

УДК 661.728+678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ  
СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ТЕРМОХИМИЧЕСКИМИ  
МЕТОДАМИ**

*Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов*

Изучение структуры целлюлозы и, в частности, ее фазового состояния представляет значительно более сложную задачу по сравнению с другими полимерами. Одной из причин этих трудностей являются специфические особенности целлюлозы: жесткость цепного строения молекул, обусловливающая упорядоченность в ближнем порядке, и высокая температура стеклования, превышающая температуру ее химического разложения. Все это вносит известную неясность при рассмотрении результатов классических рентгеноструктурных исследований, ограничивает возможности метода — снятие рентгенограмм при различных температурах.

Преимущества этого метода убедительно показаны на примере исследования структуры синтетических линейных полимеров. Рентгеноструктурным исследованиям целлюлозных препаратов посвящено большое количество работ. Критическое рассмотрение основных работ, приведенных в материалах дискуссии по фазовому состоянию целлюлозы [1—3], показало, что одних рентгеноструктурных исследований явно недостаточно для изучения структуры целлюлозы. Этим объясняется большое внимание, уделяемое в последние годы разработке новых методов исследования структуры целлюлозы. К ним относятся измерение плотности и теплоемкости волокон в зависимости от содержания влаги в образцах [4, 5], изучение процессов набухания, взаимодействие со щелочью и определение поперечной упорядоченности [6], а также физико-механические методы исследования [7]. Их подробное обсуждение будет дано позже. Среди других методов исследования структуры целлюлозы меньше всего уделялось внимания разработке и применению термохимических методов, хотя ранее они успешно использовались для определения фазового состояния и структурных особенностей синтетических волокон.

Интересные результаты, относящиеся к структурным особенностям полiamидов, были получены при рассмотрении значений интегральных и дифференциальных теплот смачивания водой волокон капрон [8, 9]. Фактически подавляющее большинство термохимических исследований целлюлозных волокон относится только к измерению теплот смачивания волокон водой [10—13]. Проведение подобных исследований не было направлено на изучение структурных особенностей целлюлозы. Оно проводилось главным образом для изучения одной из важных практических характеристик целлюлозы — гидрофильтности. При рассмотрении различия в значениях теплот смачивания между образцами волокон исходили из следующего: значение теплоты смачивания пропорционально количеству участков, доступных проникновению воды. Участки, недоступные для про-

никновения воды, отождествлялись с кристаллическими областями. Такой подход к объяснению результатов измерения теплоты смачивания является чисто формальным и, как будет показано ниже, принципиально неправильным.

Для относительной оценки кристалличности волокон более правильно использовать значения теплоты растворения. В отличие от теплот смачивания, измерению этой величины почти не уделялось внимания. В свое время это могло объясняться отсутствием подходящего растворителя для целлюлозы. Впервые проведенные нами измерения теплоты растворения целлюлозных волокон в растворах четвертичного аммониевого основания показали, что все гидратцеллюлозные волокна, полученные по вискозному методу формования от изотропного до высокоориентированного, обладают близкими значениями теплоты растворения, что указывает на идентичное фазовое состояние образцов [14].

Поскольку особенно заметные различия в значениях теплоты смачивания водой наблюдаются между гидратцеллюлозными волокнами, полученными различными методами формования, а также нативной целлюлозой, представляло интерес выяснить причину этих расхождений.

Настоящая статья посвящена изучению молекулярной и надмолекулярной структуры различных целлюлозных волокон термохимическими методами исследования — измерением интегральных теплот смачивания и растворения.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов \*

Объектами исследования служили образцы волокон, полученные различными методами формования. В качестве модельных образцов были взяты нативное целлюлозное волокно рами и невытянутое гидратцеллюлозное волокно. Физико-механические свойства волокон приведены в табл. 1.

Подготовка образцов для измерений теплот смачивания водой и теплот растворения была одинаковой и заключалась 1) в удалении с поверхности волокон замасливавших и авиважных препаратов; 2) тщательном удалении воды высушиванием волокна на высоковакуумной установке (до  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.).

Таблица 1

Физико-механические свойства волокон

Наименование волокна	Разрывная прочность, км	Удельная прочность, кГ/мм <sup>2</sup>	Удлинение, %
Невытянутое	17,3	26,3	33,5
Высокопрочное кордное волокно (Италия)	41,2	63	16
То же (ФРГ)	43	65	14
То же (ВНИИВ)	38,3	57	10,9
Высокомодульное волокно (ВНИИВ)	60	90	10,5
То же (фортизан, США)	63	95	6
Волокно рами	—	—	—
Нативная целлюлоза	—	—	—

Большое внимание уделялось технике проведения калориметрических измерений. Определения тепловых эффектов проводили в адиабатическом калориметре, что позволяло измерять малые тепловые эффекты, растянутые во времени.

Для повышения термометрической чувствительности и устранения возможных побочных реакций в качестве реакционного сосуда использовали платиновую ампулу с малым тепловым значением ( $\sim 5$  кал/град), а с веществом и жидкостью  $\sim 25$  кал/град. Ошибка измерения в среднем составляла  $\pm 1-2\%$ . Более подробные сведения о методике измерения тепловых эффектов приведены в работах [15].

\* В экспериментальной части работы принимала участие З. Н. Заспинок.

Результаты измерения теплоты смачивания целлюлозных волокон водой приведены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что теплоты смачивания гидратцеллюлозных волокон вискозного метода получения (образцы 1—4) довольно близки между собой, хотя их физико-механические свойства заметно различаются. В этом видна непригодность метода для объяснения различий в свойствах волокон.

Наибольшие отклонения в значениях теплот смачивания наблюдаются у образцов 1, 5, 6 и 7.

Условия получения высокомодульного волокна 6 (проведение вытяжки в процессе химической реакции омыления) позволяют достигать высоких значений ориентации молекулярных цепей. Возникает вопрос, чем обусловлены различия в значениях теплоты смачивания: изменениями в фазовом состоянии или степенью ориентации молекулярных цепей. Ответом на первый вопрос должны явиться непосредственно значения теплоты растворения (табл. 3).

Так же как и в случае теплоты смачивания водой, здесь наблюдаются близкие значения теплоты растворения для волокон вискозного метода получения, что указывает на их одинаковое фазовое состояние.

Заметные расхождения в значениях теплоты растворения сохраняются между волокнами различных методов получения. Обращает на себя внимание то, что в пределах ошибок опыта для любой пары волокон различных методов получения разности значений теплот растворения и теплот смачивания являются одинаковыми. Например, разность значений теплоты растворения образцов волокон 1 и 6 составляет 10 кал/г (табл. 2), что

Таблица 3

Таблица 2  
Теплота смачивания водой гидратцеллюлозных волокон

Образец, №	Наименование волокон	Теплота смачивания водой, кал/г*
1	Невытянутое волокно	24,85
2	Высокопрочное кордное волокно (Италия)	22,82
3	То же (ФРГ)	23,77
4	То же (ВНИИВ)	23,27
5	Высокомодульное волокно (ВНИИВ)	16,85
6	То же (США)	14,20
7	Волокно рами	11,55

\* Теплота смачивания отнесена к сухой навеске.

Интегральная теплота растворения гидратцеллюлозных волокон в водном растворе четвертичного аммониевого основания ( $c = 36\%$ )

Образец, №	Наименование волокон	Интегральная теплота растворения, кал/г** (среднее значение)
1	Невытянутое волокно	40,1
2	Высокопрочное кордное волокно (Италия)	36,7
4	То же (ВНИИВ)	36,4
5	Высокомодульное волокно (ВНИИВ)	31,3
6	То же (США)	29,7
7	Рами	28,4

\* Нумерация образцов волокон взята из табл. 1.

\*\* Значения отнесены к сухой навеске.

совпадает с разностью их значений теплоты смачивания, также равной 10 кал/г (табл. 3).

Аналогично, разности значений теплот растворения волокон 2 и 5 и теплот смачивания этих волокон близки между собой и равны 8 кал/г, для образцов волокон 1 и 5 они равны 8,5 кал/г. Очевидно, это объясняется тем, что в значение интегральной теплоты растворения входит теплота смачивания водой. Отсюда следует, что экспериментально измеренная теплота растворения является общим тепловым эффектом смачивания водой

и собственно растворения. (Последнее выражает истинную теплоту растворения  $q_1$ .) Следовательно,  $Q_{\text{раств}} = q_1 + q_{\text{смач. водой}}$ .

С целью экспериментальной проверки этого положения были измерены теплоты растворения и смачивания воздушно-сухого волокна (табл. 4).

Из данных табл. 4 видно, что в пределах ошибок опыта четырех независимых определений значение интегральной теплоты растворения сухого волокна совпадает с суммой значений теплоты растворения воздушно-сухого волокна и теплоты смачивания сухого волокна за вычетом теплоты

Таблица 4  
Значения теплоты смачивания и растворения сухих волокон

Наименование волокон	Теплота растворения сухого волокна	Теплота смачивания сухого волокна	Теплота растворения воздушно-сухого волокна	Теплота смачивания воздушно-сухого волокна	$\Delta$
Невытянутое	40,1	24,9	20,2	6,2	1,2
Высокопрочное кордное волокно (Италия)	36,7	22,8	19,7	8,2	2,4

смачивания воздушно-сухого волокна. Указанные в последней колонке табл. 4 отклонения, обозначенные символом  $\Delta$ , составляют для невытянутого волокна 1,2 кал, а для высокопрочного кордного волокна 2,4 кал, что вполне допустимо, ибо суммарная ошибка четырех определений составляет  $\sim 5-6\%$ .

Для оценки различий в фазовом состоянии целлюлозных волокон разных методов получения, т. е. различающихся между собой значениями теплоты смачивания водой, необходимо рассмотреть значения истинной теплоты растворения, т. е.  $q_1 = Q - q_{\text{см}}$  (табл. 5).

Таблица 5  
Значения истинной теплоты растворения

Наименование волокна	Общий тепловой эффект растворения, кал/г	Теплота смачивания, кал/г	Чистая теплота растворения, кал/г
Невытянутое	40,1	24,9	15,3
Высокопрочное кордное волокно (Италия)	36,7	22,8	13,9
То же (ВНИИВ)	36,4	23,3	13,1
Высокомодульное волокно (ВНИИВ)	31,3	16,9	14,4
То же (США)	29,7	14,2	15,5
Целлюлозное волокно, рами	28,3	11,6	16,7

Конечно, для целлюлозных волокон одного метода получения, например вискозного, в этом нет никакой необходимости, поскольку они обладают одинаковыми значениями теплоты смачивания.

На основании значений, приведенных в табл. 5, можно распространить вывод работы [14] об одинаковом фазовом состоянии гидратцеллюлозных волокон вискозного метода получения на другие виды целлюлозных волокон, например, на образцы 5 и 6, а также нативную целлюлозу рами. Этим убедительно подтверждается, что изменения в условиях формования и

вытяжки волокна не влияют на фазовое состояние целлюлозы. Указанные изменения отражаются только на особенностях надмолекулярной структуры, определяющих комплекс физико-механических свойств. Близкие значения теплоты растворения модельного изотропного волокна [14], рентгенограмма которого отвечает аморфному строению, и высокоориентированного волокна любого метода получения позволяют утверждать, что по термохимическому критерию целлюлозные волокна обладают аморфным строением и не кристаллизуются в процессе вытяжки, а также при различных условиях их получения.

В свете изложенного выше тем более неправильным является отождествление участков, недоступных проникновению воды, с кристаллическими областями и определение по данным теплоты смачивания относительной степени кристалличности, если принять в качестве эталона значение теплоты смачивания нативной целлюлозы рами или хлопка.

Поскольку разнообразие свойств целлюлозных волокон обусловлено не различиями в фазовом состоянии, которое по термохимическим данным для всех целлюлозных волокон является идентичным, а особенностями надмолекулярной структуры, представляет интерес рассмотреть полученные термохимические величины с точки зрения современных представлений о структуре аморфных полимеров.

Первичными надмолекулярными образованиями, участвующими в формировании более сложных вторичных структур, могут являться либо клубки молекул полимера — глобулы, либо высокоупорядоченные, ориентированные друг относительно друга сочетания цепных молекул — пачки. Последние в свою очередь образуют более сложные фибриллярные образования, обуславливая большое разнообразие надмолекулярных структур в полимерах. В последнее время на основе понятия о пачечном строении полимеров Каргиным и Козловым [16] были развиты представления о внутри- и межпачечной или точнее структурной пластификации.

Объясняется это тем, что понятия внутри- и межпачечного пространства охватывают значительно большие участки, относящиеся к образуемым на их основе надмолекулярным структурам. В целлюлозных волокнах ими являются высокоасимметричные образования фибриллярного типа.

Первый случай наблюдается при использовании веществ, неограниченно смешивающихся с полимером, что в конечном итоге должно приводить к получению гомогенного раствора. Второй случай — когда используются вещества ограниченно совместимые или вообще несовместимые с полимером. Взаимодействие протекает на поверхности надмолекулярных структурных образований полимера, увеличивая тем самым их подвижность, но не приводя к распаду. Такая классификация оказалась весьма плодотворной и позволила объяснить влияние ограниченно смешивающихся и индифферентных по отношению к полимерам низкомолекулярных веществ на понижение температуры стеклования. В ряде работ и особенно в недавно опубликованной [17] подчеркивается, что по своему влиянию на гигроскопичность высокоориентированные и кристаллические области тождественны. Условия получения волокон оказывают существенное влияние на характер высокоупорядоченных областей. На основании данных об истинных теплотах растворения можно полагать, что различия в значениях теплот смачивания обусловлены характером высокоупорядоченных областей, а не изменением в степени кристалличности. Высокоориентированные участки находятся внутри пачек или более крупных структурных образований, а неупорядоченные участки — в областях, расположенных между ними. Поскольку вода проникает только в эти неупорядоченные области волокна, процесс сорбции воды целлюлозными волокнами можно отнести к явлению межструктурной пластификации. Соответственно теплота смачивания должна определять энергетический эффект межструктурной пластификации.

Истинная теплота растворения — энергетический эффект разрушения надмолекулярных структурных образований. В отличие от значений истинной теплоты растворения, которая является постоянной для всех исследованных волокон, значение теплоты смачивания может заметно изменяться, поскольку оно определяется размером и характером надмолекулярных образований.

Допущение, что вода способна проникать только в неупорядоченные участки, не противоречит известному положению, что процесс сорбции протекает в объеме волокна. Об этом наиболее убедительно свидетельствуют значения «водной поверхности», намного превосходящие значения чисто физической поверхности, определенной по сорбции азота. В данном случае имеется в виду, что проникновение воды в неупорядоченные области не сопровождается разрушением надмолекулярных структурных образований. Более высокие значения теплоты смачивания, по сравнению с истинной теплотой растворения, легко понять, если учесть, что в последнем случае роль члена  $E_{2,2}$  (энергии, необходимой для разрушения межмолекулярных связей) намного значительнее. Очевидно выяснение влияния члена  $E_{2,2}$  на процесс взаимодействия целлюлозных волокон с низкомолекулярными жидкостями позволит найти критерий для относительной оценки различий в энергии надмолекулярной структуры волокон.

### Выводы

1. Измерены интегральные теплоты растворения и смачивания различных целлюлозных волокон.
2. Близкие значения истинной теплоты растворения модельного изотропного волокна, рентгенограмма которого отвечает аморфному строению, и высокоориентированного волокна любого метода получения позволяют утверждать, что по термохимическому критерию нативная целлюлоза и гидратцеллюлозные волокна обладают аморфным строением и не кристаллизуются в процессе вытяжки.
3. Высказано предположение, что теплота смачивания определяет энергетический эффект межструктурной пластификации, истинная теплота растворения — энергетический эффект разрушения надмолекулярных структурных образований.
4. Различия в значениях теплоты смачивания обусловлены особенностями вторичных структурных образований, их неупорядоченностью.

Научно-исследовательский институт  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
23 VII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 1, 269, 1959.
2. З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 2, 10, 1960.
3. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 3, 1430, 1961.
4. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, М. О. Козлер, Высокомолек. соед., 2, 7, 1960.
5. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 4, 2, 1962.
6. Л. И. Новикова, А. А. Конкин, Н. В. Шуптикова, Химич. волокна, 4, 47, 1962.
7. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Е. А. Немченко, И. В. Депшенко, Высокомол. соед., 6, 3, 1964.
8. С. М. Скуратов, Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 16, 58, 1954.
9. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 16, 120, 1954.
10. M. Wahba, J. Phys. Colloid Chem., 52, 1197, 1948.
11. M. Wahba, J. Phys. Colloid Chem., 54, 1148, 1950.
12. W. H. Rees, J. Text. Inst., 39, T351, 1948.
13. G. Guthrie, J. Text. Inst., 40, T489, 1949.

14. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Докл. АН СССР, **109**, 6, 1956.
  15. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., **18**, 44, 1956.
  16. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, Докл. АН СССР, **135**, 357, 1960.
  17. B. Bingham, Makromolek. Chem., **77**, 139, 1964.
- 

## STUDY OF MOLECULAR AND SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF CELLULOSE FIBERS

*E. Z. Fainberg, N. V. Mikhailov*

### Summary

It was considered the application of thermochemical methods of the heat of wetting and dissolving with the end to study supermolecular structure of cellulose fibres. It was proposed that heat of wetting was characteristic to the energy of interstructure pastisization and «pure» heat of dissolving to the energy of disorgening of supermolecular structures.