

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ
РАЗЛИЧНЫХ ПРЕПАРАТОВ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

В. И. Шарков, В. П. Леванова

Определение истинного удельного веса — один из наиболее надежных путей для изучения плотности упаковки макромолекул целлюлозы в различных ее препаратах. К сожалению, этот метод исследования целлюлозы до сих пор не получил заслуженного признания. Между тем его применение в сочетании с другими методами открывает большие возможности для исследования внутреннего строения целлюлозы и других высокополимеров.

Определяя истинный удельный вес хлопковой целлюлозы, мы пользовались методом Германса [1], основанным на принципе повисания кусочков целлюлозы в среде четыреххлористого углерода, удельный вес которого изменяется посредством повышения или понижения температуры. Этот способ обладает достаточной степенью точности, гарантирующей измерение не менее четырех знаков. В процессе работы мы внесли в этот метод некоторые изменения, которые значительно упростили его, не снижая при этом точности измерений. При всех определениях истинного удельного веса препараты целлюлозы предварительно тщательно высушивали при 105°. Исходным материалом служила беленая хлопковая целлюлоза (гигроскопическая вата), не подвергавшаяся какой-либо дополнительной очистке. Для получения мерсеризованной целлюлозы исходную хлопковую целлюлозу обрабатывали 20%-ным водным раствором едкого натра при 15° в течение одного часа и гидромодуле 1 : 30. Мерсеризованную целлюлозу затем промывали на стеклянном фильтре большим объемом холодной дистиллированной воды, 0,5%-ной уксусной кислотой и снова водой до нейтральной реакции. Промытую мерсеризованную целлюлозу высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при 105°. Был приготовлен также препарат размолотой хлопковой целлюлозы. Размолу подвергали беленую хлопковую целлюлозу, предварительно высушеннную до постоянного веса при 105°. Размол производили 40 мин. на вибрационной мельнице системы ВНИИГС в хорошо закаленной стальной ячейке, заполненной на $\frac{1}{3}$ хромированными стальными шариками. После такого размола целлюлоза полностью теряет волокнистую структуру и образует легкий белый порошок. Рентгенограмма размолотой целлюлозы показала полное исчезновение интерференций целлюлозы I, типичных для природной хлопковой целлюлозы. На дебаеграмме осталось только одно широкое, размытое, аморфное кольцо. Для сравнения был тоже приготовлен препарат уплотненной размолотой хлопковой целлюлозы. Для этого часть размолотой, по описанной выше методике, хлопковой целлюлозы заливали избытком воды при 50° и полученную кашицу медленно перемешивали стеклянной палочкой в течение 60 мин. Затем осадок целлюлозы отсасывали на стеклянном фильтре от избытка воды и многократно промывали холодным абсолютным этиловым спиртом для удаления воды. После этого препарат высушивали до постоянного веса при 105°.

Для характеристики реакционной способности полученных препаратов целлюлозы они были подвергнуты этанолизу [2] раствором 10%-ной

серной кислоты в абсолютном этаноле при 100° в течение трех часов. По окончании алкоголиза содержимое автоклава переносили на стеклянный фильтр и промывали до нейтральной реакции холодной дистиллированной водой. Полученный остаток целлюлозы высушивали до постоянного веса при 105° и по разности с исходной навеской целлюлозы определяли количество растворившейся при алкоголизе целлюлозы. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Реакционная способность и удельный вес различных препаратов целлюлозы

Характеристика образца целлюлозы	Растворилось целлюлозы при алкоголизе, %	Уд. вес образца целлюлозы
Белая хлопковая целлюлоза	7,0	1,545
Остаток этой целлюлозы после этанолиза	—	1,562
Хлопковая целлюлоза мерсеризованная	22,0	1,523
Остаток этой целлюлозы после этанолиза		1,540
Размолотая хлопковая целлюлоза	70,9	1,502
Остаток этой целлюлозы после этанолиза	—	1,516
Размолотая хлопковая целлюлоза, обработанная водой при 50°	36,5	1,525

Сравнение полученных данных показывает, что плотность хлопковой целлюлозы непостоянна и колеблется в широких пределах (1,502—1,562) в зависимости от способа приготовления препарата. Так, например, при мерсеризации хлопковой целлюлозы удельный вес ее уменьшился с 1,545 до 1,523 и соответственно возросла ее реакционная способность при этанолизе (с 7,0 до 22%). Удельный вес размолотой хлопковой целлюлозы уменьшился до 1,502, а реакционная способность возросла до 70,9%. При обработке водой размолотая целлюлоза уплотнилась, удельный вес ее увеличился до 1,525, т. е. достиг удельного веса мерсеризованной природной целлюлозы. Однако реакционная способность ее уменьшилась только до 36,5%, т. е. оказалась значительно больше, чем у мерсеризованной целлюлозы. Этот пример показывает отсутствие строгой зависимости между удельным весом и реакционной способностью в различных препаратах целлюлозы.

Большой интерес представляют удельные веса нерастворившихся остатков целлюлозы после алкоголиза. Как можно видеть из табл. 1, удельные веса остатков значительно больше, чем у исходных препаратов. Так, удельный вес исходной хлопковой целлюлозы увеличился с 1,545 до 1,562, а у мерсеризованной возрос с 1,523 до 1,540. Значительно меньший эффект наблюдался у размолотой целлюлозы (с 1,502 до 1,516), хотя в этом случае растворился почти 71% от исходной навески целлюлозы.

Для более детального исследования этого явления и выяснения его природы мы провели серию опытов по алкоголизу и гидролизу указанных выше препаратов целлюлозы в условиях постепенно увеличивающейся глубины их растворения. Алкоголиз в этих опытах производили по описанной выше методике, но с переменной продолжительностью реакции и меняющимися концентрациями серной кислоты, а гидролиз — при помощи кипящего 10%-ного водного раствора серной кислоты в колбе с обратным холодильником и стеклянной мешалкой (60—70 об./мин.) [3]. По окончании гидролиза содержимое колбы переносили на стеклянный фильтр, на котором остаток целлюлозы отмывали водой до нейтральной реакции и затем высушивали до постоянного веса при

Таблица 2
Результаты гидролиза и этанолиза природной и мерсеризованной хлопковой целлюлозы

Метод обработки	Время обработки, часы	Перешло целлюлозы в раствор, %	Уд. вес остатка целлюлозы
Беленая хлопковая целлюлоза			
гидролиз 10%-ной H_2SO_4	0,0	—	1,545
	0,1	0,0	1,562
	3,0	4,8	1,561
	15,0	8,2	1,561
	68,0	17,4	1,563
	257,0	40,2	1,562
алкоголиз 2%-ной H_2SO_4 , отмыка водой	0,1	1,5	1,556
	0,17	2,3	1,558
	0,50	4,3	1,558
	1,00	4,6	1,560
алкоголиз 10%-ной H_2SO_4 , отмыка водой	0,17	6,8	1,563
	1,0	8,7	1,563
	8,0	15,4	1,563
	10,0	18,0	1,563
	10,0	25,0	1,563
	46,0	35,6	1,563
	66,0	41,1	1,563
Мерсеризованная хлопковая целлюлоза			
гидролиз 10%-ной H_2SO_4	0,0	—	1,523
	0,1	3,7	1,541
	3,0	12,2	1,543
	10,0	14,0	1,543
	20,0	19,2	1,543
	30,0	21,8	1,543
алкоголиз 10%-ной H_2SO_4 , отмыка водой	0,1	6,7	1,539
	1,0	16,5	1,541
	3,0	22,0	1,540
	10,0	28,8	1,539
	20,0	39,6	1,539
	40,0	48,6	1,539

105°. По разности весов до и после гидролиза определяли количество целлюлозы, подвергшейся гидролизу. В табл. 2 и на рис. 1 приведены ре-

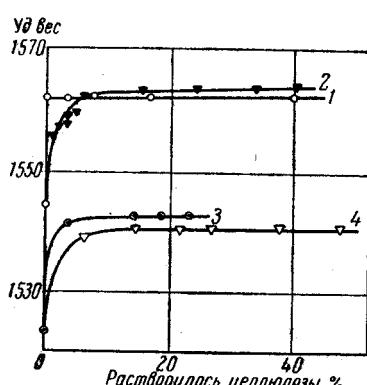


Рис. 1. Изменение удельного веса природной и мерсеризованной хлопковой целлюлозы в процессе ее гидролиза и алкоголиза.

Удельный вес остатка после:
 1 — гидролиза природной целлюлозы, 2 — алкоголиза природной целлюлозы, 3 — гидролиза мерсеризованной целлюлозы, 4 — алкоголиза мерсеризованной целлюлозы

зультаты гидролиза и алкоголиза исходной, а также мерсеризованной хлопковой целлюлозы.

Полученные данные показывают, что при очень легком гидролизе хлопковой целлюлозы, при котором вес ее практически не изменяется,

удельный вес ее быстро растет от 1,545 до 1,562—1,563, и дальше остается практически постоянным, независимо от глубины растворения остатка (до 40%). Таким образом, начальное уплотнение хлопковой целлюлозы при ее гидролизе не является следствием потери легкогидролизуемой фракции с пониженным удельным весом. По-видимому, в данном случае имеет место гидролитический разрыв рыхло расположенных, но находящихся в напряженном состоянии участков макромолекул целлюлозы. В результате разрыва обрывки цепей приобрели некоторую свободу перемещения и образовали более плотную структуру под влиянием воды. Уплотняющее действие последней мы наблюдали на примере размолотой целлюлозы (см. табл. 1).

Алкоголиз целлюлозы, в отличие от гидролиза ее, протекает в среде абсолютного этанола, который обладает значительно меньшей полярностью, чем вода, и поэтому не способствует быстрому уплотнению легко разрывающихся рыхлых участков целлюлозы. Этим, по-видимому, объясняется постепенное уплотнение целлюлозы при ее этанолизе, заканчивающееся после перехода в раствор около 6—7%-ной целлюлозы. Как указывалось выше, по окончании этанолиза препараты целлюлозы отмывали от остатков кислоты водой. Можно было предполагать, что обработка водой по окончании этанолиза несколько исказит истинное состояние целлюлозы. Для проверки этого были поставлены опыты по этанолизу хлопковой целлюлозы с отмыvkой кислоты абсолютным этанолом. Однако при этом получились практически те же результаты, как и приведенные в табл. 2 и на рис. 1. Таким образом, в этих условиях исказяющее действие воды не наблюдалось.

В наших опытах большой интерес представляет наблюдение «пределной» плотности упаковки природной хлопковой целлюлозы, к которой она стремится при гидролизе и алкоголизе и которая отвечает удельному весу 1,562—1,563. Как уже указывалось, достижение предельной плотности упаковки хлопковой целлюлозы при ее этанолизе сопровождается переходом в раствор 6—7% от ее веса, т. е. столько, сколько содержится в природной хлопковой целлюлозе фракции, легко поддающейся алкоголизу [2]. Подсчет показывает, что если предположить, что при алкоголизе уплотнение остатка вызвано растворением легко растворяющейся фракции, то удельный вес ее должен быть около 1,31, т. е. значительно меньше, чем удельный вес размолотой целлюлозы, тоже легко подвергающейся алкоголизу. По-видимому, при алкоголизе, так же как и при гидролизе, происходит частичное уплотнение разрывающихся напряженных участков макромолекул.

При гидролизе и алкоголизе мерсеризованной хлопковой целлюлозы наблюдается аналогичная картина. Так, например, уже легкий гидролиз вызывает увеличение удельного веса мерсеризованной целлюлозы с 1,523 до 1,543. Дальнейшее увеличение глубины растворения целлюлозы при ее гидролизе не изменяет предельного значения плотности упаковки макромолекул. Аналогичное явление имеет место и при алкоголизе мерсеризованной целлюлозы. Однако предельное значение удельного веса у мерсеризованной целлюлозы после алкоголиза несколько меньше и составляет 1,539—1,540. Таким образом, среда, в которой осуществляется разрыв макромолекул, влияет на предельную плотность упаковки целлюлозы.

Кривые на рис. 1 показывают, что в результате мерсеризации хлопковой целлюлозы надмолекулярная структура ее резко изменилась, причем это изменение отразилось не только на увеличении содержания легкогидролизуемой фракции, но и на всей массе трудногидролизуемой фракции ее, удельный вес которой уменьшился с 1,563 до 1,543. Интересно, что плотность остатков природной и мерсеризованной хлопковой целлюлозы после гидролиза достигает предельного значения в самом начале реакции, когда еще не переходит в раствор их легкогидролизу-

мая фракция, количество которой для природной целлюлозы равно $\sim 5\%$, а для мерсеризованной $\sim 15\%$. Создается впечатление, что легко и трудно гидролизуемые фракции в каждом препарате целлюлозы имеют мало

Таблица 3
Результаты гидролиза и этанолиза размолотой хлопковой целлюлозы

Метод обработки	Время обработки, часы	Перешло целлюлозы в раствор, %	Уд. вес остатка целлюлозы
гидролиз 10%-ной H_2SO_4	0,1	6,9	1,535
	3,0	21,4	1,535
	10,0	35,0	1,535
	20,0	43,9	1,535
	30,0	52,0	1,535
этанолиз 2%-ной H_2SO_4 , отмыка водой	0,03	3,6	1,515
	0,06	6,2	1,515
	0,10	8,3	1,515
	0,47	11,4	1,516
	0,80	18,3	1,516
этанолиз 10%-ной H_2SO_4 , отмыка водой	0,1	17,3	1,517
	0,17	26,5	1,517
	0,5	36,3	1,517
	1,0	45,2	1,517
	3,0	70,9	1,517
	5,0	78,0	1,517
	7,0	83,3	1,517

различающуюся плотность. В табл. 3 и на рис. 2 приведены результаты исследования описанным выше способом размолотой целлюлозы с начальным удельным весом 1,502.

Полученные данные показывают, что рыхлая размолотая целлюлоза в условиях алкоголиза, с последующей промывкой остатков водой (кривая 2, рис. 2), быстро уплотняется с 1,502 до 1,515, практически без изменения ее веса. При даль-

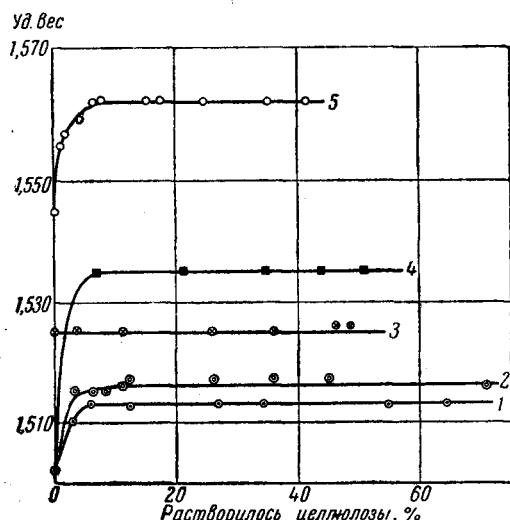


Рис. 2. Изменение удельного веса размолотой хлопковой целлюлозы в процессе ее гидролиза и алкоголиза

Удельный вес остатка после: 1 — этанолиза размолотой целлюлозы, 2 — этанолиза и обработки водой размолотой целлюлозы, 3 — этанолиза уплотненной водой размолотой целлюлозы, 4 — гидролиза размолотой целлюлозы, 5 — алкоголиза природной целлюлозы

нейшем углублении алкоголиза целлюлозы, вплоть до растворения 83% от веса препарата, плотность остатка увеличивается незначительно, достигая в пределе значения 1,517.

Можно было предполагать, что быстрое уплотнение размолотой целлюлозы вначале этанолиза — вторичное явление, вызванное уплотняющим воздействием воды, применявшейся для промывки остатков целлюлозы после их этанолиза. Для проверки этого предположения была проведена серия опытов этанолиза размолотой целлюлозы с последующей отмыкой остатков абсолютным этанолом. Этанолиз осуществлялся 10%-ной H_2SO_4 . Полученные результаты приведены в табл. 4 и представлены кривой 1 на рис. 2.

Как видно из этих данных, количество растворившейся целлюлозы при промывке остатков этанолом меньше, чем при отмыкке их водой. Так, например, после трех часов этанолиза и промывки остатка этанолом в раствор переходит 55,2% от веса исходной размолотой целлюлозы, а после отмыкки водой—70,9%. Разницу в 15,7% составляют образовавшиеся при этанолизе целлодекстрины. Для исследования последних остаток после отмыкки этанолом был промыт водой и экстракт выпарен досуха. Порошок целлодекстринов был растворен в медноаммиачном растворе и по методу Штаудингера определена средняя степень их полимеризации, которая оказалась около 8. Приведенные в табл. 4 данные показывают, что при промывке этанолом остатка целлюлозы мы тоже наблюдаем быстрый скачок плотности в начале этанолиза до значения 1,513, которое далее не изменяется. Можно было предполагать, что увеличение плотности целлюлозы до 1,517, как это имеет место при этанолизе

размолотой хлопковой целлюлозы и промывке остатков водой (кривая 2, рис. 2), является следствием вторичного, уплотняющего действия воды, которая при высушивании остатков при 105° нагревается не менее чем до 50°. Однако это предположение экспериментально не подтвердилось. Для проверки препарат размолотой хлопковой целлюлозы был подвергнут этанолизу 10%-ной серной кислотой в абсолютном этаноле в течение трех часов при 100°. Нерастворившийся остаток был промыт избытком холодного абсолютного этилового спирта до нейтральной реакции, высущен в термостате при 105° и затем смочен холодной водой и снова высущен до постоянного веса при 105°. Удельный вес этого остатка оказался равным 1,513, т. е. таким же, как и остатка, не смоченного водой (кривая 1 на рис. 2). Отсюда следует, что разница в удельных весах от 1,513 до 1,517 не вызвана уплотнением целлюлозы водой, а возникает в результате удаления растворимой в воде фракции целлодекстринов. Расчет показывает, что удельный вес перешедшей в водный раствор фракции должен быть около 1,506, т. е. немного больше начальной плотности размолотой целлюлозы. Выпаривание водного экстракта и определение его плотности подтвердило правильность этой величины.

Таким образом, можно предполагать, что в данном случае остаток размолотой целлюлозы после трехчасового этанолиза состоит из двух фракций: 65% с удельным весом 1,517 и 35% с удельным весом 1,506. Остатки, промытые водой (табл. 3), характеризуют, таким образом, только первую фракцию, не растворимую в воде. Приведенные эксперименты показывают также, что при обработке водой размолотой целлюлозы, предварительно подвергнутой даже легкому этанолизу, уплотнение ее не наступает, что отличает ее от исходной размолотой целлюлозы, которая при соприкосновении с водой быстро уплотняется до 1,525. Табл. 5 и кривая 3 на рис. 2 показывают, что размолотая целлюлоза, уплотненная водой при 50°, ведет себя совершенно отлично от всех остальных препаратов. Этanolиз ее осуществлялся 10%-ной H_2SO_4 , а отмыкка — водой.

В этом случае полностью отсутствует начальный участок кривой, отвечающий скачкообразному уплотнению. Уплотненная водой размолотая целлюлоза в процессе этанолиза не меняет своей плотности. Внутренняя структура ее стабилизирована. На дебаеграмме такой целлюлозы появляются интерференции, типичные для целлюлозы II.

Таблица 4

Этанолиз размолотой хлопковой целлюлозы

Время обработки, часы	Перешло целлюлозы в раствор, %	Уд. вес остатка целлюлозы
0,1	2,8	1,513
0,17	6,1	1,513
0,5	12,2	1,513
1,0	26,7	1,513
2,0	34,3	1,513
3,0	55,2	1,513
4,0	57,0	1,513
7,0	64,4	1,513

Эксперименты показывают, что, в зависимости от способа приготовления препарата хлопковой целлюлозы, при последующем алкоголизе или гидролизе образуются сравнительно однородные стабильные структуры с различной плотностью упаковки макромолекул. Особенно наглядно проявляется образование таких структур при этанолизе размолотой

Таблица 5

Этанолиз размолотой хлопковой целлюлозы, уплотненной водой при 50°

Время обработки, часы	Перешло целлюлозы в раствор, %	Уд. вес остатка целлюлозы
0,00	0,0	1,525
0,04	4,1	1,525
0,10	11,5	1,526
1,0	25,9	1,525
3,0	36,5	1,526
5,0	46,6	1,527
7,0	49,0	1,526

Таблица 6

Диоксанолиз размолотой хлопковой целлюлозы

Время обработки, часы	Перешло целлюлозы в раствор, %	Уд. вес остатка целлюлозы
0,0	—	1,502
0,1	1,4	1,513
1,0	3,0	1,513
3,0	9,5	1,513
5,0	35,3	1,513

целлюлозы. По-видимому, при этанолизе этой целлюлозы наступающее легкое уплотнение сопровождается появлением прочных спаек за счет водородных связей между отдельными макромолекулами. Эти спайки, сохранив рыхлую структуру в препарате, предохраняют его от дальнейшего уплотнения за счет воды. При гидролизе размолотой целлюлозы (кривая 4 на рис. 2) одновременно протекает и уплотнение водой макромолекул, что приводит к стабильной структуре с другой предельной плотностью упаковки. По-видимому, целлюлоза может образовывать бесконечно большое количество структур с различной предельной плотностью упаковки, но располагающихся в известных сегодня пределах: от 1,563 до 1,502. В присутствии воды и других полярных сред целлюлоза стремится к уплотнению, а при сухом размоле и раздавливании, наоборот, быстро образует рыхлую структуру с удельным весом 1,50. Характеристика этих «пределенных» структур будет приведена в дальнейшем.

Из изложенного выше следует, что по своей структуре размолотая целлюлоза, подвергавшаяся этанолизу, весьма однородна и резко отличается от природной и мерсеризованной хлопковой целлюлозы. Быстрый скачок плотности вначале кривой 1 на рис. 2 можно было бы объяснить воздействием абсолютного этилового спирта при 100°. Для проверки этого предположения навеску размолотой целлюлозы помещали в автоклав, заливали избытком абсолютного этанола и в течение часа нагревали в нем при 100°. Затем целлюлоза была высушена до постоянного веса и определен ее удельный вес, который оказался равным 1,502. Вес целлюлозы при этой обработке тоже не изменился. В другом опыте навеску размолотой целлюлозы подвергали в течение часа воздействию избытка 10%-ного раствора серной кислоты в абсолютном этаноле при 20°. После отмычки этанолом и сушки удельный вес ее тоже остался равным 1,502. Таким образом, без расщепления макромолекул целлюлозы скачкообразного уплотнения от 1,502 до 1,513 не наступает. Оказывает ли здесь специфическое действие этанол? Для проверки этого размолотую хлопковую целлюлозу подвергли «диоксанолизу» нагреванием ее в 10%-ном растворе серной кислоты в безводном диоксане при 100° разное время, а отмыку осуществляли диоксаном. Полученные результаты даны в табл. 6.

Сравнение полученных данных с аналогичными при этанолизе свидетельствует, что они практически одинаковы. Отсюда следует, что име-

шийся в начале кривой 1 рис. 2 скачок плотности является, по-видимому, результатом самоуплотнения отдельных участков макромолекул целлюлозы, находившихся в напряженном состоянии и расправившихся после разрыва этих участков.

Выводы

1. Для исследования надмолекулярной структуры различных препаратов целлюлозы применен метод, основанный на наблюдении за изменением плотности остатков по мере перехода в раствор целлюлозы при алкоголизе и гидролизе.

2. Этим методом показано наличие в ряде препаратов хлопковой целлюлозы напряженных участков макромолекул, при разрыве которых наступает уплотнение нерастворившейся части.

3. После разрыва напряженных участков препараты целлюлозы приобретают постоянную (пределную) плотность, не изменяющуюся до конца растворения препарата.

4. Показано стремление препаратов целлюлозы к разрыхлению при сухом размоле. В присутствии воды разрыхленные препараты целлюлозы стремятся к уплотнению. Образование водородных связей между макромолекулами у рыхлых препаратов целлюлозы препятствует дальнейшему уплотнению их под влиянием воды.

5. Начальный удельный вес препаратов целлюлозы мало отражает их внутреннюю структуру. Так, например, начальный удельный вес мерсеризованной (1,523) и размолотой и уплотненной водой целлюлозы (1,525) близки между собой, но предельная плотность остатков после этанолиза у первого препарата составляет 1,540, а у второго — 1,525.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт гидролизной и сульфитно-
спиртовой промышленности

Поступила в редакцию
20 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Hermans, I. I. Hermans, D. Vermaas, J. Polymer Sci., 1, 162, 1946.
2. И. И. Корольков, В. И. Шарков, Е. Н. Гарманова, Ж. прикл. химии, 30, 586, 1957.
3. В. И. Шарков, В. С. Муромцева, Г. Д. Парамонова, Ж. прикл. химии, 21, 1037, 1948.

A STUDY OF THE PACKING DENSITY OF COTTON CELLULOSE PREPARATIONS

V. S. Sharkov, V. P. Levanova

Summary

The supermolecular structure of natural, mercerized and dry ground cotton cellulose has been investigated by following the changes in density of the residues in the course of passage of the cellulose into solution during alcoholysis and hydrolysis. With the aid of this method the presence has been shown of strained regions in the cellulose preparations, the preparations increasing in density on breakdown of these regions. After ultimate packing has set in the specific weight of the cellulose exhibits no further change up to the end of the alcoholysis or hydrolysis process.

It has been shown that during dry grinding the cellulose preparations have a tendency to form looser structures. The latter becomes denser in the presence of water. Still closer packing under the influence of water is hindered by hydrogen bonding between the macromolecules of the loose preparations.