

УДК 661.728.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ
СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ОБРАБОТАННОЙ НЕКОТОРЫМИ
АКТИВИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ *)**

*К. Х. Разиков, Э. Д. Тягай, П. П. Ларин,
Х. У. Усманов*

Известно, что природная целлюлоза, благодаря своей специфической надмолекулярной структуре, является неактивным полимером. Поэтому, с целью получения многочисленных производных целлюлозы, ее предварительно активируют. Активация целлюлозы обычно заключается в разрыхлении ее микроструктуры в результате той или иной обработки.

Одним из путей повышения химической активности целлюлозных препаратов является инклюдация, состоящая из набухания целлюлозы и закрепления этого состояния обработкой некоторыми органическими веществами [1]. Часто для активации используют различные амины [2—5]. Известна для целлюлозы и такая предварительная обработка, как набухание в смеси глицерина с водой, которая способствует разрыхлению микроструктуры целлюлозы, а следовательно, и повышению ее реакционной способности.

В литературе почти отсутствуют работы, посвященные непосредственному наблюдению надмолекулярной структуры активированных целлюлоз. Наличие же таких данных позволило бы глубже понять причины повышения активности целлюлозы после различных обработок, а это, в свою очередь, способствовало бы целенаправленному использованию тех или иных путей активации.

Целью нашей работы было изучение характера изменений микроструктуры хлопковой целлюлозы, обработанной некоторыми активирующими реагентами, при помощи электронномикроскопических методов и ИК-спектрографии.

Экспериментальная часть

Активацию целлюлозы проводили, используя метод инклюдации. В качестве объекта исследования было взято зрелое хлопковое волокно.

Хлопковая целлюлоза была предварительно обработана 18%-ным водным раствором едкого патра в течение 2 час. при 0° и промыта водой до нейтральной реакции. После этого образец обрабатывали этиловым спиртом в течение 2 час., а затем инклюдирующими веществом. В качестве инклюдирующими веществ были использованы изоамиловый и гентиловый спирты.

Кроме того, хлопковую целлюлозу обрабатывали в течение часа при кипячении смесью глицерин — вода (1 : 1) и затем сушили на воздухе.

Для сравнительной оценки реакционной активности на препаратах необработанной хлопковой целлюлозы и целлюлоз, обработанных вышеуказанными способами, проводили реакций цианетилирования и привитой сополимеризации с акрилонитрилом (АН). Прививку АН к целлюлозным препаратам осуществляли из паровой фазы

*) 2-е сообщение из серии «Влияние различных обработок на микроструктуру целлюлозных волокон».

под действием γ -лучей Co^{60} при дозе облучения 1 млн r и мощности облучения 70 $r/\text{сек}$. Если учесть, что процессы цианетилирования и радиационно-привитой сополимеризации с АН проводили для всех препаратов целлюлозы в одинаковых и тех же условиях, то можно предполагать, что на основании выхода цианетилированных и привитых целлюлоз можно было судить об активности исследуемых препаратов целлюлозы (см. таблицу).

Препараты целлюлозы, полученные в результате обработок активирующими реагентами, исследовали электронномикроскопическими и ИК-спектроскопическими методами.

Выход производных хлопковых целлюлоз после обработок

Образец, №	Образцы	Выход производных	
		$N, \%$ *	привес, % **
1	Исходная	2,8	1,6
2	Обработанная щелочью и инклюдированная изоамиловым спиртом	7,5	7,0
3	То же, инклюдированная гептиловым спиртом	7,8	8,7
4	Обработанная смесью глицерин — вода	3,2	3,4

* N — содержание азота в цианетилированных препаратах.

**) Привес привитого сополимера по отношению к исходной целлюлозе.

При электронномикроскопических исследованиях были использованы различные методы препаратирования: метод ультратонких срезов, механическое и ультразвуковое диспергирование, а также метод гетерогенного гидролиза с 2,5 н. серной кислотой [6]. Электронномикроскопические наблюдения препаратов проводили на приборе типа «Tesla» при прямом электроннооптическом увеличении порядка 10 000. Для контрастирования микроструктуры препаратов использовали оттенение хромом.

ИК-спектры поглощения образцов целлюлозы были сняты при помощи спектрофотометра UR-40. С этой целью из них были приготовлены препараты по методу прессования с бромистым калием.

Результаты исследований и их обсуждение

На основании полученных данных о микроструктуре целлюлозы до и после обработки, прежде всего нужно отметить, что наиболее значительное изменение структуры, главным образом, наблюдается при обработке целлюлозы раствором щелочи. При дальнейшей обработке инклюдирующими веществами (изоамиловым и гептиловым спиртами) эти изменения лишь несколько углубляются. Причем, эффект влияния инклюдирующих реагентов на микроструктуру образца приблизительно одинаковый. Об этом свидетельствуют также результаты исследований ИК-спектров обработанной целлюлозы. Поэтому в настоящем сообщении мы ограничимся представлением электронномикроскопических данных о микроструктуре только образца целлюлозы, инклюдированного изоамиловым спиртом.

На рис. 1, а, б, в представлены электронные микрофотографии, соответственно, ультратонкого поперечного среза, механически диспергированного и гидролизованного, с последующим ультразвуковым воздействием на них, препаратов целлюлозы, после обработки щелочью и инклюдации изоамиловым спиртом. Эти данные резко отличаются от данных для исходной (необработанной) целлюлозы. Результаты прямых электронномикроскопических наблюдений надмолекулярной структуры исходной целлюлозы опубликованы нами ранее [6, 7].

Известно [1], что при обработке целлюлозы щелочью происходит разрыв водородных связей между целлюлозными цепями, а последующий

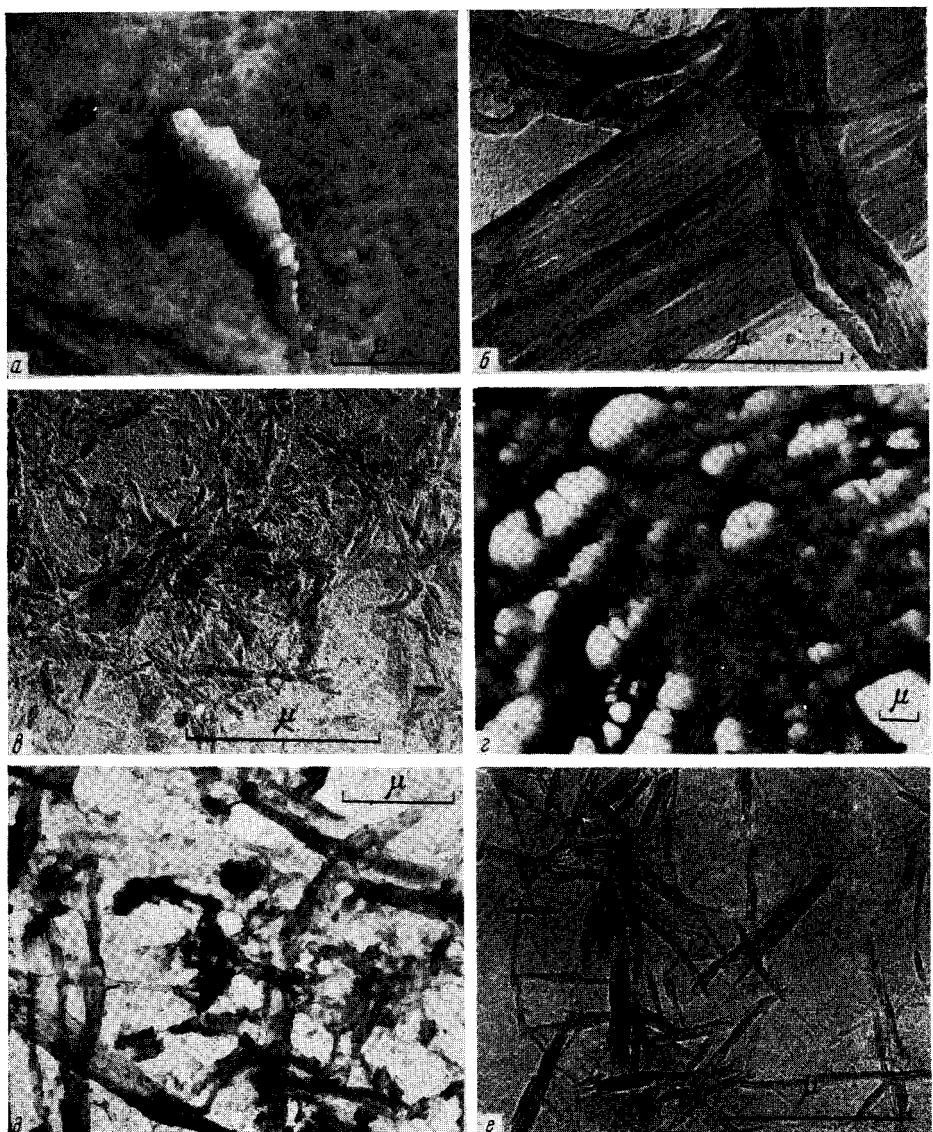


Рис. 1. Электронные микрофотографии различных целлюлозных препаратов:
а — часть поперечного среза после обработки щелочью и инклюзиями изоамиловым спиртом;
б — фрагмент фибриллярной структуры при той же обработке (диспергированный препарат);
в — гидролизованный препарат при той же обработке; г — часть поперечного среза после обра-
ботки смесью глицерина — вода; д — фрагмент фибриллярной структуры при той же обработке
(диспергированный препарат); е — гидролизованный препарат при той же обработке

процесс инклюдации такого образца будет препятствовать взаимонасаждению свободных гидроксильных групп соседних целлюлозных цепей. Так можно представить разрыхление микроструктуры, на что указывают также ИК-спектры (рис. 2, а, б, в, г, д). При сравнении ИК-спектров обработанных и необработанной целлюлоз наблюдается изменение полос поглощения гидроксильных групп, включенных в водородную связь макромолекул целлюлозы. Интенсивность поглощения резко снижается, причем установлено, что с уменьшением полосы поглощения 1430 см^{-1} , характеризующей высокоупорядоченные участки целлюлозных цепей поглощение при 900 см^{-1} , характеризующее рыхлую упаковку цепей, увеличивается. Эти изменения наиболее четко проявляются у инклюдированных образцов целлюлозы (рис. 2, в, г). Следовательно, обработка целлюлозы щелочью и инклюдирующими веществами разрушает участки целлюлозы, где цепные макромолекулы расположены наиболее упорядоченно (микрофибриллы). Это подтверждается результатами прямых электронномикроскопических наблюдений надмолекулярной структуры исследуемых препаратов. Установлено, что микрофибриллы целлюлозы, после обработки щелочью и инклюдирования изоамиловым, а также гептиловым спиртами, значительно набухают (рис. 1, а, б, в). Для инклюдированной целлюлозы ширина элементарных микрофибрил имеет порядок 150 \AA , в то время как для исходной целлюлозы — 100 \AA [6]. Набухшие микрофибриллы или их отрезки можно легко заметить при сравнении электронных микрофотографий исходной [6] и обработанной целлюлоз. В отличие от необработанной, на поперечных срезах обработанной целлюлозы наблюдается эффект набухания, что выражается отсутствием слоистого характера структуры поперечного среза и увеличением поперечных сечений фибрillлярных агрегатов.

Итак, повышение активности хлопковой целлюлозы при ее обработке раствором щелочи с последующей обработкой инклюдирующими веществом связано, по-видимому, с набуханием микрофибрилл, что значительно способствует проникновению реагентов в межцепные пространства целлюлозы, т. е. делает их более доступными для той или иной реакции (цианетилирование, привитая сополимеризация и др.).

Как данными ИК-спектров, так и электронномикроскопическими наблюдениями установлено, что при обработке целлюлозы смесью глицерина с водой наблюдается совершенно отличный от предыдущего эффект раз-

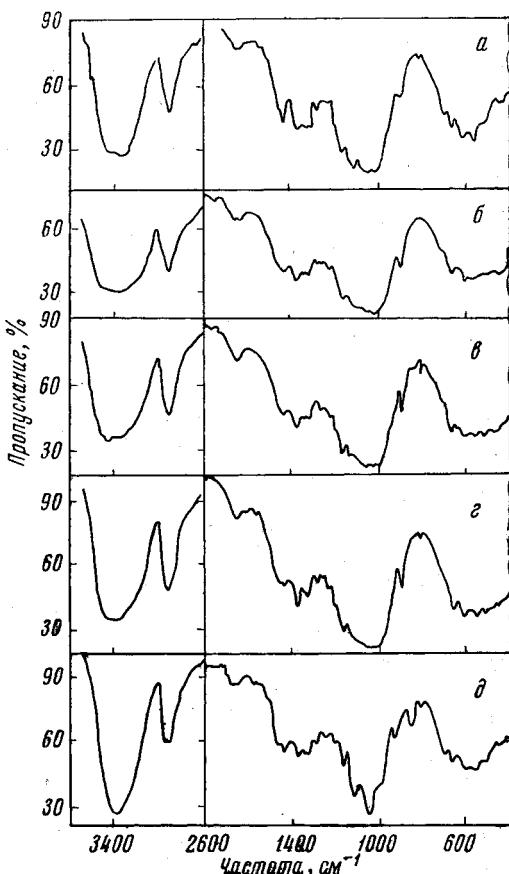


Рис. 2. ИК-спектры поглощения различных препаратов хлопковой целлюлозы:

а — исходная; б — после обработки щелочью; в — то же, с последующей инклюдацией изоамиловым спиртом; г — то же, с последующей инклюдацией гептиловым спиртом; д — после обработки смесью глицерин — вода (1 : 1)

рыхления микроструктуры. Микрофибриллы целлюлозы, обработанной смесью глицерина и воды, имеют те же формы и размеры, что и у исходной целлюлозы. Однако значительные изменения происходят в упаковке микрофибрилл (межфибриллярное набухание). Полученные ИК-спектры в этом случае свидетельствуют, что полоса поглощения гидроксильных групп, включенных в водородную связь, симметрична и имеет сходство с поглощением в этой области исходной (необработанной) целлюлозы. Изменения в интенсивности поглощения при 1430 см^{-1} незначительны, однако в области $1200-800 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются резкие изменения в ИК-спектре по сравнению с необработанной целлюлозой (рис. 2). Полоса поглощения при 1000 см^{-1} резко уменьшается по интенсивности, а поглощение при 900 см^{-1} исчезает, и появляются две новые полосы поглощения при 928 и 860 см^{-1} .

Интерпретация этих полос поглощений требует дальнейших исследований. Однако на основе полученных ИК-спектров целлюлозы, обработанной смесью глицерина — воды, можно заключить, что в это случае разрушение высокоупорядоченных участков образца (микрофибрилл) не происходит, а изменяются рыхлые области целлюлозы, вследствие ослабления межмолекулярных водородных связей. Это подтверждается результатами электронномикроскопических исследований.

На электронных микрофотографиях ультратонкого поперечного среза и диспергированных препаратов хлопковой целлюлозы, обработанных смесью глицерина и воды (рис. 1, *г*, *д*, *е*), легко заметить, что структура поперечного среза и формы отрезков микрофибрилл резко отличаются от подобных картин целлюлозы, обработанной щелочью и инклюдирующими реагентами.

Подтвержден тот факт, что при обработке целлюлозы смесью глицерина и воды имеет место разрушение рыхлых участков целлюлозы (межфибриллярные области), о чем свидетельствует раздвижение слоев, а в некоторых случаях даже субслоев волокна (рис. 1, *г*). При механическом диспергировании этого препарата наблюдались, как и ожидалось, более мелкие фрагменты фибриллярной структуры образца (рис. 1, *д*), что является доказательством эффекта межфибриллярного набухания целлюлозы.

Выводы

Электронномикроскопическими и ИК-спектроскопическими методами показано, что повышение химической активности целлюлозы при обработке щелочью с последующей инклюдацией изоамиловым и гентиловым спиртами, а также при обработке смесью глицерина с водой, связано с разрыхлением ее микроструктуры. Установлено два вида разрыхления: внутрифибриллярное (обработка щелочью и инклюдация) и межфибриллярное (обработка смесью глицерин — вода).

Институт химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
2 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Юльчебаева, Диссертация, 1966.
2. Н. И. Кленкова, Сб. Химия и технология производных целлюлозы, Владимир, Верхне-Волжское кн. изд-во, 1964, стр. 151.
3. Н. И. Кленкова, О. М. Кулакова, Н. А. Матвеева, Л. А. Волкова, Ж. прикл. химии, 38, 919, 1965.
4. Н. И. Кленкова, О. М. Кулакова, Н. А. Матвеева, Л. А. Волкова, Н. Д. Цимара, Ж. прикл. химии, 38, 1077, 1965.
5. Н. И. Кленкова, Н. А. Матвеева, О. М. Кулакова, Ж. прикл. химии, 38, 1360, 1965.

6. К. Х. РАЗИКОВ, Х. У. УСМАНОВ, У. А. АЗИЗОВ, Высокомолек. соед., 6, 1959,
1964.
 7. K. Kh. Razikov, Kh. U. Usmanov, U. A. Azizov, Proc. III. Europ. Confer.
Electron. Microsc., Prague, A, 1964, p. 411.
-

CHANGE OF CELLULOSE SUPERMOLECULAR STRUCTURE AFTER TREATMENT WITH ACTIVATING REAGENTS

K. Kh. Razikov, E. D. Tyagai, P. P. Larin, Kh. U. Usmanov

Summary

By means of electron microscopy and IR-spectroscopy it has been shown that treatment of cotton cellulose with alkali with following inclusion of isoamyl alcohol and mixture of glycerol with water results in loosening of its supermolecular structure. There are found two types of loosening intrafibrillar (alkali treatment) and interfibrillar (aqueous glycerol treatment). The enhanced chemical activity of the treated cellulose samples is related to loosening of their structure.