

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1960

ДИСКУССИИ

В соответствии с решением Ташкентской конференции по химии и физике целлюлозы Редакция начала публиковать на страницах журнала дискуссию о фазовом состоянии целлюлозы (см. Высокомолек. соед., 2, 466, 1960).

Ниже мы публикуем статью проф. З. А. Роговина, принявшего участие в этой дискуссии.

Редакция

О ФАЗОВОМ СОСТОЯНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

З. А. Роговин

Вопрос о фазовом состоянии целлюлозы обсуждается среди советских химиков (но, к сожалению, не среди физиков) около двадцати лет. В разные периоды времени эта дискуссия приобретает более или менее оживленный характер. В силу специфически сложившихся условий эта проблема рассматривается особенно специалистами, не работающими непосредственно в области химии и физики целлюлозы, как одна из центральных и, пожалуй, как самая главная и актуальная проблема современной химии целлюлозы. Создалось такое положение, что при обсуждении действительно актуальных и неясных проблем, правильное решение которых определяют дальнейшее направление научных исследований и темпы технического прогресса в различных отраслях химической промышленности, перерабатывающих или использующих целлюлозу и ее многочисленные производные, почти все внимание уделялось проблеме фазового состояния — кристаллическому или аморфному (жидкостному) строению.

Поэтому инициатива редакции «Высокомолекулярные соединения», организованной в соответствии с решением Ташкентской конференции по химии целлюлозы (май 1959 г.) на страницах журнала дискуссию по этому сложному и, может быть, даже чрезмерно запутанному вопросу, является вполне целесообразной и заслуживает полного одобрения. К этой дискуссии, которая, как мы, безусловно, надеемся, будет проведена в дружеских тонах и на достаточно высоком уровне, желательно привлечь большое количество участников. Если в результате дискуссии удастся прийти к общим выводам, хотя бы не о фазовом состоянии, но о месте и значении этой проблемы среди общих научных проблем, которые должна разрабатывать современная химия и физика целлюлозы, то цель дискуссии будет в значительной степени достигнута.

Дискуссия открыта краткой, но достаточно четкой и ясной по постановке вопроса статьей В. А. Каргина [1]. Роль В. А. Каргина, крупнейшего советского исследователя в области химии и физико-химии полимеров и физико-химии целлюлозы в частности, руководителя большой научной школы, автора гипотезы об аморфном строении целлюлозы, — общеизвестна. Поэтому статья заслуживает детального изучения всеми, кто интересуется основными научными проблемами современной физико-химии целлюлозы.

К сожалению, я не могу согласиться ни с категоричностью аргументации, ни с выводами В. А. Каргина по этому вопросу. Поэтому я хотел бы вкратце сформулировать свою точку зрения по проблеме фазового состояния целлюлозы.

Казалось бы, что методологическое разрешение этого спора, затянувшегося на столь длительное время, не должно представлять больших затруднений. Необходимо было бы, исходя из основных критерий, используемых для определения фазового состояния любого полимера и применяя общепринятые экспериментальные методы характеристики этих показателей, однозначно решить вопрос. Аналогичный подход имеет место при определении молекулярного веса и полидисперсности полимера. Методы, используемые для определения этих показателей, ни у кого не вызывают возвра-

жений в отношении возможности и обоснованности их применения. Однако, к сожалению, такой подход при выяснении проблемы фазового состояния пока невозможен.

Существующее в этой области положение является одним (но не единственным) из показателей серьезного отставания, в частности в Советском Союзе, современной физики полимеров от быстро развивающейся химии и технологии полимеров.

До настоящего времени не существует единого понятия фазы применительно к полимерам с учетом как общих положений, определяющих понятие фазы для низкомолекулярных соединений, так и специфики, вносимой в это важнейшее физическое понятие, наличием больших гибких молекул, состоящих из отдельных звеньев и сегментов. Отсутствуют общепринятые критерии понятий кристаллических и аморфных полимеров, которые бы учитывали всю сложность и многообразие строения высокомолекулярных соединений, общность и различие поведения полимерных веществ, столь отличающихся между собой по химическому составу, межмолекулярному взаимодействию, форме макромолекул и комплексу физических и механических свойств. Попытка заполнить этот пробел введением применительно к отдельным, частным объектам новых терминов (например, газокристаллические, мезоморфные полимеры), не имеющих реального физического смысла и не подкрепленных каким-либо серьезным экспериментальным материалом, приводит только к юнглированию терминами и к запутыванию и без того достаточно сложной проблемы. Наконец, не имеется общепринятых экспериментальных методов, необходимых и достаточных для экспериментального и однозначного решения вопроса о фазовом состоянии различных классов полимеров. Впрочем, это может быть в известной степени понятно, если учсть приведенные выше замечания об общем состоянии этой проблемы.

Вновь рассматривая при подготовке данной статьи многочисленные работы, опубликованные в последнее время по вопросу о фазовых состояниях полимеров, и небольшое, к сожалению, число работ, посвященных исследованию аналогичной проблемы для целлюлозы и ее производных, удалось наглядно убедиться, насколько различны по убедительности и обоснованности те методы и доказательства, которые приводят различные исследователи для выводов о фазовом состоянии того или иного полимера.

Поэтому я не могу согласиться с утверждением В. А. Каргина, что «обнаружение кристалличности у действительно кристаллизующихся полимеров не встречает никаких трудностей [1] [стр. 467]. Возможно, что это положение правильно в отдельных случаях (полиэтилен, каучук), но оно не имеет общего и универсального характера. Очень жаль, что В. А. Каргин, к которому мы должны обратиться с этими замечаниями в первую очередь, до настоящего времени ни в одной из своих многочисленных работ не попытался достаточно четко и ясно сформулировать эти положения, что значительно облегчило бы дальнейшую дискуссию.

По-видимому, наиболее правильно, так же как и для низкомолекулярных кристаллов, определить понятие кристаллического полимера как структуры, которая характеризуется трехмерной упорядоченностью (наличие дальнего порядка). Это требование, по нашему мнению, является необходимым и достаточным. Основным экспериментальным методом определения наличия дальнего порядка в исследуемом полимере являются дифракционные методы — рентген- или электронографический. По-видимому, при правильной расшифровке получаемых рентгенограмм (электронограмм) этих методов достаточно для получения ответа о фазовом состоянии полимеров. Кроме того, изменение фазового состояния для полимера, так же как и для низкомолекулярных веществ, должно сопровождаться скачкообразным изменением первых производных термодинамического потенциала — объема (или удельного веса) и внутренней энергии системы (теплосодержание). Эти термодинамические критерии изменения фазового состояния общеизвестны. Возможность и целесообразность использования их при исследовании фазового состояния полимера не вызывает сомнения.

Экспериментальными методами, характеризующими изменение указанных первых производных термодинамического потенциала полимера (в частности, целлюлозы), являются: а) определение изменения удельного объема (плотности) от температуры, б) определение теплот растворения.

Следовательно, для определения фазового состояния полимера, в частности целлюлозы и ее эфиров, на данном этапе развития наших теоретических представлений по этому вопросу и экспериментальных методов исследования наиболее правильно и обоснованно: а) детально проанализировать результаты рентгенографических (или электронографических) исследований; б) определить изменение удельного веса целлюлозы после ее превращений из типичной аморфной модификации, например после интенсивного размоля. В результате размоля полностью исчезает дальний порядок и ориентация макромолекулы целлюлозы (ср. рентгенограммы целлюлозы); в) определить изменение теплот растворения после указанных обработок.

Исходя из упомянутых положений, рассмотрим имеющиеся экспериментальные данные, в частности результаты, полученные в последнее время.

Я не считаю целесообразным в данной статье детально анализировать все работы, опубликованные в этой области, и едва ли в этом имеется необходимость. Остановимся только на некоторых наиболее существенных.

Из результатов рентгенографических исследований строения целлюлозы, опубликованных за последние годы, одной из наиболее убедительных и обстоятельных работ является работа А. И. Китайгородского и Д. А. Цванкина [2]. Эта работа, по мнению

В. А. Каргина, подтверждает предположение об аморфном строении целлюлозы, так как доказывает, что «степень упорядоченности в расположении целлюлозных цепей хотя и высока, но не достигает того порядка, который характерен для кристаллических решеток» (стр. 467). Бессспорно, что ориентация полимера и, в частности, целлюлозы не идентична с понятием кристаллизации, и это положение, на которое указывал, в частности, В. А. Каргин, является вполне правильным, хотя и до настоящего времени не учитывается рядом исследователей.

Однако посмотрим, какие выводы делают указанные выше авторы на основании полученных ими результатов?

Они пишут: «Наличие в целлюлозе упорядоченных областей, в которых существует трехмерный порядок, не вызывает сомнений» (стр. 270). «Структура целлюлозы — непрерывная система параллельных молекул, расположенных в плохом трехмерном порядке» (стр. 286). На основании этих результатов они приходят к увыльному выводу, что «термины кристаллический и аморфный не могут передать своеобразие структур такого рода» (стр. 286).

Могут ли такие выводы рассматриваться как подтверждение аморфного строения целлюлозы? Не превращается ли дискуссия при помощи подобных аргументов в схоластический спор, аналогичный старой «актуальной» проблеме, «когда человек становится лысым?» Какой критерий плохого и хорошего трехмерного порядка? Когда и при каких условиях аморфная структура полимера («плохой трехмерный порядок») переходит в кристаллическую? («хороший трехмерный порядок»). Едва ли найдется кто-либо из исследователей, который рассматривал бы кристаллические полимеры и целлюлозу, в частности, как монокристалл («хороший трехмерный порядок»), а не как дефектный, структурно неоднородный («плохой трехмерный порядок»). Если в настоящее время установлено, что дефектность кристалла характерна и для низкомолекулярных кристаллов, то тем более дефектность неизбежна для кристаллических образований, построенных из длинных, гибких или жестких макромолекул. Для стереорегулярных полимеров с жесткими цепями, какими является целлюлоза, структурная неоднородность (дефектность кристалла) является бесспорным, экспериментально однозначно установленным фактом¹.

Следовательно, выводы из исследований А. И. Китайгородского и Д. Я. Цванкина можно с одинаковой достоверностью (в зависимости от желаний и настроений читателей) рассматривать как доказательство или возражение против положения о кристаллическом строении целлюлозы. По моему мнению, цитированные нами выводы являются определенным подтверждением защищаемого нами, так же как и другими исследователями, представления о структурно неоднородных препаратах целлюлозы, содержащих большее или меньшее количество кристаллической фазы (дефектные кристаллы).

Из результатов электронографических исследований наибольшее внимание, по нашему мнению, заслуживает работа японских исследователей Хоньо и Ватанабе [3]. Эта работа опубликована в 1957 г. и, к сожалению, осталась почти не замеченной нашими исследователями. В. А. Каргин правильно указывает [1], что «все полимеры, обнаруживающие признаки фазовых превращений, дают прекрасные электронографические картины» (стр. 467). Хоньо и Ватанабе при электронографической съемке в определенных условиях (температура — 100°, метод микродифракции — облучение на участке 0,1 μ) для препаратов природной целлюлозы Валония получили электронограммы, содержащие 400 рефлексов. Эти электронограммы я демонстрировал на Ташкентской конференции. Возможно ли объяснение таких снимков без предположения о наличии значительного трехмерного порядка (т. е. кристалличности) в этих препаратах? По моему мнению, — нет. По-видимому, эти результаты являются убедительным доказательством кристаллического строения целлюлозы, тем более, что в отличие от выводов из известной работы В. А. Каргина и Д. И. Лейпунской [4] и положение полученных рефлексов на электронограмме совпадало с положением рефлексов на рентгенограмме, полученной ранее Мейером и Мишем. Интересно отметить, что данные японских исследователей совпадают со сделанным ранее И. Г. Стояновой и А. Л. Зайдес выводом [5] о том, что результаты, полученные при электронографических исследованиях, зависят от условий эксперимента, и получение электронограмм аморфного вещества еще не дает возможности сделать однозначный вывод об аморфном строении исследуемого полимера.

Суммируя, можно сделать вывод, что полученные в последнее время данные по структурному исследованию целлюлозы двумя независимыми методами не только не опровергают, но, наоборот, подтверждают вывод о наличии в препаратах целлюлозы трехмерного (дальнего) порядка и, следовательно, о наличии кристаллической фазы в этих препаратах.

Крайне желательно заслушать мнение физиков, специалистов в области исследования структуры полимеров, в частности А. И. Китайгородского и М. В. Волькенштейна по этим вопросам.

¹ Мы не останавливаемся в данной статье на выдвигаемых в последнее время В. А. Каргиным положениях о наличии макроповерхности раздела между кристаллами, требующего специального анализа и обсуждения.

В дополнение к приведенным результатам можно указать, что в последнее время опубликованы результаты английских исследователей [12], которым удалось обнаружить в электронном микроскопе отчетливо наблюдаемые кристаллиты микрофибрил шириной 100 Å. В кристаллитах, получаемых путем гидролиза высококоориентированных гидратцеллюлозных волокон (фортизан и тенаско), степень полимеризации составляла 23—24.

Перейдем к анализу изменений, имеющих место при фазовых превращениях препаратов целлюлозы, используя указанные выше экспериментальные критерии этих превращений.

1. Изменение **удельного веса (объема)** препаратов целлюлозы при фазовых превращениях (процесс рекристаллизации). Как уже указывалось выше, типичным представителем аморфной модификации природной целлюлозы является интенсивно размолотая целлюлоза. Этот препарат и надо брать в качестве объекта для исследования скачкообразных фазовых превращений, а не низко- и высококоориентированные препараты гидратцеллюлозных волокон и пленок, как это делали Н. В. Михайлов и В. А. Каргин [6].

Детальные исследования изменения удельного веса размолотой природной и гидратцеллюлозы после различных воздействий проведены в последнее время В. И. Шарковым и В. П. Левановой. Согласно полученным ими данным, если в результате размола удельный вес целлюлозы снижается до 1,502, то после непродолжительного прогрева в воде при 100° удельный вес снова повышается до 1,528, а при прогреве при 180° до 1,543 [7]. Интересно отметить, что удельный вес глюкозы при переходе из кристаллического в стеклообразное состояние снижается почти на такую же величину — от 1,544 до 1,504 [8].

При размоле, т. е. при аморфизации хлопковой целлюлозы, происходят одновременно изменения и второй производной термодинамического потенциала системы — теплопемкости целлюлозы.

Согласно полученным указанными исследователями данным теплопемкость при размоле целлюлозы снижается с $0,348 \pm 0,003$ до $0,293 \pm 0,003$ кал/г, т. е. на 13%. Достаточно большая величина, которую можно рассматривать как дополнительное, хотя и не вполне однозначное, подтверждение наличия фазового перехода при аморфизации целлюлозы в результате интенсивной механо-химической деструкции.

Следовательно, заметные повышения удельного веса при прогреве аморфной размолотой целлюлозы (при прогреве снова появляется отчетливая рентгенограмма волокна вместо сплошного аморфного гало для размолотой целлюлозы) является достаточно убедительным подтверждением скачкообразного изменения объема системы и, следовательно, фазового перехода в результате указанных воздействий.

2. Изменение **теплосодержания (теплот растворения)** препаратов целлюлозы при фазовых превращениях (процесс рекристаллизации). В 1956 г. были опубликованы результаты исследования Н. В. Михайлова и Э. З. Файнберга [9], которые показали, что во всем интервале ориентации гидратцеллюлозных волокон от изотропного до высококоориентированного теплоты растворения этих препаратов в водном растворе четвертичного аммониевого основания заметно не изменяются. Следовательно, фазовое превращение целлюлозы при ориентации не имеет места. Этот вывод, по мнению В. А. Кргина и авторов указанной работы, является одним из доказательств аморфного строения целлюлозы. Однако, по моему мнению, эти результаты могут служить только дополнительным подтверждением уже указанного выше положения о том, что в процессе ориентации в ряде случаев не происходят фазовые превращения. Отсутствие ориентации (изотропный препарат) не является доказательством отсутствия в таких препаратах кристаллической фазы. Для выяснения этого вопроса, действительно представляемого большой принципиальный интерес, необходимо сравнивать теплосодержание полностью аморфизованного препарата целлюлозы и того же препарата после его кристаллизации. Недавно были опубликованы интересные данные С. М. Липатова, Д. В. Жарковского и И. Л. Загревской [10] по этому вопросу. Указанные исследователи применили при определенных теплотах растворения тот же растворитель, что Н. В. Михайлов и Э. З. Файнберг (гидроокись триэтилбензиламмония), и определения проводились теми же методами. По данным этих исследователей, после прогрева в воде (100—140°) размолотой целлюлозы значительно изменяется теплосодержание системы, что достаточно определенно характеризует наличие фазового перехода.

Изменение теплосодержания характеризуется изменением как теплот смачивания в воде (21,6 кал/г, для размолотой целлюлозы и 12 кал/г для той же целлюлозы после прогрева), так и теплот растворения в растворе гидроокиси триэтилбензиламмония (58 кал/г для размолотой целлюлозы и 40 кал/г для рекристаллизованной целлюлозы).

Следовательно, определение теплот смачивания и растворения аморфизованной и кристаллизованной целлюлозы дополнительно подтверждает наличие фазовых превращений при кристаллизации размолотой аморфизованной целлюлозы.

Суммируя, можно сделать вывод, что результаты структурных и термодинамических исследований, используя приведенные выше методы, дают возможность сделать достаточно убедительный вывод о наличии как трехмерного порядка в препаратах целлюлозы, так и о фазовых превращениях при различных обработках. Следовательно, исходя из указанных выше критериев, целлюлоза достаточно обоснованно может быть отнесена к так называемым кристаллическим полимерам, тем более что изменение свойств

препаратов целлюлозы и ее эфиров (волокна, пленки) в требуемых направлениях осуществляется теми же методами, как и для других кристаллических высокомолекулярных соединений.

В заключение хотел бы сделать несколько общих замечаний о значении обсуждаемой проблемы.

Я не думаю, что проблема фазового состояния целлюлозы относится к центральным проблемам современной химии и физики целлюлозы, как это, по-видимому, считают Каргин, Михайлов и другие сторонники аморфной теории строения целлюлозы.

В настоящее время имеется, по моему мнению, ряд бесспорных положений по вопросу строения целлюлозы, с которыми, по-видимому, согласны все исследователи, работающие в этой области.

Эти положения следующие. а) Все препараты как природной, так и регенерированной целлюлозы являются структурно неоднородными. б) Структурная неоднородность всех целлюлозных препаратов может направленно изменяться в широких пределах в зависимости от условий и методов их обработки. в) Большинство самопроизвольно протекающих процессов для препаратов целлюлозы и ее эфиров (скорость которых повышается при повышении температуры или степени набухания) приводит к повышению степени ориентации (или кристаллизации) этих препаратов. Утверждение Н. В. Михайлова, В. А. Каргина, В. М. Бухмана [11] о том, что «равновесному состоянию гидратцеллюлозного (вискозного) волокна отвечает дезориентированное состояние» в таком общем виде, не отвечает действительности.

Если эти положения, в значительной степени определяющие условия и направления технологической переработки препаратов целлюлозы, отвечают действительности, то дискуссия о том, представляет ли собой целлюлоза «аморфный застеклованный высокоориентированный полимер» или «дефектный полимерный кристалл», в значительной степени теряет свою актуальность.

Мне кажется, тот факт, что научная дискуссия по химии и физике целлюлозы проводилась преимущественно по вопросу о фазовом состоянии целлюлозы, едва ли способствовал значительному научно-техническому прогрессу в этой области. Наряду с вопросом о фазовом состоянии мы имеем много не ясных и не решенных не менее актуальных и принципиальных научно-технических проблем. Укажу хотя бы на две важнейшие проблемы. а) Основные направления модификации свойств целлюлозы и ее производных с целью создания на их основе материалов и изделий, обладающих новыми технически ценными свойствами. б) Основные методы регулирования структуры природной и гидратцеллюлозы и получаемых изделий (волокна, пленки) с целью резкого повышения комплекса механических свойств и, в частности, разрывной и усталостной прочности волокон и пленок.

В результате проводимой дискуссии мы должны достаточно отчетливо разобраться в действительных и мнимых разногласиях по вопросу о фазовом состоянии целлюлозы и установить достаточно четко принципиальные и второстепенные (терминологические) расхождения в этой области. Должны быть также намечены необходимые экспериментальные исследования, которые будут проводиться по единому плану, с тем чтобы получить необходимые дополнительные убедительные и однозначные данные, все еще отсутствующие в настоящее время.

Было бы желательно, чтобы дальнейшее развитие этой дискуссии способствовало более широкому привлечению физиков, работающих в области высокомолекулярных соединений к квалифицированному анализу основных проблем физики целлюлозы и более глубокому исследованию основных вопросов, связанных с фазовым состоянием полимеров вообще.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
27 VI 60

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 466, 1960.
2. А. И. Китайгородский, Д. А. Цванкин, Высокомолек. соед., 1, 269, 279, 1959.
3. G. Нопjo, M. Watapавe, Nature, 181, 326, 1958.
4. В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, Ж. прикл. химии, 14, 312, 1940.
5. А. Л. Зайдес, И. Г. Стоянова, Докл. АН СССР, 107, 7118, 1953.
6. В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, В. И. Елинек, Труды VI конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1949, стр. 236—282.
7. В. И. Шарков, В. П. Леванова, Ж. прикл. химии (в печати).
8. В. П. Шарков, В. П. Леванова, Ж. общ. химии, 32, 2357, 1959.
9. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Докл. АН СССР, 109, 1160, 1956.
10. С. М. Липатов, Д. В. Жарковский, И. Л. Заграевская, Колloidн. ж., 21, 528, 1959.
11. Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, В. М. Бухман, Ж. прикл. химии, 13, 205, 1940.
12. I. Ilucosz, R. Michie, Polymer, 1, 41, 1960.