

ДИСКУССИИ

К ДИСКУССИИ О ФАЗОВОМ СОСТОЯНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг

Целлюлоза является одним из важнейших в практическом и научном отношении природных полимеров. Специфические структурные особенности целлюлозы обусловлены высокой жесткостью молекулярных цепей, что приводит к значительным размерам так называемого ближнего порядка по цепи и между цепями в любом целлюлозном материале и особенно в ориентированных волокнах.

Указанные структурные свойства целлюлозы и являются причиной затруднений, возникающих при интерпретации фазового состояния целлюлозы на основании данных структурных методов исследования.

По-видимому, этим и объясняется, что, несмотря на многолетние рентгенографические и электронографические исследования, вопрос о структуре целлюлозы и до настоящего времени, по мнению некоторых исследователей, является дискуссионным.

В области рентгеноструктурного анализа, явившегося до недавнего времени единственным методом определения фазового состояния целлюлозы, фактически за последние 30 лет, после известных работ Марка и Мейера [1], не появилось никаких принципиально новых прямых данных, хотя подобные исследования в различных вариантах никогда не прекращались и всегда приводили только к констатации высокого порядка в расположении молекул целлюлозы вдоль оси волокна, что некоторыми исследователями ошибочно принималось за доказательство кристаллического строения целлюлозы.

Недостаточность и неоднозначность рентгеновских структурных исследований была установлена давно, и в прежних работах одного из нас [2] уже тогда отмечалось, что из самой текстурограммы ориентированных препаратов целлюлозы невозможно сделать никаких надежных расчетов кристаллографической ячейки ввиду крайне незначительного числа интерференций, поддающихся измерению, а также вследствие их размытости. И только метод искусственного приведения текстурограмм к дебаеграмме, впервые примененный Катцем для каучука, а нами для целлюлозы, позволил достаточно надежно установить, что при ориентации гидратцеллюлозных волокон в довольно широком диапазоне вытяжки в структуре волокна не возникает новых элементов симметрии и, следовательно, кристаллизация не имеет места, а структура целлюлозы остается аморфной. Позднее это было подтверждено [3] на очень высокоориентированных гидратцеллюлозных волокнах, текстурограмма которых была близка к соответствующей картине природной целлюлозы в том и было показано, в чем состоит их структурное различие.

Результаты тщательного рентгеноструктурного исследования целлюлозы, проведенного Китайгородским и Цванкиным [4], также не внесли полной ясности в этот вопрос. С одной стороны, они показали, что степень упорядоченности целлюлозных цепей не достигает того порядка, который характерен для кристаллических решеток, что говорит в пользу аморфного строения. С другой стороны, утверждается о наличии хотя и «плохого», но все же трехмерного порядка в расположении молекулярных цепей, что формально позволяет рассматривать целлюлозу как кристаллическое вещество.

Такая неопределенность в установлении фазового состояния целлюлозы на основании одних структурных методов исследования, как уже отмечалось, объясняется жесткостью молекулярных цепей и связанной с этим высокой упорядоченностью в ближнем порядке. Для получения более определенного вывода о фазовом состоянии целлюлозы необходимо данные структурных методов исследования дополнить другими результатами. Наиболее полезными для этой цели являются результаты термодинамических методов исследования. Даже в тех случаях, когда фазовое состояние полимеров достаточно однозначно определяется структурными методами, применение термодинамических методов исследования позволяет выяснить особенности тонкой молекулярной структуры, что часто оказывается недоступным для других методов исследования. Тем более становится необходимым их использование в случаях, когда определение физической структуры полимеров сопряжено с известными трудностями, как это имеет место у целлюлозы.

По нашему мнению, одной из причин многолетней дискуссии по вопросу о фазовом состоянии целлюлозы являлось отсутствие соответствующих результатов термодинамических методов исследования.

На протяжении последних нескольких лет нами проводилось изучение структурных особенностей изотропных и ориентированных целлюлозных волокон с использованием следующих независимых термодинамических методов исследования: 1) измерение интегральных теплот растворения; 2) измерение истинной теплоемкости; 3) измерение удельных объемов или плотности волокон.

Экспериментальные результаты измерений по каждому из приведенных выше методов были изложены ранее [5—8]. Подробная статья с обобщением результатов исследования будет опубликована в другом месте. Вкратце, выводы, полученные в этих работах, сводятся к следующему: 1. Фазовое состояние гидратцеллюлозных волокон во всех случаях, независимо от метода их получения и степени ориентации, является аморфным.

2. Основной фактор, определяющий физико-химические и физико-механические свойства различных типов гидратцеллюлозных волокон,— интенсивность межмолекулярного и надмолекулярного взаимодействия структурных элементов, объединяемых понятием «надмолекулярная структура».

3. Для изучения особенностей надмолекулярной структуры гидратцеллюлозных волокон очень полезным должно оказаться применение методов измерения теплоемкости и плотности и особенно изучение характера зависимости этих величин от содержания влаги в волокне.

Таким образом, обобщение ранее проведенных нами исследований по изучению структуры и фазового состояния целлюлозы в свете наших знаний в этой области в настоящее время позволяет утверждать, что за последние годы не появилось никаких принципиально новых экспериментальных данных, противоречащих выводам из наших работ.

В связи с этим мы считали необходимым в дискуссионном порядке отметить, что в соответствующих статьях Роговина [9] и Шаркова [10] допускаются неправильные истолкования экспериментальных данных наших прежних работ, и дать необходимые разъяснения по этим вопросам. Это тем более необходимо было сделать, что в статье Роговина указывается, что «термодинамические критерии фазового состояния общизвестны. Возможность и целесообразность их при исследовании фазового состояния полимеров не вызывает сомнения».

Казалось бы, это положение обязывало автора безошибочно истолковывать экспериментальные данные. Между тем не только данные наших работ, но и других авторов, в частности Шаркова по теплоемкости целлюлозы (правда, неизвестных нам по публикации), истолковываются Роговиным в прямо противоположном смысле.

В связи с этим нельзя не признать, что примененное Роговиным выражение «конглирование терминами» следует отнести в первую очередь к самому автору этой цитаты.

Теперь рассмотрим некоторые выводы из дискуссионных статей Роговина и Шаркова.

Как уже неоднократно отмечалось, в отличие от значения тепловых эффектов смачивания, значения интегральных теплот растворения являются одним из основных термодинамических критерий для определения изменений в фазовом состоянии полимеров в зависимости от их условий получения и последующей обработки.

В нашей работе было убедительно показано, что независимо от метода получения и последующей ориентации гидратцеллюлозных волокон теплоты растворения их оказались практически постоянными в пределах 1—3 ккал/г. Поскольку значение теплоты растворения аморфного гидратцеллюлозного волокна соответствует значению теплоты растворения высокоориентированного волокна (рентгенограмма которого некоторыми исследователями ошибочно интерпретировалась, как отвечающая кристаллическому состоянию) мы имели основание прийти к выводу, что фазовое состояние гидратцеллюлозных волокон является аморфным и не зависит от степени ориентации волокна.

Поэтому мы не можем согласиться с мнением Роговина [9], что эти результаты могут служить только доказательством того, что фазовое состояние гидратцеллюлозных волокон в процессе ориентации не изменяется. Это было бы справедливо в том случае, если бы не была измерена теплота растворения образца гидратцеллюлозного волокна, аморфное состояние которого не вызывает сомнений. Ссылки на различия в значениях теплот растворения, полученные Липатовым, Жарковским и Загревской [11], также не являются убедительными. Не касаясь методики измерений, что может привести к некоторому расхождению значений, результаты измерений не могут служить доказательством различий в фазовом состоянии препаратов целлюлозы.

Как известно, при наличии фазовых переходов даже у полимеров с гибкими макромолекулярными цепями [12] различия в значениях тепловых эффектов растворения составляют 200—300%, что далеко не наблюдается в указанной работе.

Расхождения в значениях теплоты растворения, по-видимому, обусловлены изменениями интенсивности межмолекулярного взаимодействия, которое, как было показано нами, может изменяться в широких пределах, особенно в случае жестких полимеров.

Подробное рассмотрение значений плотности различных образцов гидратцеллюлозных волокон показало резкую зависимость их от условий получения и среды, в которой производятся измерения.

Были обнаружены значительные различия в значениях плотности для тех образцов гидратцеллюлозных волокон, фазовое состояние которых, по мнению всех исследователей, является идентичным.

Исходя из этого, следует прийти к вполне обоснованному выводу, что наблюдаемые различия в значениях плотности образцов гидратцеллюлозных волокон или препаратов целлюлозы нельзя использовать в качестве доказательства изменений в фазовом состоянии. Тем более это справедливо, когда для этой цели используются значения плотности, максимально отличающиеся между собой всего на 2—4 единицы во втором знаке [10].

Следует отметить, что Шарков также пришел к аналогичному выводу, утверждая, что значения плотности нельзя использовать для характеристики изменений в фазовом состоянии, ибо в тех случаях, когда следует ожидать расхождений в значениях плотности (различная реакционная способность препаратов целлюлозы, что часто используется для определения их степени кристалличности), эти значения оказались близкими между собой.

В еще большей степени аналогичная картина наблюдается и при рассмотрении значений теплоемкости. Как уже отмечалось [8], в отличие от других классов полимеров, в случае гидратцеллюлозных волокон наблюдается резкая зависимость значений теплоемкости от степени ориентации, а также от содержания влаги.

Поэтому, независимо от знака изменения величины теплоемкости (которая, кстати говоря, при аморфизации должна повышаться), трудно согласиться с мнением Роговина, что различие в значениях теплоемкости, достигающее 13%, может служить дополнительным доказательством наличия фазового перехода.

Вероятнее всего, это обусловлено изменениями в степени ориентации образцов и, возможно, содержания влаги.

Несколько слов о влиянии воды на структуру целлюлозы.

Высокое пластифицирующее действие воды на гидратцеллюлозное волокно и препараты целлюлозы ни у кого не вызывает сомнения.

Формально это подтверждается высокими значениями интегральных тепловых эффектов смачивания водой. Эффект пластифицирующего влияния воды на структуру гидратцеллюлозных волокон уже давно используется в технологических целях при осуществлении процесса вытяжки волокон.

Однако это не должно означать, как полагает Шарков [10], что наличие воды в препаратах целлюлозы способствует их кристаллизации.

Нами также было обнаружено заметное влияние воды на значения плотности и теплоемкости. Специально проведеными исследованиями было установлено, что значение теплоемкости изотропного водолюбивого волокна, содержащего 11—12% воды, даже ниже значения теплоемкости сухого волокна рами. Как выяснилось, это явление обусловлено не протеканием процесса кристаллизации волокна, а переходом изотропного водолюбивого волокна из стеклообразного состояния (каким оно является в сухом состоянии) в высокоэластичное, характеризующееся более высокой степенью упорядоченности молекулярных цепей.

В случае сухого вытянутого волокна, где молекулярные цепи уже ориентированы, влияние воды на значение теплоемкости значительно снижено. Более того, оно очень быстро достигает постоянного значения и в дальнейшем не зависит от содержания влаги в волокне, что может служить убедительным доказательством отсутствия протекания процессов кристаллизации волокон под действием влаги.

Наблюдаемые большие различия в значениях плотности и теплоемкости при переходе к различным образцам гидратцеллюлозных волокон свидетельствуют о большом влиянии особенностей надмолекулярной структуры волокон на их физико-химические и физико-механические свойства.

Всесоюзный научно-исследовательский
инstitut искусственного волокна

Поступила в редакцию
4 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Магк, К. Н. Мьюег, Z. ang. Chemie, 41, 938, 1928; Cellulosechemie, 1930, 91.
2. В. А. Каргин, И. В. Михайлов, Ж. физ. химии, 14, 195, 1940.
3. В. А. Каргин, И. В. Михайлов, В. И. Елинек, Исследования в области физики и химии полимеров, Изд. АН СССР, 1949.
4. А. И. Китайгородский, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 1, 269, 279, 1959.
5. М. Козлер, Э. З. Файнберг, И. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 2, 3, 1960.
6. И. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, М. Козлер, Высокомолек. соед., 2, 7, 1960.
7. И. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Докл. АН СССР, 109, 1160, 1956.
8. И. В. Михайлов, В. О. Горбачева, Э. З. Файнберг, Годовой отчет ВНИИВ, 1959 г.
9. З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 2, 10, 1960.
10. В. П. Шарков, Высокомолек. соед., 2, 11, 1960.
11. С. М. Липатов, Д. В. Жарковский, И. Л. Загревская, Коллоидн. ж., 21, 528, 1959.
12. И. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 18, 3, 1956.