп при практическом отсутствии потери в весе. Полученные факты свидетельствуют о том, что этот тип деполимеризации целлюлозы является результатом окислительного распада ацетальных связей с образованием соответствующих карбонильных функций, а не влияния на их устойчивость возникающих карбонильных групп во втором и третьем положениях. Вероятно, окислительная деполимеризация целлюлозы хлором включает окисление при ацетальном гликозидном центре с дальнейшим внутренним диспропорционированием, приводящим к разрыву ацетальных связей и образованию $C=O$ групп.

Деполимеризация целлюлозы хлором не может быть также результатом и гидролитической деструкции, поскольку при действии HCl в данном интервале pH (1,5) при 25° средняя степень полимеризации практически не изменяется по сравнению с исходной целлюлозой (рис. 2, кривая VI). Полу-

ченные результаты позволяют полагать, что такой тип деструкции, по-видимому, характерен циклическим полимерам ацетального типа, представителем которых является целлюлоза.

С целью выяснения этого фактора было исследовано действие хлора в водной среде на циклические (диальдегидцеллюлоза (II), содержание CHO -групп — 18,5% и (III), содержание CHO -групп — 31,6%), и ациклические ацетали (диспиртцеллюлоза (IV)). В результате было найдено, что ациклические полиацетали (IV) в данных условиях реакции подвергаются гидролитическому расщеплению за счет кислотности среды с образованием гликолевой кислоты.

Взаимодействие диальдегидцеллюлозы (II, III) с хлором в первый период реакции характеризуется отсутствием потери в весе и сохранением содержания CHO -групп (таблица 2). Эти данные свидетельствуют о том, что на первоначальных

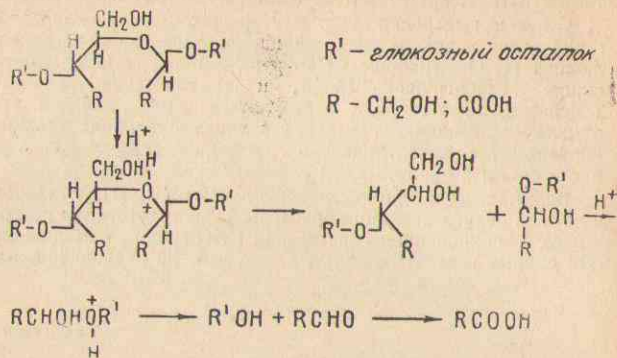
Таблица 2

Взаимодействие диальдегидцеллюлозы с хлором

Наимен. образца	Время, час.	Потеря в весе %	Исх. сод. CHO -гр %	Функцион. состав, %	
				CHO -гр	CHO -гр
ДА(II)	1	—	18,5	17,9	0,8
	2	—	"	17,6	1,94
	4	2,5	"	16,9	2,40
	6	11,0	"	13,9	5,27
	24	40,0	"	10,5	6,80
ДА(III)	1	—	31,6	29,4	0,67
	2	—	"	2,3	2,38
	4	2,5	"	28,0	4,72
	6	14,0	"	26,5	3,82
	24	28,0	"	17,8	11,60

стадиях процесса имеет место окислительная деполимеризация при ацетальном центре. Однако, по мере увеличения времени обработки хлором, сопровождающегося окислением альдегидных групп в карбоксильные, наблюдается значительная потеря в весе. Это связано с образованием открытых (ди-карбоксильных) звеньев, которые подвергаются гидролитической деструкции с переходом в раствор низкомолекулярных окисленных продуктов реакции, в частности гликоксимовой и щавелевой кислот (схема 1), наличие которых подтверждено хроматографически. Следовательно, потеря в весе определя-

ется количеством перешедших в раствор низкомолекулярных продуктов за счет распада по ацетальным связям (схема 1).



Следовательно, можно полагать, что действие хлора на циклические полиацетали (целлюлоза, диальдегидцеллюлоза) приводит к окислительной деполимеризации за счет химических превращений при ацетальном углеродном атоме.

Этот факт был подтвержден также сравнительным исследованием альдегидов, углеводов и их производных с хлором в щелочной среде (pH 9,2) (рис. 3); так как изучение реакции в кислой среде осложняется процессом мутаротации углеводов, протекающего с большей скоростью, чем окисление. По скорости взаимодействия исследуемые соединения располагаются в ряд: алифатические альдегиды > оксиальдегиды > тетрозы > пентозы > гексозы > алкилгликозиды. Исключение составляет муравьиный альдегид, скорость реакции которого близка к скорости глюкозы.

Из приведенных данных следует, что хлор в этих условиях приводит к глубокому окислительному распаду оксосоединения с альдегидной группой в свободной форме и специфически окисляет циклические полиацетали и гидратированные формы альдегидов в соответствующие кислоты.

Таким образом, строение альдегидной функции (свободная, гидратная, циклическая полуацетальная и ацетальная) определяет направление реакции: окислительный распад алифатических альдегидов, специфическое окисление циклических форм углеводов и окислительную деполимеризацию полисахаридов.

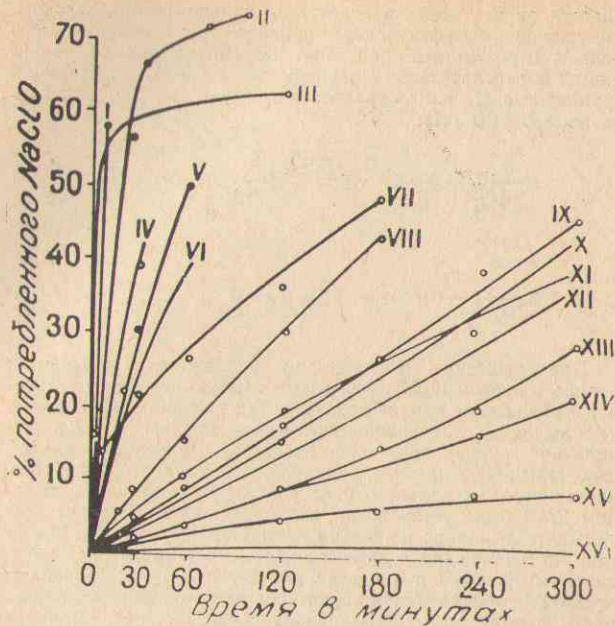
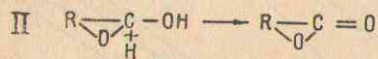
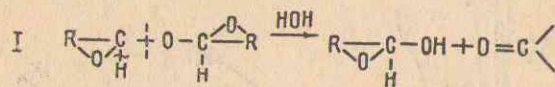


Рис. 3. Взаимодействие альдегидов, углеводов и их производных с хлором при pH 9,2: I — уксусный альдегид; II — ацетилглюкозамин; III — глюкозамин хлоргидрат; IV — масляный альдегид; V — пропионовый альдегид; VI — глицериновый альдегид; VII — эритроза; VIII — гликолевый альдегид; IX — арабиноза; X — фруктоза; XI — 2-дезоксиглюкоза; XII — галактоза; XIII — глюкоза; XIV — целлюбиоза; XV — формальдегид; XVI — метилглюкозид.

б) Механизм реакции.

Полученные результаты дают основание полагать, что взаимодействие хлора с альдегидами, моно- и полиуглеводами протекает по одному механизму, начальной стадией которого является отрыв атомов водорода в карбонильной функции (гидратной, полуацетальной и ацетальной). Это обусловлено подвижностью их, как α -атомов, являющихся наиболее реакционноспособными атомами водорода в молекуле

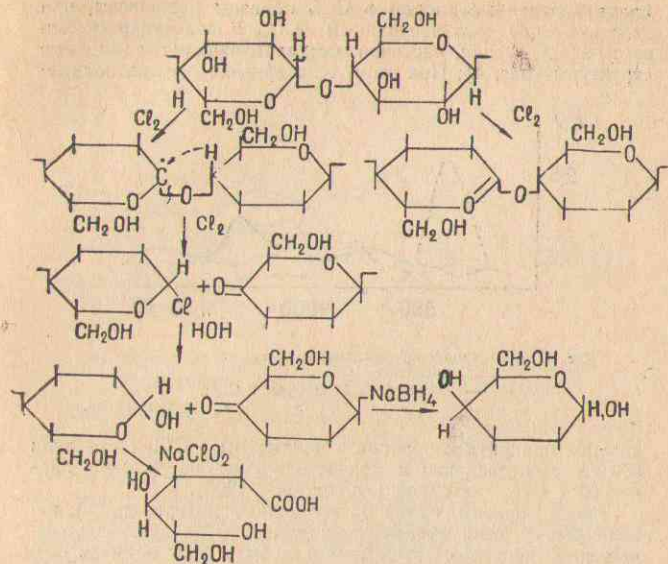
альдегидов и углеводов вследствие влияния отрицательного индукционного эффекта карбонильных групп и ацетального кольца. В результате происходит разрыв связи C—H, приводящий к окислительному распаду связи C—O в ацетальной группировке (I) или образованию групп C=O из полуацетальной формы (II):



Предположение относительно подвижности водородных атомов в первом положении элементарного звена макромолекулы целлюлозы вполне вероятно, так как оно согласуется с установленной подвижностью α -водородных атомов при наличии группировок, обладающих электроотрицательными свойствами (фенильного радикала, альдегидного, эфирного, ацетального, альдального кислотородов). Действительно, методом ЯМР было установлено, что индукционный эффект ацетального кислорода не только повышает подвижность H-атомов, но и приводит к неэквивалентности (~в 10 раз) метиленовых протонов в ацеталах (Раттет и др). Соединениям подобного типа очевидно характерна деструкция по свободнорадикальному цепному механизму. Вероятно, окислительная деполимеризация целлюлозы протекает по этому механизму, так как гомолитический разрыв связи C₁—H осуществляется, как правило, в радикальных реакциях. Следовательно, хлор в кислой среде действует в форме свободного радикала.

В связи с этим, однако, следует отметить, что и до настоящего времени вопрос о состоянии хлора в зависимости от pH среды является предметом исследований и не решен окончательно. Одни авторы считают, что хлор в кислой среде действует в форме свободного радикала (Тендер), другие — в ионной (Уистлер). Мы полагаем, что в применяемых нами интервалах pH (1—1,5), он находится в основном в виде Cl₂ (Ридж и Литлл), который при проведении реакции на свету (как это имело место в условиях хлоролиза целлюлозы) может распадаться на радикалы (Уотерс).

На основании полученных результатов механизм окислительной деполимеризации целлюлозы хлором может быть представлен следующим образом:



Эта схема подтверждается также обнаружением соответствующих мономеров в гидролизатах продуктов реакции методом бумажной хроматографии. В качестве основного компонента была идентифицирована глюкоза. Дальнейшее окисление целлюлозы обработанной хлором в воде и четыреххлористом углеводе, хлоритом натрия или восстановление боргидридом натрия с последующим гидролизом давало глюконовую кислоту за счет конечного восстанавливающего звена и галактозу за счет 4-кетоглюкозного.

С другой стороны, согласно схеме предложенного нами механизма, действие хлора на целлюлозу в первую очередь должно сопровождаться образованием свободных макрорадикалов. С целью доказательства возможного их существования были поставлены специальные опыты, в основу которых был положен известный факт дезактивации последних действием воды. Исходя их каталитического эффекта углеводов в реакциях хлоролиза вероятным было предполагать образование устойчивых свободных макрорадикалов при действии хлора в неполярных растворителях. Действительно, де-

полимеризованные хлором в CCl_4 образцы целлюлозы, при действии воды, согласно данным $[\eta]_{ср}$ и молекулярно-весового распределения, частично восстанавливаются в исходные структуры (рис. 4). При этом, если средняя степень полиме-

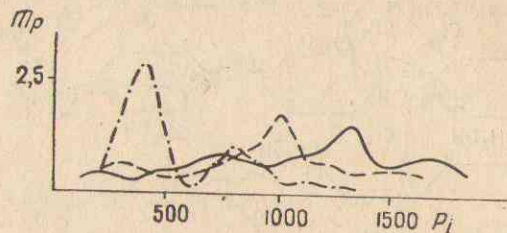


Рис. 4. МВР хлопковой целлюлозы:
 — исходной;
 - - - обработанной хлором в CCl_4 ;
 - · - · затем водой.

ризации продукта хлоронлиза целлюлозы в CCl_4 составляла 500, то при последующем воздействии воды она увеличивалась до 900 ($[\eta]_{ср}$ исходной целлюлозы — 1200).

Таким образом, одной из возможных интерпретаций, наблюдаемому нами эффекту действия воды на продукты хлоронлиза целлюлозы в CCl_4 , может быть факт наличия свободных стабильных макрорадикалов. Однако, часть их, которая обуславливает деполимеризацию целлюлозы при действии хлора в CCl_4 , стабилизируется с разрывом ацетальных связей как в процессе реакции, так и под влиянием внешних воздействий (сушка на воздухе).

Тот факт, что деполимеризация целлюлозы хлором не обусловлена его ионной формой, подтверждается данными по средней степени полимеризации и молекулярно-весовому распределению целлюлозы, обработанной бромной водой (где бром в ионной форме) (рис. 5). Действительно, данные молекулярно-весового распределения показывают, что действие бромной воды не приводит к заметному изменению МВР по сравнению с исходной целлюлозой. Следовательно, менее вероятно, чтобы деполимеризация целлюлозы была обусловлена ионной формой галогена, в частности хлора.

Таким образом, приведенные данные по средней степени полимеризации, молекулярно-весовому распределению, функциональному составу, ИК-спектрам, хроматографическому анализу продуктов хлоронлиза целлюлозы, позволяют заключить, что окислительная деполимеризация её хлором про-

текает по свободнорадикальному цепному механизму. К такому же выводу пришли и Тендер с сотрудниками при изучении действия хлора на гликозиды.

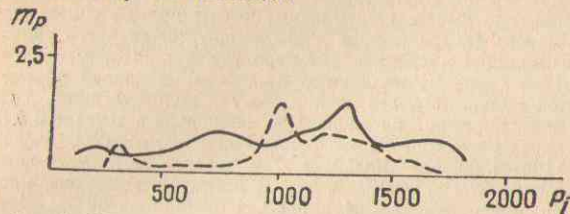


Рис. 5. МВР целлюлозы:
 — обработанной бромной водой;
 - - - исходной;

в) Изучение молекулярно-весового распределения обработанных хлором целлюлозных образцов.

Так как по функциональному составу и изменению средней степени полимеризации нельзя было судить о характере окислительной деструкции целлюлозы хлором (по закону случая или вероятности) в зависимости от условий реакции, в частности среды, было изучено её молекулярно-весовое распределение. Действие хлора в неполярных растворителях (CCl_4) дает беспорядочное расщепление цепей (рис. 4). Напротив, в хлорной воде имеет место направленная деполимеризация (рис. 6).

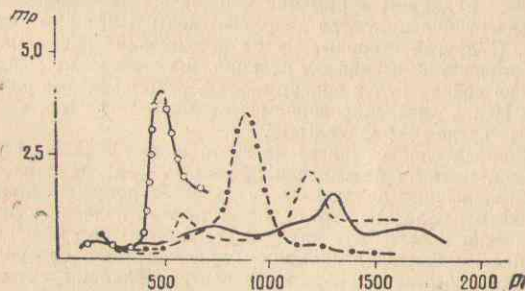


Рис. 6. МВР очищенной хлопковой целлюлозы:
 — исходной;
 - - - обработанной хлорной водой 0,5 часа;
 - · - · > > > 1,0 >
 · · · · > > > 2,0 >

Деструкция в первую очередь подвергается высокомолекулярная часть целлюлозы. В результате происходит накопление массы образца в определенной области степени полимеризации, что выражается максимумом на кривой молекулярно-вещного распределения. Низкомолекулярная часть образца изменяется медленнее. По мере увеличения времени воздействия хлора на целлюлозу максимум на кривой перемещается в область более низкой степени полимеризации. Так, при действии хлора на хлопковую целлюлозу в течение 0,5, 1 и 2 часов происходит накопление массы образца в областях СП 1100—1300, 700—1000, 400—700, которое составляет соответственно 39,0%, 59,0%, 79,5%. В исходной целлюлозе масса образца в этих же областях СП составляла 30%, 24%, 21%. Следовательно, в процессе реакции целлюлозы с хлором в водной среде происходит повышение её молекулярной однородности. При этом основным параметром является время реакции, варьируя которым, можно получать целлюлозу с максимумом в заданной области степени полимеризации.

Эффекту направленной деполимеризации полимеров в процессе их деструкции (окислительной, гидролитической) до настоящего времени не дано удовлетворительного объяснения. Одной из существующих интерпретаций является возможность распада по слабым местам, расположенным более или менее регулярно по длине цепи макромолекулы. В процессе окислительной направленной деполимеризации целлюлозы хлором в водной среде, образующийся свободный радикал у C_1 в метастабильных пиранозных звеньях, распадается необратимо с разрывом ослабленных ацетальных связей. Напротив, радикалы в обычно устойчивых глюкопиранозных звеньях стабилизируются действием воды в исходные структуры. С другой стороны, состав реакционной среды оказывает влияние на специфику реакции. В условиях хлоронлиза (водная среда) будут присутствовать гидроксильные радикалы и HCl в диссоциированном состоянии, тогда как в неполярных средах — радикалы R° .

Природа слабых связей до настоящего времени не установлена, поэтому однозначно объяснить факт направленной деполимеризации целлюлозы не представляется возможным. Однако мы полагаем, что одной из причин подобного распада её цепи может быть наличие незначительного количества пиранозных циклов с аномальными свойствами, водородные атомы которых при ацетальном центре обладают повышенной подвижностью.

В практическом отношении использование хлорного метода (хлорная вода) представляло интерес с целью получения однородных по молекулярному весу образцов не только из очищенной хлопковой целлюлозы, но также и из других ти-

пов целлюлозы (хлопковый линтер, древесная целлюлоза) и исходного сырья (хлопок-сырец, линт).

В результате обработки хлопкового линтера Куйбышевского завода хлорной водой в течение одного часа получено 88,3% суммы фракций со степенью полимеризации 200—400 (в исходной целлюлозе — 1,5%) (рис. 7).

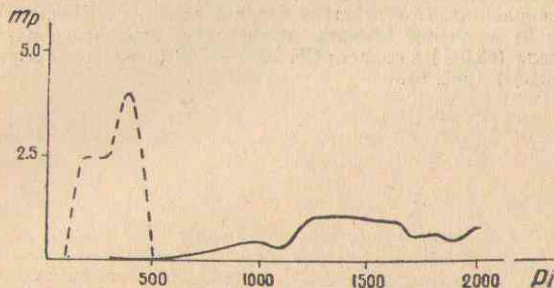


Рис. 7. МВР хлопкового линтера:
— исходного;
--- обработанного хлорной водой 1 час.

В этих условиях максимум на кривой молекулярно-вещного распределения древесной целлюлозы (Красноярский ЦБК) находился в области СП 200—300 и составлял 78,0% (в исходной целлюлозе — 15,5%) (рис. 8).

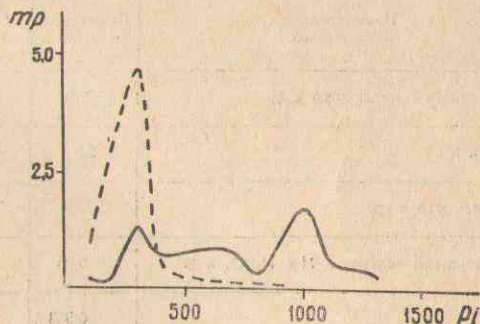


Рис. 8. МВР древесной целлюлозы:
— исходной;
--- обработанной хлорной водой 1 час.

Таким образом, хлорным способом возможно получение направленно деполимеризованных целлюлоз как хлопковых, так и древесных.

С другой стороны оказалось, что методом хлоронолиза можно осуществить получение целлюлозы хорошего качества непосредственно из хлопкового сырья, минуя предварительные обработки. При действии хлорной воды на хлопок-сырец (рис. 9) в течение 1,5 часа происходит накопление массы образца (63,0%) в области СП 1000—1500 (в исходном образце 12,5%) (рис. 9).

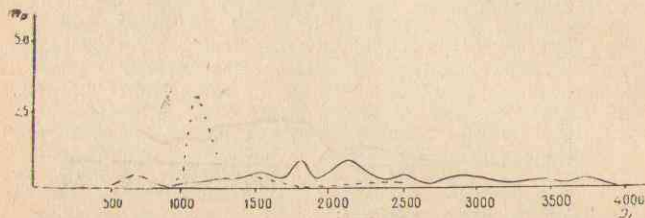


Рис. 9. МВР хлопко-сырца:
— исходного;
- - - обработанного хлорной водой 1,5 часа.

Таблица 3

Характеристика целлюлозы, полученной из хлопкового линта

Наименование показателей	Полученная целлюлоза	ГОСТ 595—55, сорт Н, марка 60
Содержание α -целлюлозы в %	99,5	93,0
Вязкость в сп	62	46—70
Смачиваемость в гр.	123	110
Нерастворимый остаток в 94% H_2SO_4 в %	0,05	0,5
Зола	0,053	0,4
Цвет	белый	белый

Из хлопкового линта III типа I сорта хлорно-щелочным методом была выделена целлюлоза по своему качеству не только отвечающая требованиям ГОСТа, но и по отдельным показателям превышающая его (таблица 3).

При этом полученный образец содержал до 70% фракций в области СП 850—1040.

Следовательно, хлор обладает не только способностью освобождать целлюлозу от инкрустов, но и повышать одновременно её молекулярную однородность.

При изучении свойств направленно деполимеризованных целлюлоз выяснилось, что их средняя степень полимеризации коррелируется со степенью полимеризации, соответствующей максимуму накопления массы образца, что видно из данных таблицы 4.

Таблица 4

Значение $СП_{ср}$ и $СП_{максимума}$ однородных по молекулярному весу образцов целлюлозы (обработка водой в течение 1 часа)

Наименование образца	$СП_{ср}$	$СП_{максимума}$
Хлопковый линтер	380	300
Древесная целлюлоза	320	300
Хлопок-сырец	1150	1100

Таким образом, путем воздействия хлора в водной среде получены однородные по молекулярному весу образцы из различных типов целлюлозы и хлопкового сырья.

Одним из преимуществ метода хлоронолиза перед кислотным способом гомогенизации целлюлозы является возможность осуществления процесса при комнатной температуре, а также получение целлюлозных образцов непосредственно из сырья.

ВЫВОДЫ

1. Изучена окислительная деполимеризация целлюлозы (хлоронолиз) в зависимости от среды и молекулярно-весовое распределение продуктов хлоронолиза.

2. Найдено, что степень снижения SP_{cr} в первый период реакции в ряду: n -гексан > метиленхлорид > четыреххлористый углерод > этиленгликоль > вода коррелируется с величиной диэлектрической постоянной растворителя.

3. Показано, что: а) направленная деполимеризация целлюлозы имеет место при действии хлора в водной среде, что, повидимому, обусловлено окислительным распадом по аномальным структурным звеньям; б) в среде углеводородов наблюдается статистическое, беспорядочное расщепление цепей.

4. Из сравнительного изучения модельных соединений установлено, что альдегидная группа в свободном состоянии под действием хлора подвергается глубокому окислительному распаду, а гидратная и циклическая полуацетальная формы — окислению в соответствующие кислоты.

5. Вскрыт факт подвижности водородных атомов при ацетальном центре элементарного звена макромолекулы целлюлозы вследствие влияния отрицательного индукционного эффекта пиранозного цикла, что позволило предложить радикальный механизм хлоронолиза целлюлозы, включающий стадию гомолитического расщепления связи C_1-H с последующим распадом связи $C-O$.

6. Показана возможность применения метода хлоронолиза для получения целлюлоз с требуемыми качествами из различных видов исходного сырья (хлопковая очищенная, древесная целлюлозы, хлопковый линтер, хлопок-сырец, лент).

Список опубликованных работ по материалам диссертации:

1. Н. Я. Кузнецова, З. А. Маслинковская, «Влияние пиранового цикла на окислительно-гидролитические реакции целлюлозы», Материалы объединенной научной сессии, посвященной 40-летию Кыргызской ССР и Коммунистической партии Киргизии, Фрунзе, 1966 г.

2. З. А. Маслинковская, Н. Я. Кузнецова, В. И. Иванов, «О влиянии таутомерных превращений углеводов в реакциях окисления», Материалы первой конференции молодых ученых АН Кирг ССР, изд-во «Илим», Фрунзе, (в печати).

3. З. А. Маслинковская, Н. Я. Кузнецова-Леншина, В. И. Иванов, «Изучение взаимодействия углеводов с хлором», Сборник по физико-химии и химии углеводов, изд-во «Илим», Фрунзе 1968 г. 21.

4. Н. Я. Кузнецова-Леншина, З. А. Маслинковская, В. И. Иванов, «О реакционной способности альдегидсодержащих соединений в реакциях окисления в зависимости от их строения», Тезисы докладов на II Всесоюзной конференции по исследованию строения и реакционной способности физическими методами, изд-во «Илим», Фрунзе, 1966 г.

5. Н. Я. Кузнецова-Леншина, З. А. Маслинковская, В. И. Коган, В. И. Иванов, «О химизме деструкции полиацеталей хлором», Тезисы 2-ой конференции по вопросам строения и реакционной способности ацеталей, изд-во «Илим», Фрунзе, 1967 г.

6. Н. Я. Кузнецова-Леншина, З. А. Маслинковская, В. И. Иванов, В. И. Коган, «Направленная деполимеризация полиацеталей углеводного типа хлором», Изв. АН Кирг. ССР, № 6, 1968 г.

7. В. И. Коган, З. А. Маслинковская, Н. Я. Кузнецова-Леншина, «О реакционной способности полиацеталей в реакции с хлором в зависимости от их строения» Тезисы докладов 3-й Республиканской конференции молодых специалистов-химиков, посвященной дню химика, Алма-Ата, 1968 г.

Результаты работы доложены и обсуждены на:

Объединенной научной сессии, посвященной 40-летию Кирг. ССР и Компартии Киргизии, Фрунзе, 1966 г;

2-й конференции по вопросам строения и реакционной способности ацеталей, Фрунзе, 1967 г;

3-й Республиканской конференции молодых специалистов-химиков, посвященной дню химика, Алма-Ата, 1968 г.

Сдано в набор 22/X-1968 года, формат бумаги 60×90¹/₁₆. Объем 1,25 печ. л.
Зак. 3161. Тираж 275 экз. Д — 07320.

г. Фрунзе, тип. № 1, Главупрполиграфиздата Мин. культуры Кирг. ССР.