

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Т. И. Сушкиевич, Х. У. Усманов

Молекулярная однородность или гомогенность хлопковой целлюлозы имеет большое значение в решении ряда теоретических и практических задач.

В связи с расширением производства волокон, в частности ацетатного, вопрос неоднородности хлопковой целлюлозы и разработка метода гомогенизации ее по молекулярному весу приобретают еще большее значение.

Литература, посвященная фракционированию целлюлозы, довольно обширна, но все исследования сводятся главным образом к получению кривых распределения по молекулярным весам, либо с целью установления связи между однородностью и прочностью волокон, нитей, либо для сравнения между собой целлюлозосодержащих материалов в связи с исследованиями структуры целлюлозы. Объектами исследования были различные коммерческие (зрелые) образцы хлопка и пуха или древесная целлюлоза, идущая главным образом на химическую переработку. Исследования же с точки зрения установления изменений однородности целлюлозы хлопковых волокон в период их роста не проводились.

К несколько противоречивым выводам приходят различные авторы при исследовании однородности зрелой хлопковой целлюлозы.

Так, Иванов с сотрудниками [1] на основании полученных ими кривых распределения молекулярных весов для хлопковой целлюлозы приходят к заключению, что последняя является высокогетерогенным веществом, и объясняют этот факт влиянием климатических факторов на процесс образования целлюлозы в хлопковом волокне.

Другие авторы [2] указывают на то, что среди таких целлюлозных материалов, как хлопок и древесина, наибольшей молекулярной однородностью характеризуется хлопковая целлюлоза.

При фракционировании хлопка, льна и рами Шульц и Маркс [3] для хлопковой целлюлозы получили кривую распределения с узким ярко выраженным максимумом.

Штамм при помощи ультрацентрифуги Сведберга показал, что хлопковая целлюлоза является полидисперсной [4].

Вследствие существующей разноречивости и отсутствия наиболее убедительного материала вопрос степени однородности хлопковой целлюлозы до сих пор остается открытым.

Однозначные результаты по характеру однородности продукта могут быть получены только при тщательном изучении молекулярного состава хлопковой целлюлозы в вегетационном периоде хлопчатника. Такое исследование явилось бы наиболее достоверным критерием и для выяснения механизма образования целлюлозы в природе.

Проведенное нами ранее систематическое исследование величины молекулы хлопковой целлюлозы в периоде вегетации хлопчатника позволило установить некоторые закономерности в изменении молекулярного веса с ростом волокна.

Как было показано в раннем периоде развития, хлопковое волокно содержит низкомолекулярную целлюлозу, тогда как в более поздние периоды в нем содержится целлюлоза с большим молекулярным весом.

Целью данной работы было изучить фракционный состав хлопковой целлюлозы по ее молекулярному весу и проследить за характером его изменения по мере того, как происходит рост волокна.

Для характеристики полидисперсности целлюлозы был применен метод фракционного осаждения азотнокислых эфиров целлюлозы из ацетоновых растворов; в качестве осадителя использовали петролейный эфир. Нитрование предварительно очищенной по стандартному методу целлюлозы проводилось смесью азотной ($d = 1,52$), фосфорной ($d = 1,74$) кислот и фосфорного ангидрида при $t = 0^\circ$ в течение 6 час. [5]. Для фракционирования готовился 0,2%-ный раствор нитроцеллюлозы в ацетоне.

Каждый образец нитроцеллюлозы был разделен на 8–10 фракций. Гомогенность выделенных фракций сильно зависит от времени выдерживания раствора при осаждении, так как при этом высокомолекулярные фракции могут адсорбировать фракции низкомолекулярных компонентов. Поэтому, пользуясь методом фракционного осаждения, мы старались уменьшить время оседания осадка путем отделения его тотчас же после помутнения раствора. Разделение осадка и раствора производилось на центрифуге ЦЛС-2 при 3000 об/мин. Полное отделение осадков достигалось за 15 мин. В случае такого быстрого разделения фракции получались более однородные. Была определена вязкость каждой выделенной фракции при четырех концентрациях: 0,025; 0,0166; 0,0125; 0,010%. Из кривых, выраждающих зависимость $\eta_{уд}/c$ от c , была определена характеристическая вязкость и по формуле Флори-Манделькерна вычислен молекулярный вес.

На основании полученных результатов по коэффициенту степени полимеризации фракций и их процентного содержания построены интегральные кривые, а затем определением тангенса угла наклона касательной в различных точках кривой были построены соответствующие дифференциальные кривые молекулярно-весового распределения.

На рис. $a - \delta$ представлены кривые распределения хлопковой целлюлозы для различных периодов вегетации хлопкового волокна.

Как видно из приведенных результатов, на всех дифференциальных кривых, соответствующих различным стадиям вегетации, имеется максимум, расположенный в области больших величин степени полимеризации, что говорит о том, что в образцах хлопкового волокна 19-дневного возраста¹ и более зрелых преобладают целлюлозные молекулы с большим молекулярным весом.

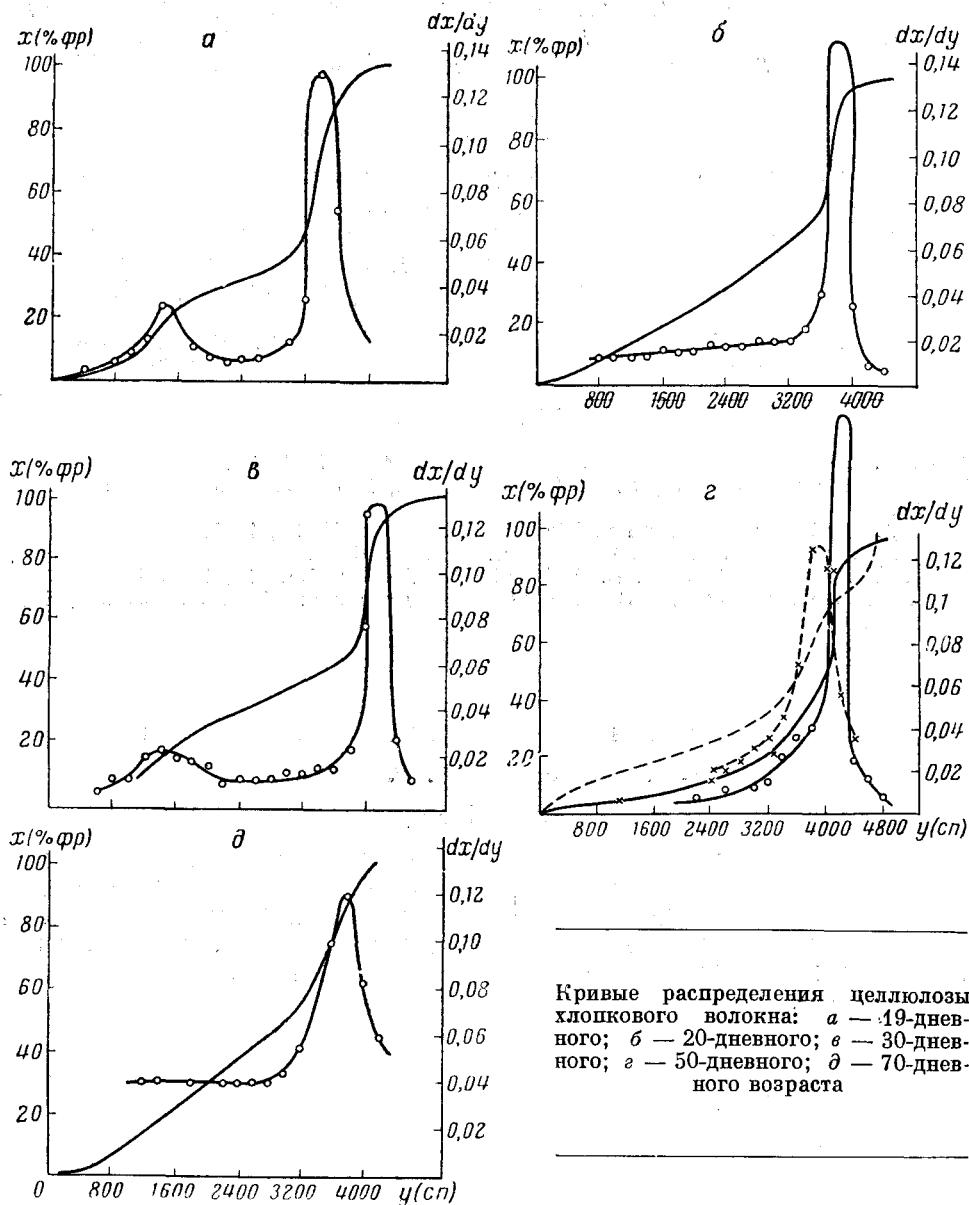
Максимум на кривых распределения по мере созревания хлопкового волокна перемещается главным образом в сторону большего молекулярного веса.

Целлюлоза хлопкового волокна 50-дневного возраста по всем физико-химическим и механическим показателям соответствует вполне зрелой целлюлозе и является наиболее однородной. Кривые распределения имеют узкий, высокий максимум, т. е. фракции с малой степенью полимеризации в этом образце имеются в небольшом количестве, преобладают же главным образом высокомолекулярные фракции.

На рис. g представлены две кривые распределения для целлюлозы хлопкового волокна 50-дневного возраста: 1 — обозначенная пунктиром — для неочищенной хлопковой целлюлозы и 2 — для целлюлозы, очищенной по стандартному методу. Как видно, очищенная имеет кривую распределения с более узким максимумом, сдвинутым в направлении более высоких молекулярных весов.

¹ Возраст хлопкового волокна определяется появлением коробочки, что совпадает с днем цветения.

Целлюлоза хлопкового волокна 70-дневного возраста имеет степень полимеризации ниже, чем целлюлоза хлопкового волокна 50-дневного возраста, что объясняется деструкцией, пропущенной с целлюлозой в открытых коробочках под действием светопогоды в полевых условиях.



Как было показано нами при исследовании хлопковых волокон в самой начальной стадии их развития и более зрелых, степень полимеризации целлюлозы растет на протяжении всего периода созревания волокна. По всей вероятности, процесс синтеза целлюлозы и формирования хлопкового волокна протекает в течение продолжительного времени. Макромолекулы целлюлозы вырастают не сразу до окончательных размеров, соответствующих зрелой хлопковой целлюлозе, а происходит постепенное наращивание их длины и количество таких макромолекул в общей массе увеличивается за счет роста коротких цепей целлюлозы.

Таким образом, во время вегетации хлопчатника по мере роста волокна за счет биосинтеза целлюлозы имеется постепенное накопление макромолекул с одинаковыми и все увеличивающимися размерами, т. е. целлюлоза становится более молекулярно-однородной.

Такое повышение однородности целлюлозы в вегетационном периоде, по-видимому, является наряду с накоплением целлюлозы и ориентацией ее цепей еще одной причиной роста удельной крепости волокна [6].

Выводы

Проведено исследование распределения молекулярных весов целлюлозы хлопковых волокон в период их роста.

Показано, что целлюлоза хлопковых волокон раннего периода вегетации имеет сравнительно большую полидисперсность и по мере роста хлопкового волокна целлюлоза становится более однородной.

Институт химии полимеров
АН УзССР

Поступила в редакцию
10 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов и др., Химические волокна, 1959, № 3, 32.
2. Д. И. Мандельбаум, А. А. Конкин, Химические волокна, 1959, № 1, 22.
3. G. V. Schulz, M. Marx. Die Makrom. Chem., 14, 52, 1954.
4. A. J. Stamm. J. Amer. Chem. Soc., 52, 3047, 1930.
5. W. I. Alexander, R. L. Mitchell, Anal. Chim., 2t, 1947, 1949.
6. X. У. Усманов, М. С. Нигманходжаева. Изв. АН УзССР, 1957, № 1, 41.

A STUDY OF THE INHOMOGENEITY OF COTTON CELLULOSE

T. I. Sushkevich, Kh. U. Usmanov

Summary

The molecular weight distribution of cotton cellulose in the growing season of the cotton plant has been investigated by fractional precipitation of the cellulose nitrates. The distribution curves exhibit a maximum that increases in length, becomes narrower and shifts in the direction of higher molecular weights with aging of the fiber. It thus follows that ripening of the fiber is accompanied by decrease in molecular inhomogeneity of the cellulose.