

УДК 661.728 + 678.01 : 53 + 678.01 : 54

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С АКРОЛЕИНОМ**

**Г. В. Никонович, С. А. Леонтьева, Х. Дустмужамедов,
Х. У. Усманов, Т. Г. Гафуров**

Ранее нами были проведены электронномикроскопические исследования продуктов взаимодействия целлюлозы с акролеином, причем для подготовки объектов использовали методы диспергирования, гидролиза и мерсеризации. На основании полученных данных были сделаны предположения, что при реакции с акролеином имеет место не только образование различных производных целлюлозы, но, по-видимому, и возникновение поперечных связей между структурными элементами — микрофибрillами и слоями.

Для подтверждения указанных методов и получения дополнительных данных о надмолекулярной структуре продуктов взаимодействия целлюлозы с акролеином они были исследованы методом ультратонких поперечных и продольных срезов. Способы получения модифицированной целлюлозы и физико-механические свойства исследованных объектов описаны ранее [1].

Экспериментальная часть

Ультратонкие срезы получали на ультрамикротоме УМТ-2 по известной методике [2]. Часть срезов каждого препарата перед исследованием обрабатывали 20%-ным раствором четвертичного аммониевого основания в течение 20 мин. непосредственно на подложке по методу Триша и др. [3], отмывали до нейтральной реакции и готовили для просмотра, как обычно. Были также получены ультратонкие срезы с препарата, обработанного 5%-ным раствором четвертичного основания до полимеризации в блоке. Электронные микрофотографии исследованных препаратов приведены на рис. 1—4.

Результаты и обсуждение

Сравнение ультратонких поперечных срезов препаратов модифицированной целлюлозы с различными привесами после обработки акролеином позволяет сделать следующие выводы относительно их структурных особенностей. При незначительной степени модификации структура среза мало отличается от необработанных препаратов целлюлозы. Поверхность срезов довольно однородная; наблюдаются «торцы» структурных элементов, диаметр которых составляет 0,05—0,15 μ . На площади поверхности среза в 1 μ^2 располагается ~ 100 таких «торцов» (рис. 1, a), причем структурные элементы имеют в сечении почти правильную округлую форму. Увеличение степени модификации до привеса 9% еще не ведет к глубоким изменениям надмолекулярной структуры целлюлозы. Однако поверхность

срезов становится менее однородной и наблюдается изменение размеров структурных элементов в сторону их увеличения. Кроме того, на срезах в известной степени выявляется слоистый характер целлюлозного волокна, что, по-видимому, связано с отложением продуктов полимеризации акролеина между слоями целлюлозных микрофибрилл.

Дальнейший рост степени модификации (привесы 15 % и выше) приводит к существенному увеличению наблюдаемых на срезах элементов структуры (рис. 1, б). Так, для препаратов с привесом 18 % на площади срезов в $1 \mu^2$ наблюдается примерно 20—30 «торцов», причем диаметр структурных элементов возрастает до 0,15—0,4 μ . Такое существенное увеличение диаметра фибрillлярных пучков можно объяснить только образованием поперечных связей между микрофибриллами, точнее, между макромолекулами, лежащими на поверхности последних. Форма поперечного сечения структурных элементов при этом также меняется. Они становятся более удлиненными в направлении параметра слоев, что указывает на преобладание межфибрillлярной шивки при значительных привесах. Препараты, не подвергнутые обработке диметилформамидом для растворения продуктов полимеризации, достаточно ясно обнаруживают слоистую структуру, хотя разделения слоев не происходит. Вероятно, это обусловлено набуханием гомополимера акролеина в метилэтилкетоне при отмытке срезов от материала блока. Иногда удается наблюдать срезы, структура которых не отличается от срезов необработанного волокна. Это связано с неравномерностью модификации, поскольку реакция проводится в растворителях, в которых целлюлоза совершенно не набухает (эфир, ацетон).

Изменение размеров структурных элементов при реакции целлюлозы с акролеином удается наблюдать также и на снимках продольных срезов. Для волокон с привесом 18 % фибрillлярные пучки заметно шире, чем у волокон с привесом 9 %, причем поверхность среза более неоднородна и элементы структуры выявляются резче (рис. 2, а, б).

Глубокие различия в структуре срезов препаратов с различной степенью модификации удается наблюдать после обработки их четвертичным аммониевым основанием. Срезы образцов с привесом $\sim 2\%$ полностью растворяются в результате воздействия указанного основания в течение 20 мин. Растворение срезов образцов с привесом порядка 9—10 % происходит в несколько меньшей степени; отдельные участки среза за время обработки не успевают раствориться. Однако срез очень сильно набухает и полностью теряет свою первоначальную форму (рис. 3, а). Только при привесах порядка 15 % и выше срезы модифицированной целлюлозы становятся устойчивыми к действию четвертичного основания. Имеет место некоторое травление поверхности среза и растворение небольших участков, но основная масса целлюлозы сохраняется и совершенно не набухает. Такая потеря растворимости ультратонких срезов модифицированной целлюлозы в ее растворителях является характерным признаком образования поперечных связей [3].

Рассмотрение структуры срезов, подвергнутых обработке четвертичным основанием, при больших увеличениях позволяет наблюдать, что действие растворителя в основном имеет место между наблюдаемыми структурными элементами, тогда как сами элементы набухают и растворяются очень незначительно (рис. 3, б).

Определенные закономерности в изменении структуры целлюлозы после модификации акролеином выявляются при рассмотрении ультратонких срезов препаратов, предварительно обработанных четвертичным аммониевым основанием до полимеризации в блоке. На срезах препаратов с низкой степенью модификации наблюдается сильное разделение целлюлозы на слои в результате набухания в четвертичном аммониевом основании (рис. 4, а). С увеличением степени модификации эта слоистая структура становится менее ясно выраженной, поскольку имеет место образование межслоевых поперечных связей и для образцов с привесом 15 % и выше

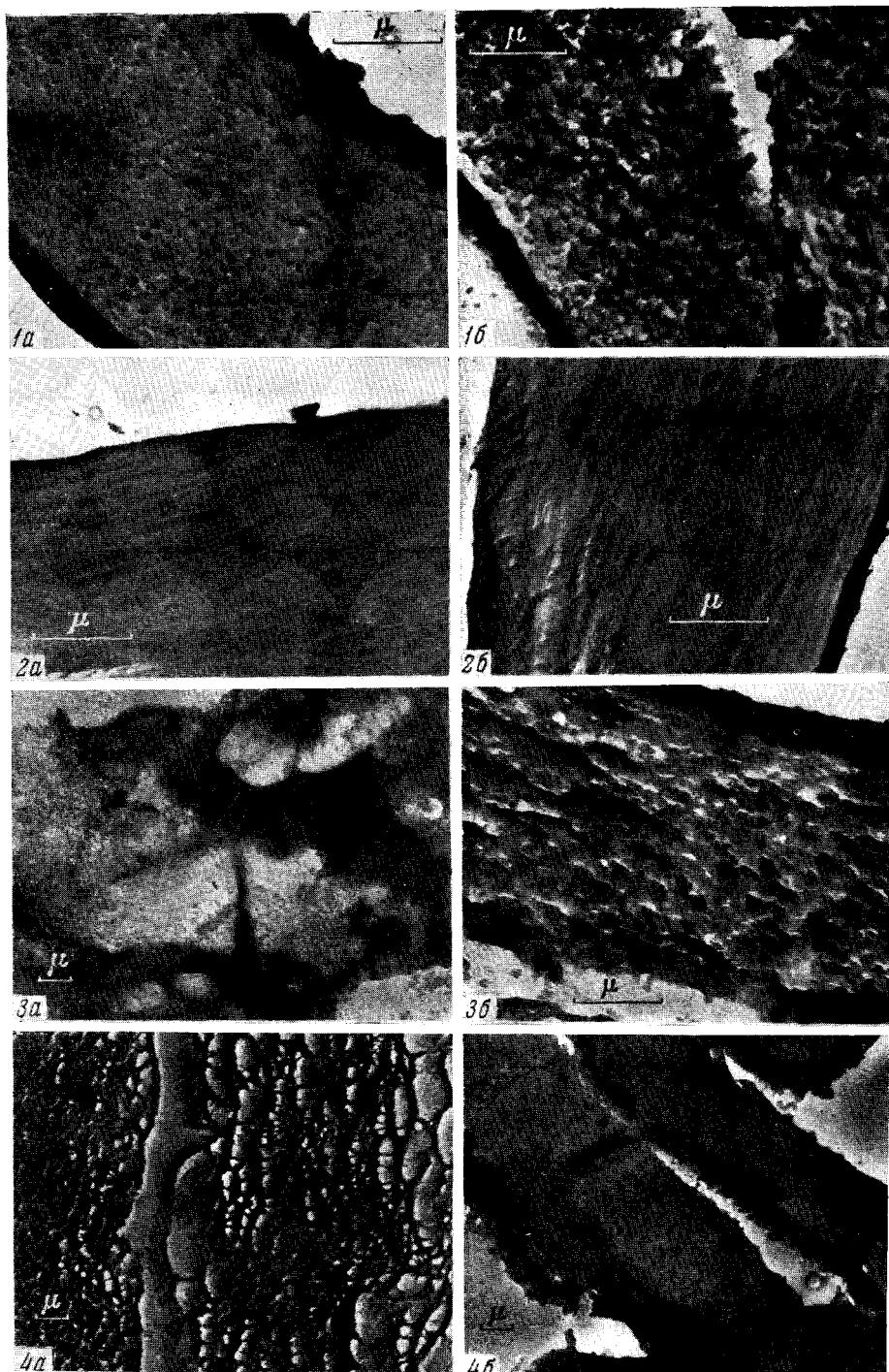


Рис. 1. Поперечные срезы целлюлозы, обработанной акролеином с различными привесами: а — ~ 2%, б — 18%

Рис. 2. Продольные срезы целлюлозы, обработанной акролеином с различными привесами: а — 9%; б — 18%

Рис. 3. Действие четвертичного основания на поперечные срезы целлюлозы, обработанной акролеином с различным привесом: а — 9%, б — 18%

Рис. 4. Поперечные срезы целлюлозы, обработанной акролеином и набухшей в четвертичном основании до полимеризации в блоке: а — ~ 2%, б — 18%

разделения на слои уже не происходит (рис. 4, б). Следует отметить, что для препаратов с привесом после модификации 9% наблюдается большое число срезов, где сохраняется только часть целлюлозы в виде широкого кольца непосредственно вблизи поверхности волокна, т. е. в этих случаях реакция происходит в поверхностных участках, не затрагивая внутреннюю область волокон.

Полученные экспериментальные данные подтверждают сделанное ранее предположение о том, что при реакции целлюлозы с акролеином наряду с другими процессами может иметь место и образование поперечных связей между структурными элементами волокна — микрофибрillами и их слоями. Результатом такой сшивки является перераспределение эффективных размеров элементов структуры, выражющееся в увеличении диаметра наблюдаемых фибрillлярных пучков и даже до некоторой степени в изменении их формы, особенно при значительной степени модификации. Количество поперечных связей, достаточное для существенных изменений структуры и свойств целлюлозы, очевидно, образуется при привесе порядка 15% и выше, о чем свидетельствуют результаты экспериментов по обработке срезов четвертичным основанием и по предварительному набуханию препаратов. В результате межслоевой и межфибрillлярной сшивки такие волокна обладают заметно улучшенными эластическими свойствами по сравнению с необработанными. При меньших привесах некоторое увеличение эластичности, по-видимому, связано с заполнением межслоевого пространства продуктами полимеризации акролеина, которые как бы склеивают между собой слои микрофибрill.

Выводы

1. Проведено электронномикроскопическое исследование структуры продуктов взаимодействия целлюлозы с акролеином. Использован метод ультратонких поперечных и продольных срезов в сочетании с обработкой растворителем.
2. При модификации целлюлозы акролеином наряду с другими процессами имеет место образование поперечных связей между элементами надмолекулярной структуры. Сшивке подвергаются как микрофибрillы, так и слои, что приводит к изменениям размеров и формы структурных элементов.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии хлопковой
целлюлозы

Поступила в редакцию
31 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. X. Dustmukhamedov, M. M. Tulyatayev, T. G. Gafurov, X. U. Usmanov, Узб. химич. ж., 1964, № 5, 72.
2. V. Tripp, R. Guiffria, Text. Res. J., 24, 757, 1954.
3. V. Tripp, A. Moore, M. Rollins, Text. Res. J., 31, 295, 1961.
4. F. Perkerson, W. Reeves, V. Tripp, Text. Res. J., 30, 944, 1960.

STUDY OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF PRODUCTS OF CELLULOSE REACTION WITH ACROLEIN

G. V. Nikonorich, S. A. Leont'eva, H. Dustmukhamedov,
H. U. Usmanov, T. G. Gafurov

Summary

Supermolecular structure of cellulose treated with acrolein has been studied (the samples weight increase from 1.7 to 33%). The technique of ultrathin cross sections in combination with solvent (quartternary base) etching has been employed. The reaction brings about increase of the structural elements on account of crosslinks between layers and microfibrillae making them up.