

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 12

1965

УДК 661.728+678.01:53+678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СШИТЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.
ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, В. П. Шаткина,
Х. У. Усманов, А. А. Адылов, Ю. Т. Ташиулатов

Проблема улучшения эластических свойств целлюлозных волокон для повышения обратимых деформаций и придания тканям свойств несминаемости как в сухом, так и во влажном состоянии представляет существенный интерес. Если вопросам несминаемости в сухом состоянии уделялось достаточно внимания и проводились исследования структуры волокон, подвергнутых соответствующей модификации с целью выяснения механизма процесса [1—4], то изучению волокон, обладающих несминаемостью во влажном состоянии посвящено ограниченное число работ. В литературе нет каких-либо законченных исследований по указанному вопросу и мнения различных авторов о механизме придания несминаемости набухшим волокнам противоречивы [5—7]. Изучение особенностей надмолекулярной структуры таких волокон не проводилось, хотя подобные данные позволили бы сделать более однозначные выводы о характере процессов, происходящих при модификации.

Нами были проведены исследования надмолекулярной структуры хлопковой целлюлозы, подвергнутой модификации эпихлоргидрином. В определенных условиях такая модификация дает возможность получить волокна, обладающие свойством несминаемости только во влажном состоянии [8].

Для исследования структуры полученных образцов были использованы различные методы препарирования в электронной микроскопии (диспергирование, гидролиз, ультратонкие срезы и т. д.). В настоящем сообщении содержатся результаты, полученные при исследовании надмолекулярной структуры модифицированных эпихлоргидрином волокон методами диспергирования и гидролиза. Кроме того, работа содержит некоторые данные физико-механических характеристик исследованных объектов, а также результаты ИК-спектроскопии и рентгенографии.

Экспериментальная часть

Модификацию волокон проводили следующим образом. Образцы в виде волокна и ткани подвергали мерсеризации 25%-ным раствором щелочи в течение 30 мин., отжимали до привеса 100% и обрабатывали эпихлоргидрином при комнатной температуре. Затем образцы отмывали до нейтральной реакции и сушили до воздушно-сухого состояния. В зависимости от времени обработки был получен ряд модифицированных препаратов с различными привесами. Образцы в виде ткани были испытаны на несминаемость в сухом и во влажном состоянии. Кроме того, определяли прочность на разрыв и удлинение этих образцов. Найденные механические свойства препаратов с различной степенью модификации приведены в табл. 1.

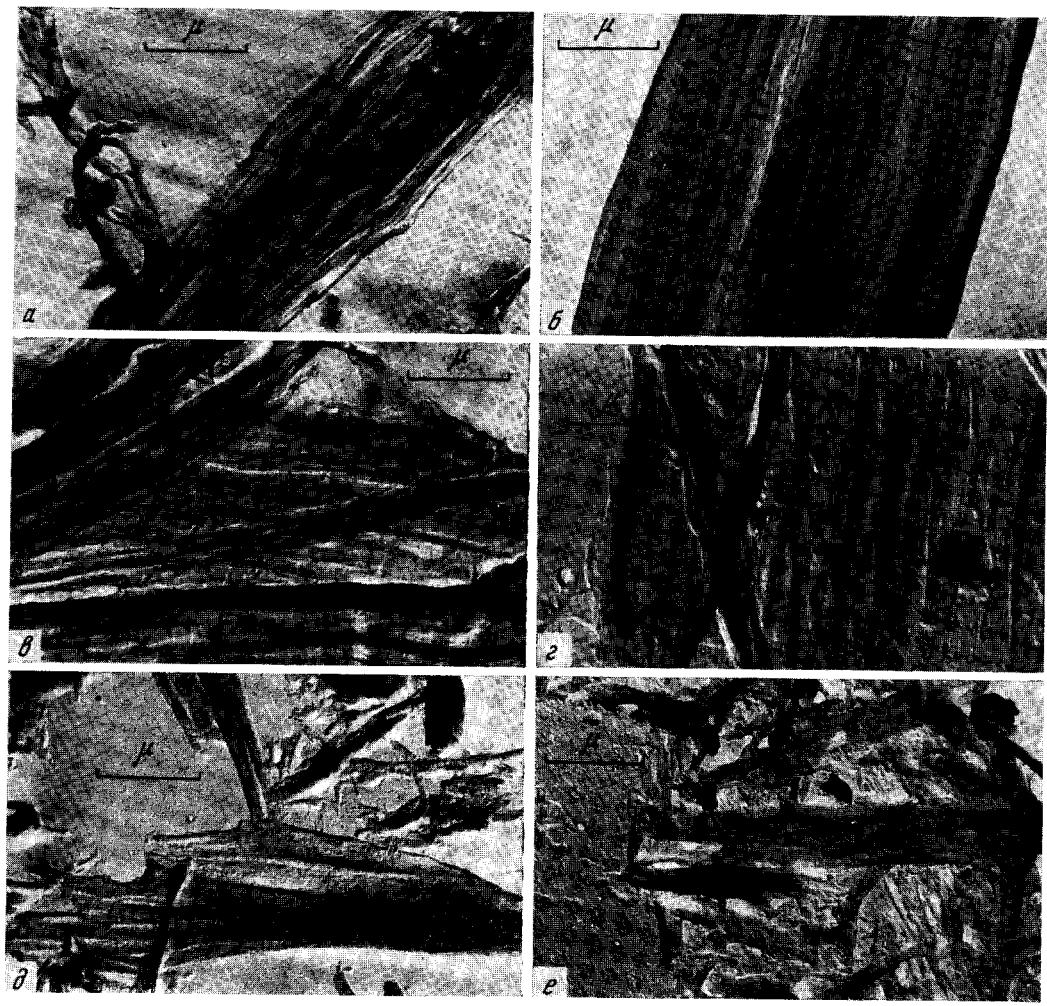


Рис. 1. Фрагменты вторичной стенки волокон, модифицированных эпихлоргидрином, с различным привесом:

a — 6,3%; *b* — 9,5%; *c* — 15,0%; *z* — 21,5%; *θ* — 62,7%; *e* — 91,7%

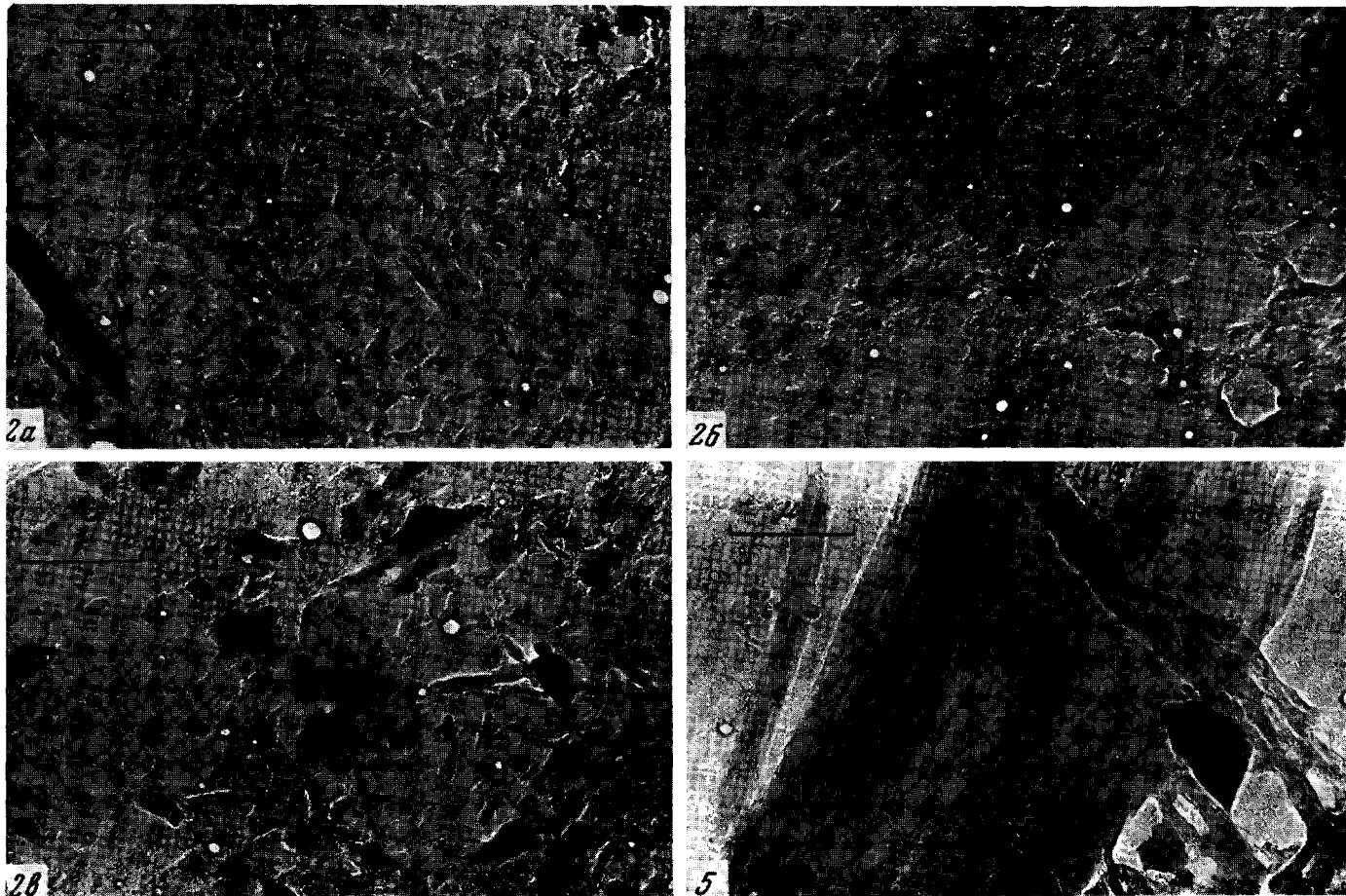


Рис. 2. Плотные участки волокон, модифицированных эпихлоргидрином, с различным привесом:
а — 6,3%; б — 15,0%; в — 62,7%

Рис. 5. Фрагменты вторичной стенки волокон, обработанных окисью пропилена

Таблица 1

Механические характеристики препаратов с различной степенью модификации

Образец волокна	Время обработки, часы	Привес, %	Угол разгибаия		Прочность на разрыв, кг	Удлинение, %
			сухое	влажное		
Контрольное	0	0	118	123	23,6	9,0
Мерсеризованное	0	0	111	122	29,5	28,0
Модифицированное	1	6,7	57	202	26,5	41,3
То же	2	11,9	67	258	16,8	35,3
»	3	15,6	62	275	14,5	35,0
»	5	21,0	70	302	11,3	34,0

Препараты волокон для электронной микроскопии готовили по описанной ранее методике [9]. Гидролиз проводили в 2,5 н. растворе H_2SO_4 в течение 1 часа при температуре кипения. Продукты гидролиза отмывали до нейтральной реакции и дисперсировали ультразвуком 30 мин. при частоте 1 мгц. С каждого объекта было получено большое число снимков для определения наиболее воспроизведенных результатов. Образцы для ИК-спектроскопии готовили по методу прессования дисков с КВг. Рентгеновские дифрактограммы снимали на установке УРС-50ИМ с монохроматизированным излучением. Для съемки образцы прессовали в виде дисков толщиной 3 мм. В связи с тем, что представляло интерес выяснить общие изменения спектров и рентгеновской картины при модификации, образцы для этих исследований были выбраны произвольно, в интервале привесов от 13 до 67 %.

Результаты и обсуждение

Рассматривая микрофотографии препаратов с различным привесом после реакции, можно заметить следующее. При относительно малых значениях привеса (6—9 %) волокно распадается на слои вторичной стенки, достаточно тонкие и длинные (рис. 1, а, б). В некоторой степени они напоминают фрагменты, получаемые дисперсированием необработанного волокна [9]. В то же время микрофибриллы, из которых образованы слои, достигают в диаметре 400 Å и более, тогда как в исходном волокне диаметр микрофибрилл не превышает 150 Å. В отличие от микрофибрилл необработанной целлюлозы, гладких и однородных по всей длине, в модифицированных объектах микрофибриллы как бы «гофрированы» и содержат равномерно чередующиеся утолщения и сжатия, расстояния между которыми составляют ~ 600 Å.

При сравнении фрагментов волокон с небольшими и средними (15—20 %) привесами обращает на себя внимание тот факт, что упаковка микрофибрилл в слоях становится с ростом привеса более плотной и микрофибриллы менее дифференцированы (рис. 1, в, г). Толщина слоев практически не меняется, тогда как ширина заметно увеличивается. Одновременно происходит существенное уменьшение длины и появление коротких фрагментов с зубчатыми краями, что характерно для волокон, содержащих поперечные связи [2].

Наконец, при очень больших значениях привеса (60—90 %) модифицированное волокно становится очень хрупким и непрочным и образует исключительно короткие фрагменты слоев с неровными зубчатыми краями в направлении, перпендикулярном длинным осям микрофибрилл (так называемые щепкообразные частицы) (рис. 1, д, е). Такое снижение прочности волокон не позволяет провести их механические испытания.

Существенно, что для всех модифицированных препаратов средняя толщина слоев практически не меняется. Даже в волокне с привесом 91,7 % фрагменты слоев такие же тонкие, как и у волокон с малым привесом (6,3 %).

Продукты гидролиза модифицированных волокон, т. е. плотные участки микрофибрилл, представлены на рис. 2. Эти частицы выглядят заметно набухшими, по сравнению с плотными участками необработанных воло-

кон [9], тогда как их длина заметно меньше. С увеличением степени модификации плотные участки уменьшаются в размерах и сильно агрегируются в боковом направлении. При значительном привесе гидролиз волокна все более затрудняется и уже наблюдаются не плотные участки микрофибрилл, а обрывки слоев.

На основании экспериментальных данных можно предполагать, что при модификации целлюлозы эпихлоргидрином происходят различные процессы, находящие свое отражение в изменении надмолекулярной структуры волокон. Очевидно, одним из таких процессов является спивка, т. е. образование поперечных связей между элементами структуры волокна (микрофибриллами) и макромолекулами внутри микрофибрилл. В то же время спивка слоев вторичной стенки, характерная для модификации бифункциональными соединениями, в данном случае не имеет места, о чем свидетельствует постоянная и незначительная толщина слоев у всех исследованных образцов. По-видимому, это связано с набуханием образцов при щелочной обработке, приводящей к разделению целлюлозы на слои. В результате этого расстояние между слоями в момент реакции существенно увеличено и модифицирующий реагент не в состоянии связать их между собой.

Убедительным доказательством спивки микрофибрилл является появление коротких щепкообразных частиц с зубчатыми краями при диспергировании вторичной стенки волокон. Очевидно, поперечные связи между макромолекулами и микрофибриллами приводят к иммобилизации структурных элементов волокна, в результате чего оно становится менее прочным и хрупким. При воздействии внешних усилий и отрыве фрагментов от вторичной стенки в таких системах с поперечными связями распределение нагрузки происходит неравномерно, результатом чего являются неровные зубчатые края фрагментов.

Из табл. 1 ясно видно, что модификация приводит к существенному снижению прочности образцов. С одной стороны, это может быть связано с уменьшением эффективного числа цепей, способных разрываться при воздействии механических сил, на единицу площади поперечного сечения волокна вследствие ограничения их подвижности при образовании поперечных связей. С другой стороны, возможна некоторая деструкция целлюлозы хлористым водородом, выделяющимся при модификации. Представляет интерес тот факт, что удлинение модифицированных объектов резко возрастает. Такое увеличение удлинения, казалось бы, противоречит представлениям о возможности образования поперечных связей между структурными элементами. Однако следует учитывать, что спивка проходит исключительно между макромолекулами в микрофибриллах и на их поверхности, тогда как другие структурные элементы волокна, т. е. слои микрофибрилл, между собой не связываются. Более того, сильное набухание волокна существенно ослабляет взаимодействие между слоями вторичной стенки, приводит к разрыву межслоевых связей и возрастанию удлинения за счет скольжения слоев друг относительно друга. Ослабление межслоевых связей также приводит к заметному ухудшению несминаемости в сухом состоянии ниже уровня контрольного образца. Этот вывод можно считать бесспорным, поскольку многочисленные исследования модифицированных целлюлозных волокон дали возможность сделать заключение, что необходимым условием повышения несминаемости в сухом состоянии является создание прочной системы межслоевых связей [1, 2, 5].

Интересно, что при модификации эпихлоргидрином появление характерных признаков образования поперечных связей (на электронных микрофотографиях) наблюдается при привесах выше 10 %, тогда как для волокон, модифицированных бифункциональными производными мочевины, эти явления наступают при гораздо меньших значениях привеса (до 5 %).

Анализ ИК-спектров модифицированных препаратов позволяет сделать вывод о заметном уменьшении интенсивности полосы поглощения

гидроксила, включенного в водородную связь ($3200-3600 \text{ см}^{-1}$), по мере увеличения привеса. Одновременно происходит увеличение интенсивности полосы поглощения 2900 см^{-1} (валентные колебания CH_2 -групп) (табл. 2).

В ИК-спектрах (рис. 3) отсутствуют полосы поглощения, характерные для эпоксидной группы и группы $\text{C}-\text{Cl}$ ($1250, 890, 830$ и $700-750 \text{ см}^{-1}$). Эти результаты объясняются только предположением о бифункциональном присоединении эпихлоргидрина по гидроксильным группам целлюлозы. Если бы эпихлоргидрин присоединялся монофункционально, на спектрах следовало бы ожидать появления полос поглощения, соответствующих эпоксидной группе или группе $\text{C}-\text{Cl}$ *. Химический анализ также не обнаружил присутствия хлора в модифицированных препаратах. Можно было допустить монофункциональное присоединение эпихлоргидрина с отщеплением HCl , но в этом случае или должна обнаружиться эпоксидная группа, или же, если предположить раскрытие цикла в щелочной среде с образованием OH -групп, не должна снижаться интенсивность полосы поглощения гидроксила.

Таким образом, основная часть эпихлоргидрина присоединяется бифункционально, но, как показывают электронномикроскопические данные, интрамолекулярно. Если учесть, что при реакции целлюлозы с эпоксидами константы скоростей реакции для гидроксилов при 6, 2 и 3 атомах углерода относятся как $10:3, 5:1$ [10], то можно предположить образование внутримолекулярных поперечных связей между гидроксилами при C_2 и C_6 в одном глюкозном остатке или между гидроксилами при $\text{C}_2-\text{C}_6'$ и $\text{C}_6-\text{C}_6'$ в двух соседних остатках одной цепи. Этот процесс внутримолекулярной спшивки является, очевидно, преобладающим. Только при больших степенях замещения (при привесе 60% на каждый глюкозный остаток приходится 1,3 присоединенных молекул эпихлоргидрина) число межмолекулярных поперечных связей достаточно велико, чтобы вызвать очень глубокие изменения структуры материала. Образование поперечных связей в этом случае, по-видимому, также происходит между гидроксилами при C_6 в соседних цепях.

Еще раз следует подчеркнуть, что спивке подвергаются микрофибрилы слоев вторичной стенки, тогда как сами слои между собой не связываются (фрагменты, полученные при диспергировании, тонкие, даже при большой степени замещения). Каждый слой состоит из нескольких более

Таблица 2
Зависимость интенсивности полос поглощения гидроксила и CH_2 -группы от степени модификации

Образец волокна	Привес, %	S_{OH} , cm^2	S_{CH_2} , cm^2
Мерсеризованное	0	162	17
Модифицированное	13,3	130	19
То же	46,7	115	22
»	67,0	104	24

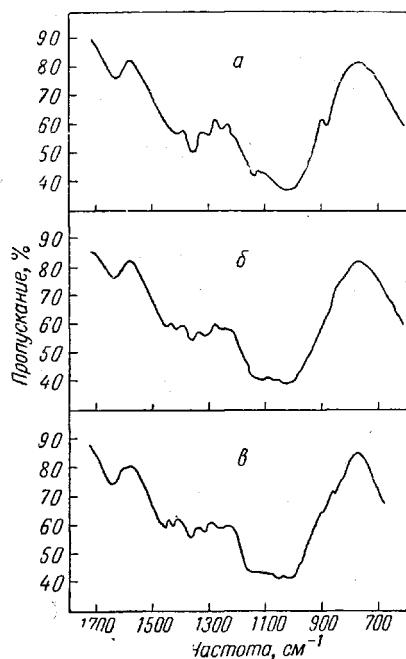


Рис. 3. ИК-спектры волокон, модифицированных эпихлоргидрином, с различным привесом:

а — 13,6%; б — 46,7%; в — 67,0%

* Только дифференциальным методом удается обнаружить несколько слабых полос поглощения, которые можно отнести к эпоксигруппе.

тонких субмикроскопических слоев (при толщине слоя 0,15 μ толщина таких слоев порядка 200 Å). Эти слои могут в известной степени сплавляться поперечными связями, так как при набухании целлюлозы имеет место, главным образом, межслоевое набухание, тогда как субмикроскопические слои разделяются незначительно. Следовательно, в наиболее доступных участках волокна при модификации его в набухшем состоянии образования поперечных связей не происходит.

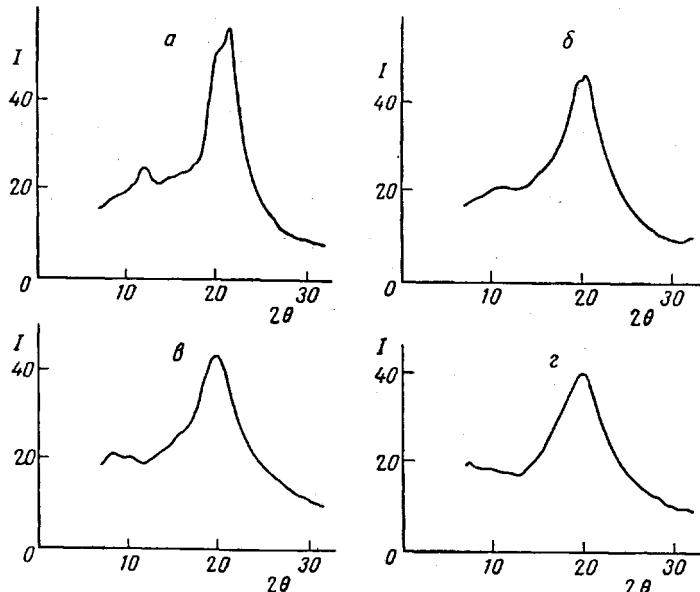


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы волокон, модифицированных эпихлоргидрином, с различным привесом:
а — мерсеризованное, не обработанное; б — 13,6%; в — 46,7%;
г — 67,0%

Изменение размеров плотных участков и резкое падение гидролизуемости волокна при интенсивной модификации является доказательством того, что процесс может проходить и в плотных участках целлюлозных микрофибрилл, поскольку мерсеризация вызывает существенное их набухание. Такой вывод подтверждается анализом рентгеновских дифрактограмм (рис. 4), которые показывают, что модификация эпихлоргидрином приводит к существенному снижению упорядоченности даже по сравнению с тем, которое было достигнуто в результате мерсеризации. Наблюдается резкое снижение интенсивности рефлексов и их расширение, особенно в области углов $2\theta = 12-14^\circ$, соответствующих отражениям от плоскостей (101) и (10̄1). Интенсивность рефлекса (002) в интервале углов $22-24^\circ$ также заметно падает, но максимум все же сохраняется. Поскольку дифракционная картина является результатом рассеяния наиболее упорядоченными участками целлюлозных микрофибрилл, то очевидно, что модификация существенно нарушает правильное расположение цепей в этих участках. По-видимому, имеют место сдвиги цепей в плоскости (002) наряду с поворотами глюкозных остатков. Такое снижение упорядоченности целлюлозы хорошо согласуется с электронномикроскопической картиной сильно набухших, деформированных, плотных участков.

Итак, основными процессами, происходящими при модификации целлюлозы с целью придания ей несмиаемости во влажном состоянии, является образование молекулярных поперечных связей как внутри самих макромолекул, так и между ними. Последние образуются исключительно между микрофибрillами, спивая их между собой. Если в волокне, де-

формируемом в сухом состоянии, ограничение перемещения цепей происходит за счет спшивки наиболее рыхлых участков, то поперечные связи, образованные в набухшем волокне, ограничивают движение цепей только при его набухании. При этом за счет возникновения напряженности поперечных связей между взаимно расталкивающимися цепями (внутреннее давление) и возникают свойства несминаемости, т. е. повышение эластичности во влажном состоянии. Образование поперечных связей и их напряженность как бы стабилизируют набухшую уже при мерсеризации структуру волокна.

Эти выводы подтверждаются данными табл. 1, из которой видно, что увеличение степени модификации приводит к резкому повышению несминаемости во влажном состоянии. Вероятно, именно молекулы воды, проникающие между цепями целлюлозы, создают необходимую напряженность системы поперечных связей при определении несминаемости во влажном состоянии. В сухом состоянии эти связи, образованные в набухшем волокне, уже не находятся в напряжении и эластичность волокон не улучшается.

Было высказано предположение, что несминаемость во влажном состоянии обусловлена затрудненностью поворотов сегментов макромолекул при присоединении боковых цепей к гидроксилам и образовании водородных связей с молекулами воды и через нее с соседними макромолекулами [7]. Если исходить из этого предположения, то продукты реакции целлюлозы с монофункциональными эпоксидами должны обладать теми же свойствами, что и волокна, модифицированные эпихлоргидрином. Нами была исследована структура таких образцов, модифицированных окисью пропилена, с различной степенью замещения. Как свойства, так и структура этих образцов резко отличаются от образцов, обработанных эпихлоргидрином. С ростом степени замещения они начинают сильно набухать в воде и затем растворяются. Слои вторичной стенки волокон, модифицированных окисью пропилена, очень тонкие, с ровными краями, а щепкообразные частицы никогда не обнаруживаются (рис. 5). Такие волокна не обладают несминаемостью ни во влажном, ни в сухом состоянии.

Таким образом, для придания целлюлозным волокнам свойства несминаемости во влажном состоянии, необходимо создание устойчивой системы внутри- и межмолекулярных поперечных связей в набухшем волокне, связывающих между собой элементы надмолекулярной структуры — микрофибриллы слоев вторичной стенки и целлюлозные цепи в микрофибриллах.

Выводы

1. Исследована надмолекулярная структура продуктов взаимодействия целлюлозы с эпихлоргидрином. Показано, что модификация эпихлоргидрином приводит к существенным изменениям структуры, выражющимся в перераспределении размеров структурных элементов.

2. Экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что взаимодействие эпихлоргидрина с целлюлозой имеют внутри- и межмолекулярный характер. В случае межмолекулярного присоединения образуются поперечные связи между целлюлозными микрофибриллами и цепями в них. Сшивка структурных элементов набухшей целлюлозы приводит к улучшению ее эластических свойств во влажном состоянии.

Институт химии и технологии
хлопковой целлюлозы, Ташкент

Поступила в редакцию
26 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Tripp, A. Moore, M. Rollins. Text. Res. J., 31, 295, 1961.
2. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Х. У. Усманов, Химич. волокна, 1963, № 6, 52.

3. Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Физика и химия природных и синтетических полимеров, Изд. АН УзССР, Ташкент, 1963.
 4. W. Reeves, R. Kullman, J. Frick, R. Reinhardt, Text. Res. J., 33, 169, 1968.
 5. H. Toovey, Text. Res. J., 31, 185, 1961.
 6. L. Gardon, R. Steele, Text. Res. J., 31, 160, 1961.
 7. J. Mc Kelvey, Text. Res. J., 34, 486, 1964.
 8. J. Mc Kelvey, R. Benerito, R. Berni, B. Burgis, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1371, 1963.
 9. Х. У. Усманов, Г. В. Никонович, Электронная микроскопия целлюлозы, Изд. АН УзССР, Ташкент, 1963.
 10. J. Croon, B. Lindberg, Svensk Papperstidn., 59, 784, 1956.
-

STUDY OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF CROSSLINKED CELLULOSE DERIVATIVES. THE PRODUCTS OF CELLULOSE AND EPICHLOROHYDRIN REACTION

*G. V. Nikonovich, S. A. Leontieva, V. P. Shatkina, H. U. Usmanov,
A. A. Adylov, Yu. T. Tashpulatov*

Summary

The electron microscopic study of supermolecular structure of the cotton fibers modified by epichlorohydrin was carried out. It was supposed that epichlorohydrin reacts with cellulose in bifunctional way forming intra- and intermolecular crosslinks. The latter are formed mainly on account of binding of cellulose microfibrills in the layers of the secondary wall of the fiber. This improves the elastic properties and crease resistance at wet conditions. It was also supposed that the modification affects the dense parts of the microfibrills.
