ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) IX 1967 № 7

УДК 661.728:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН С РАСТВОРАМИ ОСНОВАНИЙ

Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, С. П. Шапков

Исследование теплот взаимодействия целлюлозы с водой и водными растворами электролитов является одним из методов изучения структурных особенностей этого полимера. В большинстве работ изучались теплоты взаимодействия целлюлозных материалов с водой. При этом разрушалась структура волокна лишь частично, поскольку, как установлено рядом методов, для целлюлозы характерно наличие участков малодоступных или вообще недоступных для проникновения воды. Естественно поэтому, что эти данные не могли дать достаточно полного представления о структуре материала и о тех энергиях взаимодействия между макромолекулами целлюлозы, которые обусловливают ее структурные особенности.

Задачи этой работы — исследование тепловых эффектов взаимодействия целлюлозы с водными растворами органических оснований, вызывающими полный переход целлюлозы в растворенное состояние. При этом естественно ожидать полного разрушения межмолекулярных связей в целлюлозном материале и, следовательно, полной доступности гидроксильных групп целлюлозы для взаимодействия с водой. Побочные процессы образования аддитивных соединений целлюлозы с основанием не должны здесь играть существенной роли. Это, в частности, было показано в работе [1], в которой было найдено, что теплоты «мерсеризации» равны всего 0,23 *кал/г*, т. е. количественно несопоставимы с теплотами гидратации целлюлозы.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили различные образцы гидратцеллюлозных волокон, полученные по принципиально различным методам формования и соответственно этому отличающиеся между собой по физико-

Таблица 1

Интегральные теплоты смачивания и растворения

Волокно	Интегральная теплота *кал/г*	
	растворения	смачивания водой
Невытянутое	40,1	24,9
Высокопрочное кордное	36,7	22,8
Шатильон		
Высокопрочное кордное, полученное по процессу ВНИИВ	36,6	22,9
Высокомодульное	31,3	16,9
Высокомодульное, типа фортизан	29,7	19,2
Рами	28,0	11,6

механическим и структурным характеристикам. В частности, были исследованы неориентированное вискозное волокно, упрочненное вискозное кордное волокно фирмы Шатильон, упрочненное вискозное кордное волокно, полученное на опытной установке ВНИИВ, высокомодульное гидратцеллюлозное волокно и волокно типа фортизан. Для сравнения были проведены эксперименты с природным целлюлозным волокном рами. В качестве водного раствора органического основания использовался 35%-ный раствор гидроокиси триэтилбензиламмония.

Теплоты взаимодействия определяли на адиабатическом калориметре, описанном в работе [2]. Температура опытов во всех случаях равнялась 21,5°.

В табл. 1 приведены полученные результаты как среднее нескольких определений.

Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, растворение целлюлозы связано с полным разрушением межмолекулярных связей. Одновременно происходит гидратация групп ОН. Исходя из наличия недоступных при смачивании водой участков, следует предположить, что они характеризуются такой степенью упорядочения макромолекул целлюлозы, при которой для их разрушения необходим одновременный отрыв участков макромолекул достаточно большой протяженности. Вероятность такого отрыва оказывается столь малой, что этот процесс практически не протекает. В тех участках целлюлозного материала, где упорядоченное расположение макромолекул менее регулярно, такой разрыв связей между активными группами протекает не одновременно, а последовательно, благодаря чему разрушение межмолекулярных связей может происходить даже при смачивании водой. Во всех случаях принимается, что взаимодействие осуществляется за счет водородных связей, что вполне возможно для целлюлозы.

В соответствии с этим представлением общее уравнение теплоты растворения ($Q_р$) можно записать следующим образом:

$$Q_р = Q_г - Q_к' a - Q_к''(1 - a)m, \qquad (1)$$

где $Q_г$ — теплота гидратации; $Q_к'$ — энергия водородной связи в высокоупорядоченных областях; a — доля упорядоченных областей, недоступных для проникновения воды; m — доля реализованных водородных связей в неупорядоченных областях от общего числа связей; $Q_к''$ — энергия водородной связи в неупорядоченных областях.

Аналогично выражение для теплоты смачивания $Q_{см}$ имеет вид:

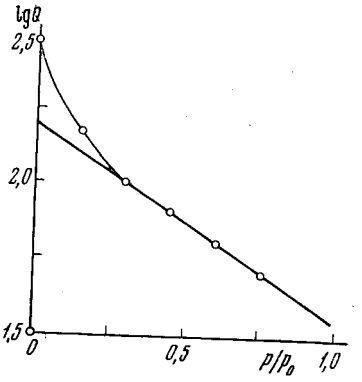
$$Q_{см} = Q_г(1 - a) - Q_к''(1 - a)m. \qquad (2)$$

Отсюда

$$Q_р - Q_{см} = \Delta Q = Q_г a - Q_к a = (Q_г - Q_к)a. \qquad (3)$$

Представляло интерес оценить величины, входящие в уравнения (1) и (2), с целью сопоставления полученных результатов с экспериментальными. Для оценки величины $Q_г$ нельзя непосредственно воспользоваться значениями дифференциальных теплот поглощения первых порций воды, как это обычно принимается в ряде работ [3, 4]. Объясняется это тем, что гидроксильные группы целлюлозы энергетически не равноценны. Справедливо предположить, что при взаимодействии молекул воды со вторичными гидроксильными группами (при втором и третьем углеродных атомах глюкозидного остатка) должно в большей степени наблюдаться экранирующее влияние атомных группировок, чем это имеет место для первичной гидроксильной группы (у шестого углеродного атома). Для оценки истинных дифференциальных теплот гидратации можно воспользоваться графическим анализом зависимости дифференциальных теплот q от относительной упругости паров воды (рисунок). Действительно из ана-

лиза зависимости $\ln q$ от p/p_0 (рисунок) отчетливо видно резкое убывание q от величины p/p_0 в начальной области кривой. Очевидно, эта начальная область преимущественно отвечает гидратации первичного гидроксила. Последующий участок кривой $\ln q - p/p_0$ отвечает линейной зависимости. Благодаря этому создается возможность достаточно точно экстраполировать значения $\ln q$ на нулевую влажность и тем самым определить энергию взаимодействия воды с первичными и вторичными гидроксильными группами, принимая, что более высокому значению $\ln q_0$ отвечает теплота гидратации первичного гидроксила. Основанием для построения графика в координатах $\ln q - p/p_0$ служило то обстоятельство, что в отличие от зависимости $q = f(c)$ (где c — содержание влаги в образце целлюлозы) в данном случае значения q для самых разнообразных целлюлозных препаратов одинаковы, как это следует из обстоятельной работы Гутри [4]. Вследствие этого при построении рисунка оказалось возможным для дифференциальных теплот гидратации взять средние величины, полученные для 12 образцов. Среднеквадратичное отклонение во всех случаях не превышалс 7—8% от исходных величин, что не выходит за пределы ошибки экспериментального определения дифференциальной теплоты смачивания. Таким образом, приняв значение q для первичного гидроксила равным 294 *кал/г*·H_2O и для вторичных гидроксилов 162 *кал/г*·H_2O, а также считая, что при растворении происходит гидратация всех групп ОН целлюлозы (0,33 *г* H_2O/*г*), получаем среднее значение теплоты гидратации 1 *г* целлюлозы, равное: $(294 \cdot 1 + 162 \cdot 2) \cdot 0{,}33/3 = 68{,}2$ *кал/г*.



Зависимость логарифма дифференциальных теплот смачивания q от относительной упругости паров воды p/p_0

В уравнения (1) и (2) входят величины $Q_к'$ и $Q_к''$. Для их оценки мы воспользовались данными Марка и сотрудников [5] по расчету энергии когезии макромолекул целлюлозы. Эта величина составляет 6,2 *ккал/моль* или 38,2 *кал/г* целлюлозы. Для проведения ориентировочных расчетов вполне обоснованно допустить, что энергии водородных связей в высокоупорядоченных (недоступных для проникновения воды) областях и в менее упорядоченных (доступных для воды) областях одинаковы. Как следует из уравнений (1) и (2), менее упорядоченная область должна отличаться от высокоупорядоченной лишь количеством реализованных водородных связей и вероятностью их одновременного разрушения для больших участков цепей.

Для оценки величины a были рассмотрены многочисленные литературные данные определения этой величины различными методами. Для различных гидратцеллюлозных волокон эта величина колеблется в относительно узких пределах и не показывает отчетливо выраженной зависимости от метода получения волокна. Это положение хорошо иллюстрируется данными Мортона с сотрудниками [6], позволяющими для ориентировочных расчетов принять для a среднюю величину, равную $0{,}43 \pm 0{,}06$.

Подставляя величины $Q_г$, $Q_к$ и a в уравнения (1) и (2), получаем:

$$Q_р = 51{,}0 - 21{,}0\,m, \quad (4)$$
$$Q_{см} = 37{,}5 - 21{,}0\,m. \quad (5)$$

Из сопоставления уравнений (3) и (4) следует, что разница между величинами теплот растворения и смачивания постоянна (13,5 *кал/г*) и не зависит от вида гидратцеллюлозного волокна.

Таблица 2

Характеристика целлюлозы волокон по данным термохимических определений

Волокно	Теплота, *кал/г*		ΔQ	Расчетные значения			
	растворения	смачивания		ΔQ	теплота смачивания	m	a
Невытянутое	40,1	24,9	15,2	13,5	26,6	0,53	0,51
Высокопрочное кордное Шатильон	36,7	22,8	13,9	13,5	23,2	0,69	0,46
Высокопрочное кордное, полученное по процессу ВНИИВ	36,6	22,9	13,7	13,5	23,2	0,69	0,46
Высокомодульное	31,3	16,9	14,4	13,5	17,8	0,93	0,48
Высокомодульное, типа Фортизан	29,7	14,2	15,5	13,5	16,2	1,01	0,52
Рами	28,0	11,6	16,4	13,5	14,5	1,08	0,55

Уравнение (3) позволяет произвести обратный расчет и определить величину a по экспериментальному значению ΔQ. Кроме того, по экспериментальным значениям теплоты растворения можно определить теплоту смачивания, или наоборот.

В табл. 2 приведены экспериментальные значения теплот растворения и смачивания и величины ΔQ, а также рассчитанные величины ΔQ, $Q_{см}$ и a.

Как видно из табл. 2, между экспериментальными и расчетными значениями наблюдается удовлетворительное совпадение, что, по-видимому, подтверждает правомерность основных предпосылок при составлении уравнений (1) и (2).

Приведенные выше данные позволяют ответить на вопрос о том, какие величины могут характеризовать структурные различия между отдельными гидратцеллюлозными волокнами. Величина a не может быть таким показателем. В этом отношении значительно больший интерес, по-видимому, представляет величина m, характеризующая степень реализации водородных связей в менее упорядоченных участках. Для высокоориентированных волокон, где благодаря параллельному расположению макромолекул и надмолекулярных образований создаются наиболее благоприятные возможности для реализации водородных связей, величина m должна приближаться к единице. В совершенно изотропных волокнах m должна принимать минимальные значения, которые определяются количеством контактов для беспорядочно расположенных макромолекул. По-видимому, m может быть рассчитана статистическими методами с учетом геометрии расположения гидроксильных групп в макромолекулах целлюлозы. Очевидно, что по мере увеличения степени ориентации величина m должна возрастать.

Расчет m возможен как по уравнению (3), так и по уравнению (4). Однако следует отдать предпочтение расчету по теплотам растворения, так как в этом случае происходит более быстрое разрушение всех межмолекулярных связей, в то время как набухание связано с более медленным проникновением воды внутрь волокна. Соответственно в этом случае на определении теплот взаимодействия в большей степени накладываются экспериментальные ошибки. По-видимому, значения теплот смачивания всегда являются несколько заниженными.

Манн и Марринан [7] в опытах по определению доступности методом дейтерообмена вынуждены были делить области целлюлозы на доступные, недоступные и малодоступные для проникновения воды. Малодоступная небольшая доля всего целлюлозного материала в принципе также относится к доступной, но процессы дейтерообмена протекают в ней медлен-

но. Этому не противоречит и тот факт, что во всех случаях расчетные значения теплоты смачивания могут несколько превышать экспериментальные значения, и, соответственно, средние экспериментальные значения ΔQ — превышать полученные расчетным путем величины ΔQ. Ввиду этого для нахождения величины m было использовано уравнение (4). Полученные величины m приведены в табл. 2, из которой видно, что для высокоориентированных образцов гидратцеллюлозного волокна величина m действительно приближается в единице. В этом смысле m может быть использована в качестве характеристики волокна. По-видимому, m пропорциональна упорядоченности молекулярных цепей в областях, доступных для проникновения воды. Представление об определяющем влиянии упорядоченности молекулярных цепей в областях, доступных для проникновения воды, на свойства гидратцеллюлозных волокон, согласуется с современными представлениями о структуре и свойствах волокон. В связи с этим представляет интерес сопоставление вычисленных величин m с прочностными показателями волокон.

Таблица 3

Сопоставление величин m с прочностными характеристиками волокон

Волокно	m	Разрывная прочность, *км*	Удельная прочность, *кГ/мм²*
Невытянутое	0,53	17,3	26,3
Высокопрочное кордное Шатильон	0,69	41,2	63
Высокопрочное кордное, полученное по процессу ВНИИВ	0,69	38,3	57
Высокомодульное	0,93	60	90
То же, типа Фортизан	1,01	63	95

Величины a и m, рассчитанные для рами по уравнениям (3) и (4), несколько отличаются от a и m для гидратцеллюлозных волокон. По-видимому, в этом случае необходимо полагать в согласии с экспериментальными данными других авторов, что количество упорядоченных участков для природных волокон выше, чем для регенерированных целлюлозных волокон.

Такой вывод вполне естественен, если учесть, что условия структурообразования в условиях природного синтеза целлюлозы отличаются от условий образования структур при регенерации целлюлозы из растворов.

Выводы

1. Для различных целлюлозных волокон измерены теплоты смачивания в воде и теплоты растворения в водном растворе органического основания.

2. Проведена количественная оценка параметров уравнения интегральной теплоты растворения целлюлозных волокон в водных растворах органического основания.

3. Соответствие между экспериментальными и расчетными значениями подтверждает правомерность основных предпосылок при составлении уравнений интегральных теплот растворения и смачивания.

4. Высказано предположение, что структурные различия целлюлозных волокон в основном определяются упорядоченностью молекулярных цепей в областях, доступных для проникновения воды, т. е. величиной m. Изменения в значениях m коррелируются с прочностными свойствами различных волокон.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
15 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Morrison, W. Campbell, O. Maass, Canad. J. Res., 18B, 168, 1940; Okamura, Naturwissenschaften, 21, 328, 1933.
2. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 18, 315, 1956.
3. W. Reess, J. Text. Inst., 39, T351, 1948.
4. J. Guthrie, J. Text. Inst., 40, T489, 1949.
5. H. Mark, Цит. по Бильмейеру, Введение в химию и технологию полимеров, Изд. иностр. лит., 1961, стр. 27.
6. W. Morton, J. Hearle, Physical Properties of Textile fibers (монография) Manchester, The Textile Institute, Butterworths, 1962, p. 179.
7. J. J. Mann, H. J. Marinann, Trans. Faraday Soc., 52, 481, 1956.

HEATS OF CELLULOSE INTERACTION WITH BASIC SOLUTIONS

E. Z. Fainberg, N. V. Mikhailov, S. P. Papkov

Summary

The quantities in equation for integral heats of dissolving and moistering have been quantitatively estimated. The resonable coinsidence of the experimental and theoretical values corraborates the validity of the equations. The structure differences of cellulose fibers have been proposed to be related to the order of the molecular chains in the regions accessible to water.