

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
ГИДРАТЦЕЛЛЮЗНЫХ ВОЛОКОН**

В. И. Шарков, В. П. Леванова

Германс [1], измеряя удельный вес различных гидратцеллюзных волокон, полученных с вытяжкой от 0 до 120%, не обнаружил какой-либо зависимости между плотностью искусственных целлюлозных волокон и условиями их получения. Почти во всех исследованных им случаях, независимо от степени вытяжки волокон, удельный вес их почти не менялся, оставаясь в пределах 1,521—1,524. Этот вывод давал основание предполагать, что надмолекулярная структура гидратцеллюзных волокон, полученных в различных условиях, не имеет существенных различий. Между тем наши предыдущие исследования [2] показали, что определение одного удельного веса может привести к ошибочным выводам при сравнении различных препаратов целлюлозы. Так, хлопковая целлюлоза после мерсеризации и сухого размоля с последующим уплотнением ее водой образует препараты, имеющие одинаковый удельный вес, несмотря на большое различие в их надмолекулярной структуре. Это различие удалось обнаружить, применяя метод исследования, основанный на наблюдении за скоростью растворения и изменением удельного веса целлюлозы при ее этанолизе.

Можно было предполагать, что применение этого метода для исследования гидратцеллюзных волокон позволит обнаружить в их структуре какие-либо особенности, связанные с технологией их получения. В нашем исследовании этанолиз проводился при 100° в среде абсолютного этанола, содержащего 10% серной кислоты. Нерастворившиеся остатки целлюлозы промывали водой до нейтральной реакции, высушивали при 105° и взвешивали. Удельный вес остатков целлюлозы определяли по методу Германса в нашей модификации. Образцы вискозных волокон с соответствующими паспортами были получены нами из ВНИИВ.

В табл. 1 показаны результаты исследования четырех образцов вискозного волокна с различной механической прочностью, колеблющейся от 17 до 54 км.

Удельный вес этих волокон до обработки оказался неодинаковым: он уменьшался с увеличением прочности волокна. Наименьшей плотностью обладал образец сверхпрочного кордного волокна, удельный вес которого оказался таким же, как и у размоловой природной целлюлозы. Это наблюдение опровергает установленное мнение о повышенной плотности сверхпрочных волокон. Проведенный этанолиз также подтвердил повышенную реакционную способность у исследованных нами сверхпрочных волокон.

Несмотря на значительную разницу в реакционной способности исследованных вискозных волокон, предельная плотность их, независимо от глубины растворения, оказалась практически одинаковой и колебалась в пределах 1,528—1,531.

Этим свойством исследованные образцы гидратцеллюлозы напоминают

хлопковую целлюлозу и резко отличаются от древесных. Большая разница между удельным весом исходных волокон и остатков после этанолиза указывает на наличие в них большого количества легко доступных для реагента напряженных участков макромолекул. При разрыве напряженные участки макромолекул приобретают дополнительную свободу перемещения, выпрямляются и образуют более плотную структуру. Возможно также, что уплотнение гидратцеллюлозы в начальной стадии алкоголиза вызывается переходом в раствор некоторого количества вещества с пониженной плотностью.

В образцах с первого по четвертый с увеличением прочности волокна увеличивается эффект уплотнения при этанолизе. Так, образец 1 уплотняется на 0,009, 2 — на 0,014, 3 — на 0,018 и 4 — на 0,033.

Таким образом, сверхпрочное волокно оказалось способным дать наибольшее уплотнение в начальной стадии этанолиза.

При помощи этого же метода были исследованы образцы вискозных волокон, полученные в сравнимых условиях, но различающиеся величиной вытяжки при прядении.

В табл. 2 приведены результаты исследования вискозных волокон, полученных из буковой целлюлозы с вытяжкой при прядениях 0,0, 25 и 75 %. Состав вискозы и условия для образцов были одинаковы.

Плотность исходных образцов в этой серии колебалась от 1,515 до 1,519 и слегка увеличивалась с вытяжкой. Сравнение полученных данных об этанолизе показывает, что реакционная способность исследованных образцов непрерывно уменьшается с вытяжкой. Плотность остатков здесь также оказалась практически одинаковой, равной 1,528—1,531 и не зависящей от глубины растворения.

Снижение скорости растворения при этанолизе сильно вытянутых образцов гидратцеллюлозы, по-видимому, находится в связи с уменьшением реакционной поверхности их по сравнению с невытянутыми, поскольку реакция этанолиза протекает в гетерогенной среде. Уменьшение реакционной поверхности в свою очередь, по-видимому, является следст-

Таблица 1

Характеристика образца	Уд. вес волокон	Растворимость целлюлозы при продолжительности этанолиза в часах			Плотность остатка целлюлозы при продолжительности этанолиза в часах			
		1,0	3,0	5,0	7,0	1,0	3,0	5,0
Образец 1. Вискозный шелк. Разрывная длина 17—20 км	1,519	23,2	35,9	40,5	45,2	4,528	4,528	4,528
Образец 2. Упрочченный вискозный шелк. Разрывная длина 26—27 км	1,517	34,9	44,5	50,5	54,5	4,531	4,529	4,531
Образец 3. Высокопрочный вискозный шелк. Разрывная длина 35,2 км	1,510	37,3	46,1	49,7	54,4	4,528	4,528	4,528
Образец 4. Сверхпрочное кордное волокно. Разрывная длина 54 км	1,498	32,4	51,0	55,4	58,6	4,531	4,531	4,530

Таблица 2.

**Свойства вискозных волокон, полученных из буковой древесины
с разной вытяжкой при прядении**

Характеристика образца	Уд. вес волокна	Растворимость целлюлозы при продолжительности этанолиза в часах				Плотность остатка целлюлозы при продолжительности этанолиза в часах			
		1,0	3,0	5,0	7,0	1,0	3,0	5,0	7,0
Образец 5. Вискозный шелк. Вытяжка 0%	1,515	19,0	61,6	72,7	79,0	1,526	1,528	1,530	1,528
Образец 6. Вискозный шелк. Вытяжка 25%	1,518	15,4	37,1	49,0	54,9	1,528	1,528	1,528	1,528
Образец 7. Вискозный шелк. Вытяжка 75%	1,519	15,7	35,4	39,6	48,3	1,527	1,531	1,528	1,528

вием образования более крупных структурных элементов в толще целлюлозы при ее вытяжке. Большой интерес представляет реакционная способность у исследованных образцов 5, 6 и 7 при практической постоянной плотности остатков. Так, при относительно постоянной плотности остатков, равной 1,528—1,531, между 1 и 7 часами этанолиза образец с нулевой вытяжкой растворился на 60%, образец с 25%-ной вытяжкой — на 38,5%, а образец с 75%-ной вытяжкой — только на 32,6%. Таким образом, здесь мы сталкиваемся с явлением, когда плотность вещества почти не меняется, а реакционная способность меняется в широких пределах. Объяснение этого явления, по-видимому, надо искать в том, что истинный удельный вес отражает плотность упаковки целлюлозных макромолекул независимо от размеров доступной для реагента поверхности. Плотность упаковки макромолекул при одинаковой внутренней поверхности, по-видимому, тоже оказывается на скорости реакции этанолиза, но в несколько меньшей степени. Таким образом, скорость растворения целлюлозы при этанолизе, при прочих равных условиях, будет зависеть от размеров доступной внутренней поверхности и от плотности упаковки макромолекул в толще целлюлозы. Этот процесс характерен для целлюлозы, достигшей предельной плотности. Как уже говорилось выше, в начальной стадии реакции этот процесс осложняется наличием относительно легка доступных для реагента и находящихся в напряженном состоянии участков макромолекул. Разрушение этих структур с одновременным уплотнением протекает наиболее легко и заканчивается в начальной стадии реакции.

Описанная выше зависимость между величиной вытяжки вискозных волокон и скоростью этанолиза их наблюдалась на всех исследованных нами образцах. В табл. 3 и 4 приведены полученные нами данные. В табл. 3 представлены результаты этанолиза вискозного шелка (образцы 1 и 9) с вытяжкой 10 и 75% и коагулированной вискозы без вытяжки (образец 8), полученных из еловой сульфитной целлюлозы. Состав вискозы и условия прядения для всех образцов были одинаковы. Приведенные в этой таблице данные показывают, что начальный удельный вес образцов во много увеличивается с вытяжкой. Предельное значение плотности остатков оказалось у всех трех препаратов одинаковым (1,528—1,530) и таким же, как и у описанных выше (см. табл. 1) образцов вискозных волокон. Скорость растворения образцов, приведенных в табл. 3, также уменьшается с увеличением вытяжки волокон.

Таблица 3

Свойства вискозных волокон, полученных из еловой сульфитной целлюлозы с разной вытяжкой при прядении

Характеристика образца	Уд. вес волокна	Растворимость целлюлозы при продолжительности этанолиза в часах				Плотность остатка целлюлозы при продолжительности этанолиза в часах			
		1,0	3,0	5,0	7,0	1,0	3,0	5,0	7,0
Образец 8. Вискоза, выплавленная в 12%-ную серную кислоту	1,514	24,8	41,6	62,0	64,0	1,528	1,530	1,530	1,529
Образец 9. Вискозный шелк. Вытяжка 10%	1,521	28,5	37,3	42,3	47,1	1,524	1,529	1,529	1,529
Образец 1. Вискозный шелк. Вытяжка 75%	1,519	23,2	35,9	40,5	45,2	1,528	1,528	1,528	1,528

Таким образом, из данных табл. 2 и 3 можно видеть, что скорость этанолиза целлюлозы уменьшается с вытяжкой, в то время как плотность подвергающихся этанолизу остатков во всех случаях постоянная.

Для подтверждения вывода о зависимости между скоростью растворения целлюлозы и ее вытяжкой были поставлены аналогичные эксперименты с вискозными волокнами, различающимися не только степенью вытяжки (25 и 75 %), но и вязкостью и зрелостью вискозы, при одинаковой концентрации целлюлозы в вискозе. Полученные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Этанолиз и диоксанолиз вискозного волокна с разной вытяжкой

№ образца	Вязкость вискозного раствора, сек.	Зрелость в NH_4Cl	Вытяжка, %	Растворимость целлюлозы в % при	
				этанолизе	диоксанолизе
Вискозный шелк из сульфитной целлюлозы					
10	240	18	25	48,7	12,3
11	240	18	72	42,7	15,8
12	240	12,5	25	41,5	12,0
13	240	12,5	72	36,1	13,5
14	125	19,0	25	46,5	11,0
15	125	19,0	72	39,8	13,5
16	125	14,5	25	45,6	9,1
17	125	14,5	72	39,4	12,8
Вискозный шелк из сульфатной целлюлозы					
18	170	10,0	25	37,8	13,7
19	170	10,0	72	34,0	16,0

В предпоследней графе этой табл. приведены данные о растворимости целлюлозы при этанолизе ее в течение 3 час. Полученные результаты подтверждают сделанные выше выводы о снижении скорости этанолиза у сильно вытянутых образцов гидратцеллюлозных волокон.

Данные табл. 4 показывают также, что свойства вискозы, из которой получались нити, влияют на реакционную способность регенерированной целлюлозы.

В последней графе табл. 4 приведены данные о растворимости целлюлозы в условиях «диоксанолиза», проводившегося в среде диоксана, содержащего 10% серной кислоты, при 100° в течение 3 час. с последующей отмыvkой остатков ее водой до нейтральной реакции. Полученные данные показывают обратную зависимость по сравнению с этанолизом. При большей вытяжке во время диоксанолиза растворимость целлюлозы несколько увеличивается. Однако сравнивать результаты этанолиза и диоксанолиза нельзя, так как количество растворяющейся целлюлозы при диоксанолизе в три-четыре раза меньше, чем при этанолизе. Поскольку скорость этанолиза и диоксанолиза полисахаридов в гомогенной среде близка [3], наблюдаемая здесь разница, по-видимому, является результатом различной проницаемости этих сред в толще разных препаратов целлюлозы, что указывает на их неодинаковую надмолекулярную структуру.

Приведенные выше данные показывают, что вытяжка, способствующая обычно увеличению прочности гидратцеллюлозных волокон, замедляет алкоголиз целлюлозы, незначительно увеличивает плотность волокон и не влияет на величину предельной плотности их.

Исследованные нами сверхпрочные волокна обнаруживают противоположную зависимость. С увеличением прочности их реакционная способность в условиях этанолиза растет, а удельный вес уменьшается. Предельная же плотность не зависит от прочности волокон. Таким образом, надмолекулярная структура сверхпрочных волокон, по-видимому, не является следствием сильной вытяжки в условиях получения обычных вискозных волокон.

Интересно было выяснить, влияет ли технология получения гидратцеллюлозных волокон на величину предельного уплотнения их в процессе алкоголиза.

В связи с этим нами было исследовано большое количество различных образцов вискозного шелка, штапеля и корда по описанной выше методике. Большинство исследованных образцов имело предельную плотность 1,528—1,531. Начальная плотность их в большинстве случаев колебалась в пределах 1,512—1,518.

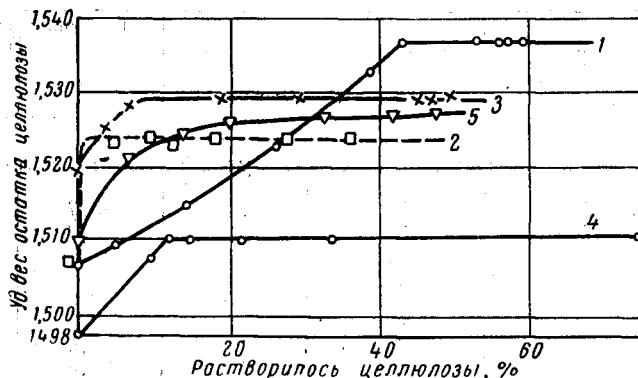


Рис. 1. Изменение удельного веса гидратцеллюлозных волокон при этанолизе и гидролизе:

1 — этанолиз препарата 21 (вискозного шелка), 2 — гидролиз этого же препарата, 3 — этанолиз препарата 1 (вискозного шелка), 4 — этанолиз препарата 21 после размоля, 5 — этанолиз препарата 21 после размоля и уплотнения водой

Среди исследованных образцов штапеля и вискозного волокна нормальной прочности было обнаружено несколько образцов с пониженной начальной плотностью, равной 1,507—1,508 и увеличенной против обычного предельной плотностью, достигающей 1,537—1,545. Некоторые из этих данных приведены в табл. 5 и на рис. 1.

Все эти образцы различного происхождения и получены в условиях различной технологии. Сравнение этих данных с приведенными выше показывает, что предельная плотность гидратцеллюлозных волокон, полученных в определенных условиях, не едина у всех образцов и может колебаться в пределах 1,528—1,545.

Особый интерес представляет образец 21, имеющий исключительно низкий начальный удельный вес при прочности на разрыв 20 км. Этот образец вискозного шелка был подвергнут дополнительному исследованию. Результаты этого исследования приведены на рис. 1, где кривая 1 показывает изменение удельного веса этого волокна в процессе этанолиза. Как можно видеть на рисунке, удельный вес этого препарата вначале непрерывно увеличивается от 1,507 до 1,537. Это увеличение плотности идет почти пропорционально количеству перешедшего в раствор вещества до момента растворения 43% от веса целлюлозы. С этого момента удельный вес целлюлозы остается постоянным и дальше не зависит от глубины растворения ее. При гидролизе этого же образца целлюлозы удельный вес остатка изменялся по кривой 2, приведенной на том же рисунке. Форма этой кривой резко отличается от кривой, полученной при этанолизе. Так же как и при гидролизе хлопковой целлюлозы, удельный вес образца 21 быстро возрос до значения 1,524 и далее не изменился. Интересно, что предельная степень упаковки у целлюлозы, подвергнутой этанолизу, оказалась значительно больше (1,537), чем у подвергнутой гидролизу (1,524). Форма кривых 1 и 2 также оказалась резко различной. По-видимому, быстрый разрыв части макромолекул при гидролизе в присутствии мощного пластификатора — воды, вызвал уплотнение с относительно рыхлой, но устойчивой структурой. При этанолизе перестройка структуры (уплотнение) шла одновременно с переходом в раствор значительной части наиболее реакционноспособной фракции, которая в начальной стадии гидролиза вошла в структуру частично гидролизованной целлюлозы, сохраняющей постоянную плотность при растворении. Приведенный пример показывает, что при гидролизе в целлюлозе могут происходить серьезные перестройки структуры, искажающие ее первоначальное состояние. По этой причине этанолиз является более удобным средством исследования структуры целлюлозы. По сравнению с исследованными ранее образцами природных целлюлоз, образец 21 гидратцеллюлозы отличается большим содержанием (43%) фракции, растворение которой при этанолизе сопровождается уплотнением вещества. Для сравнения на рис. 1 приведена кривая 3, соответствующая изменению удельного веса при этанолизе другого образца вискозного шелка (обра-

Таблица 5
Результаты этанолиза некоторых препаратов гидратцеллюлозы

Характеристика препарата целлюлозы	Пределная плотность этанолиза, час.	Растворимость целлюлозы, %	Уд. вес остатка целлюлозы
Образец 20. Вискозное волокно без вытяжки. Вынуто из осадительной ванны	0,0	0,0	1,519
	0,1	9,3	1,522
	1,0	21,6	1,537
	2,0	37,0	1,545
	3,0	43,7	1,545
	5,0	51,9	1,545
	7,0	55,0	1,545
Образец 21. Вискозный шелк, нормально вытятый	0,0	0,0	1,507
	0,1	4,5	1,540
	0,5	14,0	1,515
	1,0	25,2	1,523
	2,0	38,4	1,533
	3,0	43,5	1,536
	5,0	53,4	1,537
	7,0	56,7	1,537
	9,0	56,9	1,537
Образец 22. Вискозный штанель	0,0	0,0	1,518
	0,1	3,9	1,529
	0,2	14,4	1,529
	1,0	26,8	1,541
	3,0	39,7	1,541
	5,0	48,9	1,541
	7,0	49,7	1,541

1 и 2 также оказалась резко различной. По-видимому, быстрый разрыв части макромолекул при гидролизе в присутствии мощного пластификатора — воды, вызвал уплотнение с относительно рыхлой, но устойчивой структурой. При этанолизе перестройка структуры (уплотнение) шла одновременно с переходом в раствор значительной части наиболее реакционноспособной фракции, которая в начальной стадии гидролиза вошла в структуру частично гидролизованной целлюлозы, сохраняющей постоянную плотность при растворении. Приведенный пример показывает, что при гидролизе в целлюлозе могут происходить серьезные перестройки структуры, искажающие ее первоначальное состояние. По этой причине этанолиз является более удобным средством исследования структуры целлюлозы. По сравнению с исследованными ранее образцами природных целлюлоз, образец 21 гидратцеллюлозы отличается большим содержанием (43%) фракции, растворение которой при этанолизе сопровождается уплотнением вещества. Для сравнения на рис. 1 приведена кривая 3, соответствующая изменению удельного веса при этанолизе другого образца вискозного шелка (обра-

вес 1). Начальная плотность этого образца составляет 1,519, т. е. близка к наиболее часто встречающейся в производственных условиях. При растворении уже 7% от веса этого шелка удельный вес его достиг предельного значения 1,529. Интересно, что механическая прочность обеих образцов была одинаковой: 19—20 км, несмотря на то, что внутренняя структура их оказалась весьма различной.

Препарат 21 был подвергнут сухому размолу в течение 60 мин. в мельнице конструкции НИИГС. Рентгенограмма полученного препарата имела одно диффузное кольцо, типичное для размолотой в тех же условиях природной целлюлозы. Удельный вес ее при этом уменьшился с 1,507 до 1,498. Результаты этанолиза этого препарата представлены кривой 4 на рис. 1. Эта кривая по форме аналогична природным размолотым целлюлозам, но с несколько меньшей предельной плотностью (1,511). Данные, приведенные на кривой 4, были получены при этанолизе с последующей отмыккой препаратом водой. Несмотря на это, частично этанолизированная размолотая целлюлоза не подвергалась заметному уплотнению при соприкосновении с водой. Для проверки влияния последней размолотую целлюлозу препарата 21 обрабатывали водой в течение 1 часа при 50°, после чего воду вытесняли абсолютным алигоголем и высушивали при 105°. После такой обработки удельный вес целлюлозы увеличивался с 1,498 до 1,510, т. е. стал больше, чем у вискозного ведокна до размола (1,507). Изменение плотности этой целлюлозы при алкоголизе показано кривой 5. На рис. 1 можно видеть, что по мере алкоголиза и перехода в раствор уплотненной водой размолотой целлюлозы плотность ее постепенно растет до предельного значения 1,524, что значительно больше, чем до обработки водой (1,511), но меньше, чем у исходного волокна (1,537). При обработке водой размолотой гидратцеллюлозы, одновременно с уплотнением ее, появились интерференции, типичные для рентгенограммы целлюлозы II. Таким образом, размолотая целлюлоза из вискозных волокон ведет себя аналогично размолотой древесной целлюлозе.

Выводы

- Для исследования надмолекулярной структуры гидратцеллюлозных волокон применен метод, основанный на наблюдении за скоростью этанолиза целлюлозы и за изменением удельного веса ее по мере растворения.
- Приведенные измерения показали, что целлюлоза, образующая искусственные волокна, содержит различные количества фракций, этанолиз которой приводит к уплотнению целлюлозы до определенного предельного значения удельного веса. Эта предельная плотность у разных волокон колеблется от 1,528 до 1,545.
- Начальная плотность исследованных волокон снижается по мере увеличения прочности их. Эффект уплотнения целлюлозы при ее этанолизе увеличивается с увеличением механической прочности волокна.
- С увеличением вытяжки вискозных волокон уменьшается их реакционная способность при этанолизе.
- Установлено существование в гидратцеллюлозных волокнах целлюлозы, обладающей различной реакционной способностью и одинаковым удельным весом. Даётся объяснение этому, исходя из существования в целлюлозе участков с различной доступной поверхностью.
- Показано, что надмолекулярная структура сверхпрочных волокон не является следствием сильной вытяжки в условиях формирования обычных вискозных волокон.
- Гидратцеллюлоза, подвергнутая сухому размолу, обладает свойствами, аналогичными размолотой древесной целлюлозе.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Hermans, Contribution to the Physic of Cellulose Fibers, Amsterdam, 1946; P. H. Hermans, J. J. Hermans, D. Vermaas, J. Polymer Sci., 1, 162, 1946.
2. В. И. Шарков, В. П. Леванова, Высокомол. соед., 1, 730, 1959; 1, 1027, 1959.
3. В. И. Шарков, И. И. Корольков, В. П. Леванова, Сб. научн. тр. ВНИИГС, 5, 67, 1956.

AN INVESTIGATION INTO THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE
OF CELLULOSE HYDRATE FIBERS

V. I. Sharkov, V. P. Levanova

S u m m a r y

To study the supermolecular structure of cellulose hydrate fibers a method was employed based on measuring the rate of ethanolysis of the cellulose and the change in its specific gravity in the course of dissolution.

It has been shown that in the initial stages of ethanolysis considerable packing of the cellulose to a definite ultimate specific gravity is observed. The latter fluctuates with various fibers from 1.528 to 1.545. The initial specific gravity of extra-strong cellulose hydrate fibers was found to be less than that of ordinary viscose fibers.

The reactivity of viscose fibers under conditions of ethanolysis diminishes with increasing elongation. Celluloses possessing different reactivities and equal specific gravities have been found to be present in viscose fibers.

Cellulose hydrate subjected to dry grinding was found to possess properties analogous to ground wood cellulose.