

УДК 678.01:53+547.458.81—134.433

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПРИВИТОГО
СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, У. А. Азизов

Известно, что природная целлюлоза имеет ряд недостатков: небольшую устойчивость к действию микроорганизмов, горючесть, легкую смываемость и др. В последние годы были найдены способы улучшения свойств целлюлозных материалов. Одним из наиболее успешно применяемых методов модификации свойств целлюлозы является получение привитых сополимеров под действием γ -лучей [1—4].

В литературе достаточно много данных о том, что привитые сополимеры целлюлозы обладают принципиально новыми свойствами, но очень незначительное число работ посвящено выяснению причин возникновения таких свойств в модифицированных целлюлозных материалах. Поэтому была предпринята попытка использовать электронную микроскопию для выяснения изменений в надмолекулярной структуре хлопковой целлюлозы, модифицированной процессами сополимеризации с синтетическими мономерами, поскольку существует теснейшая связь между характером надмолекулярной структуры полимера и комплексом его физико-механических свойств.

Объектами исследования явились исходная хлопковая целлюлоза и привитый сополимер на ее основе с метакриловой кислотой (привес $\sim 68\%$). Получение привитого сополимера осуществляли действием γ излучений Co^{60} при дозе облучения $1 \cdot 10^6$ рентген. Методика образования привитых сополимеров указанным способом, их очистка от гомополимера и механизм реакции такой сополимеризации детально рассмотрены в работе [4].

Для выяснения формы упорядоченных структурных образований в целлюлозе был использован метод химического расщепления указанных образований, заключавшийся в гидролизе целлюлозных материалов [5]. В данной работе гидролиз проводили серной кислотой ($d = 1,079$; модуль ванны 1 : 400). Далее гидролизованные препараты подвергались действию ультразвука и затем рассматривали в электронном микроскопе.

Для получения определенных сведений о тонкой структуре продуктов распада фибрилл как исходной хлопковой целлюлозы, так и её привитого сополимера с метакриловой кислотой, была проведена мерсеризация исследуемых образцов 15%-ным раствором NaOH при низкой температуре. Затем мерсеризованные препараты подвергали гидролизу и ультразвуковому диспергированию.

При помощи электронного микроскопа были изучены изменения в структуре вторичных стенок исследуемых материалов, а также их поперечные ультратонкие срезы, полученные по методике [6], разработанной нами ранее при использовании для этой цели УМТ-2.

Электронно-микроскопические исследования различных препаратов исследуемых объектов проводили при помощи электронного микроскопа ТЕСЛА BS-242A при ярком электронно-оптическом увеличении порядка 10 000 \times .

Результаты исследований показали, что привитый сополимер хлопковой целлюлозы с метакриловой кислотой под действием серной кислоты расщепляется, так же как и сама хлопковая целлюлоза, на анизодиаметрические частицы, являющиеся продуктами распада фибрилл. Но вместе с тем было обнаружено, что хотя внешние формы таких частиц исходной целлюлозы и ее привитого сополимера и сходны между собой, однако по

размерам (по ширине) они отличаются друг от друга. Если ширина элементарной частицы исходной хлопковой целлюлозы колеблется в пределах 80—100 Å, то для привитого сополимера целлюлозы с метакриловой кислотой она имеет величину 200—300 Å. По длине же эти частицы как в исходной, так и в привитой целлюлозе похожи друг на друга. Поскольку подобные анизодиаметричные частицы (они известны в литературе как «мицеллы») наблюдались и ранее в целлюлозе [5], считаем не обязательным приводить микрофотографии этих частиц в настоящем сообщении.

При электронно-микроскопическом наблюдении препаратов исходной хлопковой целлюлозы и ее привитого сополимера, полученных после их мерсеризации раствором NaOH и гидролизом серной кислотой с последующим диспергированием ультразвуком, было обнаружено сильное различие во внешней форме частиц в этих объектах (рис. 1, а и б). Среднюю ширину их определяли путем измерения нескольких десятков одиночных анизодиаметричных частиц как для исходной целлюлозы, так и для привитого сополимера. В результате сравнения электронно-микроскопических изображений мерсеризованных и немерсеризованных препаратов исследуемых объектов было установлено, что влияние NaOH на упорядоченные участки полимерных цепей, т. е. на микрофибриллы, неодинаково для самой целлюлозы и привитого сополимера. Если для исходной целлюлозы ширина отдельных частиц после мерсеризации изменяется от 80—100 до 800—1000 Å, то для сополимера хлопковой целлюлозы с метакриловой кислотой такого эффекта не наблюдается; ширина частицы сополимера целлюлозы после его мерсеризации почти такого же порядка, что и до мерсеризации (200—300 Å). Это обстоятельство свидетельствует о том, что в результате привитой сополимеризации в тонкой структуре даже упорядоченных участков целлюлозных цепей, т. е. в микрофибрилле, произошли глубокие изменения, причина которых, по-видимому, заключается в прививке метакриловой кислоты к цепным молекулам целлюлозы.

Электронно-микроскопические исследования вторичных стенок исследуемых объектов показали, что в результате привитой сополимеризации происходят также значительные изменения и в характере расположения микрофибрилл в более крупных областях полимера. Взаимная упорядоченность микрофибрилл во вторичных стенках сополимера целлюлозы лучше, чем в самой хлопковой целлюлозе. На рис. 2, а и б показаны электронные фотографии фрагментов вторичных стенок исследуемых объектов. Рассмотрение этих изображений позволяет сделать вывод о том, что вторичная стенка исходной хлопковой целлюлозы оптически неоднородна: наряду с участками, где микрофибриллы расположены более или менее параллельно друг относительно друга, имеются также места, где они переплетены и, кроме того, можно заметить наличие пустот (рис. 2, а). Иная картина наблюдается в микроструктуре вторичных стенок привитого сополимера целлюлозы (рис. 2, б). В последнем случае можно легко заметить плотную упаковку микрофибрилл друг относительно друга. При детальных исследованиях вторичных стенок привитого сополимера целлюлозы установлено отсутствие больших пустот, которые обнаруживаются в исходной целлюлозе. Эти различия в микроструктуре вторичных стенок исходной и привитой целлюлозы, по-видимому, обусловлены особенностями тонкой структуры самих микрофибрилл исследуемых объектов.

На рис. 3, а и б приведены электронные фотографии части поперечных ультратонких срезов исходной целлюлозы и привитого сополимера. Представленные микрофотографии ясно показывают различия тонкой структуры и в поперечных срезах исследуемых объектов.

Многими авторами ранее было показано [5], что хлопковое волокно (природная целлюлоза) представляет собой трубочку, в большинстве случаев несколько скрученную, состоящую из первичной, вторичной, третичной стенки и центрального канала. Результаты наших электронно-микроскопических исследований подтверждают эти данные. Более того, на элек-

К статье K. X. Разикова, к стр. 1960—1961

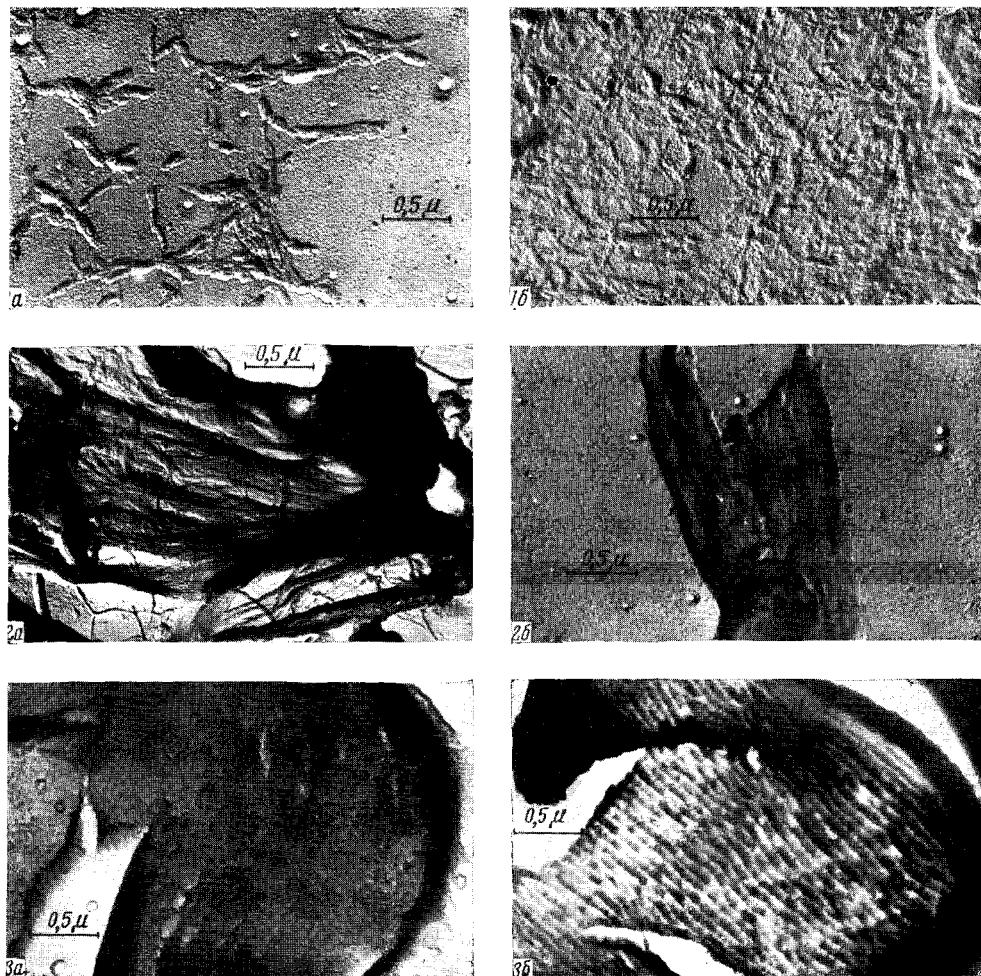


Рис. 1. Электронная фотография частиц хлопковой целлюлозы (а) и ее привитого сополимера с метакриловой кислотой (б) после мерсеризации и гидролиза

Рис. 2. Электронная фотография фрагментов вторичных стенок хлопковой целлюлозы (а) и ее привитого сополимера с метакриловой кислотой (б)

Рис. 3. Электронная фотография частей ультратонких поперечных срезов хлопковой целлюлозы (а) и ее привитого сополимера с метакриловой кислотой (б)

тронных фотографиях поперечных срезов исходной хлопковой целлюлозы можно различить даже некоторые новые детали тонкой структуры исследуемого материала. Из рис. 3, а видно, что первичная, вторичная и третичная стенки имеют отличную друг от друга тонкую структуру.

Вторичная стенка хлопкового волокна, как видно из представленной электронной фотографии, занимает наибольшую массу материала и состоит из многочисленных слоев микрофибрилл, расположенных вдоль оси волокна. На этом снимке видны также поперечные сечения этих слоев. Слои микрофибрилл, очевидно, расположены кольцеобразно вокруг центрального канала. Правда, границы этих колец отличить трудно. Это, по-видимому, обусловлено процессом резания сухого материала и, более вероятно, структурными неоднородностями исходной хлопковой целлюлозы. Совершенно иная картина наблюдается при рассмотрении ультратонких поперечных срезов сополимера хлопковой целлюлозы с метакриловой кислотой. На рис. 3, б представлена электронная фотография части поперечного среза привитого сополимера хлопковой целлюлозы. В этом случае четко заметны поперечные сечения кольцеобразных слоев во вторичной стенке сополимера целлюлозы. Наблюдаемые трещины, вероятно, возникли за счет больших напряжений, имеющихся в таком целлюлозном материале.

На основании электронно-микроскопических исследований ультратонких поперечных срезов было обнаружено, что концентрические кольца (кольца роста целлюлозного волокна) в образцах привитого сополимера целлюлозы имеют почти одинаковую толщину и четкие границы раздела. Такая картина, по-видимому, возникает в случае, если в целлюлозном материале имеет место эффект уплотнения, который вызван изменениями в пространственном расположении целлюлозных цепей при привитой сополимеризации с метакриловой кислотой.

Итак, в результате электронно-микроскопических исследований исходной хлопковой целлюлозы и ее привитого сополимера с метакриловой кислотой установлены особенности их надмолекулярной структуры. Рассматривая полученные данные, можно также сделать предположение о возможном существовании эффекта уплотнения целлюлозных макромолекул в различных надмолекулярных агрегатах, осуществленного в результате прививки к целлюлозе полиакриловых цепей.

Выводы

При помощи электронной микроскопии исследованы надмолекулярные структуры целлюлозы и привитого сополимера на основе целлюлозы и метакриловой кислоты, и показаны различия в таких структурах. Обнаружен эффект уплотнения в надмолекулярной структуре сополимера хлопковой целлюлозы с метакриловой кислотой, возникающий в результате процесса прививки.

Институт химии и технологии
хлопковой целлюлозы
Ташкент

Поступила в редакцию
28 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Rapson, 138-th Annual meeting Amer. Chem. Soc., N. Y., Sept., 1960.
2. I. A. Arthur et al., Text Res. J., 29, 759, 1959; 30, 505, 1960.
3. F. C. Leavitt, III, Cellulose Konference, Syracuse, N. Y., 1960; J. Polymer Sci., 51, 349, 1961.
4. У. Азизов, Диссертация, 1962.
5. Х. У. Усманов, Г. В. Никонович, Электронная микроскопия целлюлозы, Изд. АН УзССР, 1962.
6. К. Х. Разиков, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., 4, 913, 1962.

SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF COTTON CELLULOSE — METHACRYLIC ACID GRAFT COPOLYMERS

K. Kh. Razikov, Kh. U. Usmanov, U. A. Azizov

Summary

The supramolecular structure of cellulose and of cellulose — methacrylic acid graft copolymer has been investigated with the aid of the electron microscope. The structures have been shown to differ from each other. It has been found that a compacting takes place in the supramolecular structure of the graft copolymer.