

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том II

# СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1960

## ДИСКУССИИ

### СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ МЕСТО СРЕДИ ДРУГИХ ПОЛИМЕРОВ

В. А. Каргин

На Ташкентской Конференции по химии и физике целлюлозы (см. Высокомол. соедин., 1, 1439, 1959) было принято решение о проведении дискуссии о фазовом состоянии целлюлозы на страницах журнала «Высокомолекулярные соединения». Открывая эту дискуссию статьей акад. В. А. Кагрина, помещаемой ниже, Редакция обращается к читателям журнала с просьбой выступить на его страницах со своим мнением и экспериментальными данными по вопросам, поднятым в публикуемой статье.

Редакция

Целлюлоза является предметом структурных исследований уже около 40 лет с того времени, как она оказалась в числе первых объектов, исследованных по только что возникшему методу порошков Дебая — Шерера. Эти исследования, а особенно последующие работы по рентгенографии целлюлозных волокон, обнаружили сравнительно богатую интерференционную картину рассеяния рентгеновских лучей, и целлюлозе была приписана кристаллическая структура. Такой вывод был совершенно естествен для уровня знаний того времени, когда всякое взаимное упорядочение молекул приписывалось в первую очередь существованию кристаллических структур. Этот первый очень уверенный вывод о кристалличности целлюлозы сохранился и до нашего времени практически в неизменном виде.

Однако дальнейшие структурные исследования показали, что сравнительно богатые интерференционные картины могут быть получены и от хорошо упорядоченных жидкостей. Уже в 1924—1925 гг. Катц указывал, что, например, эфиры кремниксилоты дают не менее богатые рентгеновские картины дифракции, чем ряд полимеров. Следовательно, наличие определенного порядка между молекулами перестало связываться непосредственно с фазовым состоянием вещества, и простое утверждение о кристалличности или аморфности продукта на основании только рентгеновских данных становилось совершенно недостаточным [1].

Впервые предположение об аморфности целлюлозы было сделано на основании изучения ее механических свойств [2]. Далее в 1937—1940 годах нами и японскими исследователями были предприняты исследования структуры целлюлозы и ее эфиров в виде тонких пленок при помощи быстрых электронов [3]. Сам принцип применения излучений с малой длиной волны с целью различия аморфных и кристаллических веществ ни у кого не вызывал сомнений, и я не останавливаюсь на нем более подробно. Применение его к целлюлозе показало, что она является аморфным веществом, во всяком случае в тех изотропных тонких пленках, которые подвергались электронографическому исследованию.

При этом всегда можно было подозревать, что изотропные аморфные препараты целлюлозы могут кристаллизоваться в первую очередь при растяжении, подобно тому как это происходит при растяжении натурального каучука. Поэтому в ряде работ нами и Н. В. Михайловым [4] было показано отсутствие фазовых превращений при переходе от предельно набухших изотропных препаратов целлюлозы до высокоориентированных нитей, степень ориентации которых не уступала наиболее ориентированным естественным волокнам. Сравнению подвергались рентгеновские снимки, искусственно приведенные к изотропной картине путем вращения снимаемого препарата по методу Катца. Указанные опыты показали, что при растяжении целлюлозы не возникает новых интерференций, подобно тому как это происходит, например, при растяжении кристаллизующихся каучуков. Наконец, было показано, что теплота растворения целлюлозы также не изменяется при переходе от малоупорядоченных пленок к предельно ориентированным волокнам [5]. Таким образом, не удалось обнаружить никаких признаков фазовых превращений целлюлозы при переходе от изотропных и

набухших препаратов целлюлозы до предельно упорядоченных образцов. Аморфность же исходных образцов доказывается для тонких пленок электронографическими данными, а для набухших препаратов следует просто из правила фаз, применение которого уже давно показало, что и концентрированные растворы и набухшие препараты целлюлозы являются гомогенными, аморфными системами.

Кроме того, произведенный недавно детальный анализ рентгеновских картин, полученных с очень хорошо ориентированных и упорядоченных волокон, показал, что степень упорядоченности в расположении целлюлозных цепей хотя и высока, но не достигает того порядка, который характерен для кристаллических решеток [6]. Таким образом, разными путями было показано, что все препараты целлюлозы не отличаются по своему фазовому состоянию и что упорядоченность цепей в целлюлозе не достигает упорядоченности кристаллов.

Многолетняя дискуссия о фазовом состоянии целлюлозы носила, как мне кажется, странный характер. Исследователи, считающие целлюлозу кристаллической, доказывали, что она является хорошо упорядоченным полимером и отождествляли упорядоченность с кристалличностью [7] так же, как это делали десятки лет назад, или же доказывали, что действие электронного пучка может разрушить кристаллы и именно это является причиной того, что кристалличность целлюлозы не обнаруживается электронографическим путем [8]. В то же время хорошо известно, что упорядоченность и кристалличность не являются идентичными понятиями, а специальными исследованиями было показано, что применяемые при электронографических исследованиях дозы гораздо меньше тех, которые вызывают аморфизацию кристаллических полимеров [9]. Общеизвестно также, что все полимеры, обнаруживающие признаки фазовых превращений, дают прекрасные электронографические картины. К сожалению, сторонники кристалличности целлюлозы никогда не приводили прямых доказательств ее кристалличности, а только спорили против доводов, доказывающих ее аморфность. А если вспомнить, что единственным серьезным основанием еще 40 лет назад являлись только рентгеновские снимки, то можно сказать, что с их детальным разбором исчез и этот единственный повод для того, чтобы считать целлюлозу кристаллической. Я опасаюсь, что сейчас, когда нет никаких прямых доводов в пользу кристалличности целлюлозы, устойчивость взглядов многих исследователей на кристаллическую структуру целлюлозы, мне кажется, связана с причинами скорее исторического и психологического, нежели научного характера.

Сейчас, с появлением громадного количества новых полимеров, возникает естественный вопрос о том, какое же место занимает среди них целлюлоза и как мы рассматривали бы этот полимер, если бы он был открыт недавно и не насчитывал бы десятка лет предыдущих исследований. Сейчас мы очень хорошо знаем, что действительно существуют кристаллические и аморфные полимеры. Кристаллизующиеся полимеры обнаруживают все признаки нормальных фазовых превращений, вплоть до образования хорошо выраженных единичных кристаллов. Все априорные рассуждения о кристаллах полимеров, как о местных упорядочениях без границ раздела и с их неопределенными фазовыми свойствами, постепенно исчезают. Можно сказать, что обнаружение кристалличности у действительно кристаллизующихся полимеров не встречает никакой трудности.

В то же время хорошо известно, что кристаллизация любого вещества, в том числе и полимерного, может происходить только при температурах выше температур стеклования. На примерах таких хорошо кристаллизующихся полимеров, как полиэтилен-терефталат или изотактический полистирол, можно убедиться, что ниже температур стеклования они не кристаллизуются даже при их ориентации. Более того, если взять эти полимеры в кристаллическом состоянии и деформировать их при температурах ниже их температуры стеклования, они аморфизуются и остаются таковыми до тех пор, пока они не будут нагреты выше температуры стеклования [10]. Если эти полимеры существовали бы всегда только при температурах ниже  $T_c$ , они всегда оставались бы аморфными.

Недавно нам удалось оценить температуру стеклования целлюлозы, и оказалось, что эта температура лежит значительно выше температуры ее термического распада [11]. Следовательно, целлюлоза всегда существует ниже температуры ее стеклования, а это обстоятельство является причиной того, что она никогда не кристаллизуется. Существует целый ряд подобных полимеров, из которых в первую очередь следует назвать полимочевину [12], поликариламид, поливиниловый спирт и др.

Таким образом, сейчас можно, как мне кажется, не только убедиться в аморфности целлюлозы, но и понять причину, в результате которой она не способна к кристаллизации. В настоящее время возможно также установить и место целлюлозы среди других полимеров.

Вопрос о фазовом состоянии целлюлозы является вопросом не частным, а общим, и, выступая в дискуссионной статье, я надеюсь, что представители иной точки зрения, в первую очередь З. А. Роговин и Н.И. Никитин, также выступят с изложением именно тех доказательств кристалличности целлюлозы, которые, по их мнению, существуют.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Катц, Рентгенография высокомолекулярных веществ, коллоидов, животных и растительных тканей, ОНТИ, М., 1937.
2. В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, Acta Physicochim. URSS, 6, 343, 1939; Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, В. М. Бухман, Ж. физ. химии, 14, 205, 1940.
3. В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, Ж. физ. химии, 14, 312, 1940; 15, 1011, 1941; В. А. Каргин, В. Л. Карпов, З. Г. Пинскер, Acta Physicochim., URSS, 7, 646, 1937; В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, Ж. физ. химии, 14, 195, 1940; В. А. Каргин, П. В. Козлов, Кинофото-хим. пром-сть, 1940; № 4, 40. Z. Kakinoki, Proc. Phys. Mat. Soc. Jap., 21, 66, 1939; 22 1010, 1940, 25, 358, 1943.
4. В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, В. И. Елинец, Труды VI конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, стр. 236 и 281, 1949.
5. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Докл. АН СССР, 109, 1160, 1956; Н. В. Михайлов, J. Polymer Sci., 30, 259, 1958.
6. А. И. Китайгородский, Д. Я. Цваники, Высокомолек. соед. 1, 269 и 279, 1959.
7. Н. И. Никитин, Химия древесины, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1951; З. А. Роговина, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, ГХИ, М.—Л., 1953; С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд-во Саратовского ун-та, 1959; E. Ott, H. M. Spurlin, M. W. Grafflin, Cellulose and Cellulose Derivatives, Intersci. Publ., N.—Y.—London, 1954—1955.
8. А. Л. Зайдес, И. Г. Стоянова-Синицкая, Докл. АН СССР, 92 601, 1953; 107, 711, 1956.
9. В. А. Каргин, В. Л. Карпов, Ю. С. Липатов, Г. С. Маркова, Т. А. Корецкая, Докл. АН СССР, 101, 707, 1955.
10. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Докл. АН СССР, 125, 118, 1959; Высокомолек. соедин., 1, 324, 1959; В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соедин., 1, 94, 1959.
11. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Найчан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
12. П. В. Козлов, А. Ендрыховская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 129, 844, 1959.