

**ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦИАНЭТИЛИРОВАННОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

K. X. Разиков, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов

Установлено [1—4], что цианэтилированная целлюлоза в отличие от исходной обладает повышенной устойчивостью к действию температуры, света, микроорганизмов, минеральных и органических кислот, кроме того, она лучше окрашивается и имеет отличные диэлектрические свойства. Эти ценные качества определяются изменениями в молекулярной и надмолекулярной структурах волокна в процессе его цианэтилирования. В связи с этим исследование структурных особенностей цианэтилированных волокон целлюлозы представляет определенный интерес.

Эта работа посвящена электронномикроскопическому исследованию надмолекулярной структуры цианэтилированного хлопкового волокна различной степени замещения и изучению воздействия некоторых химических реагентов на их структуру.

Исследованные нами волокна и их физико-химические характеристики указаны в таблице.

Свойства цианэтилированных волокон хлопка, более полно были описаны ранее [5].

Для электронномикроскопических исследований были приготовлены различные препараты путем использования методов механического и химического диспергирования, а также ультратонких срезов.

Результаты электронномикроскопических наблюдений показали, что цианэтилированные волокна хлопка ($\gamma_1^* = 25$) легко гидролизуются 2,5н.

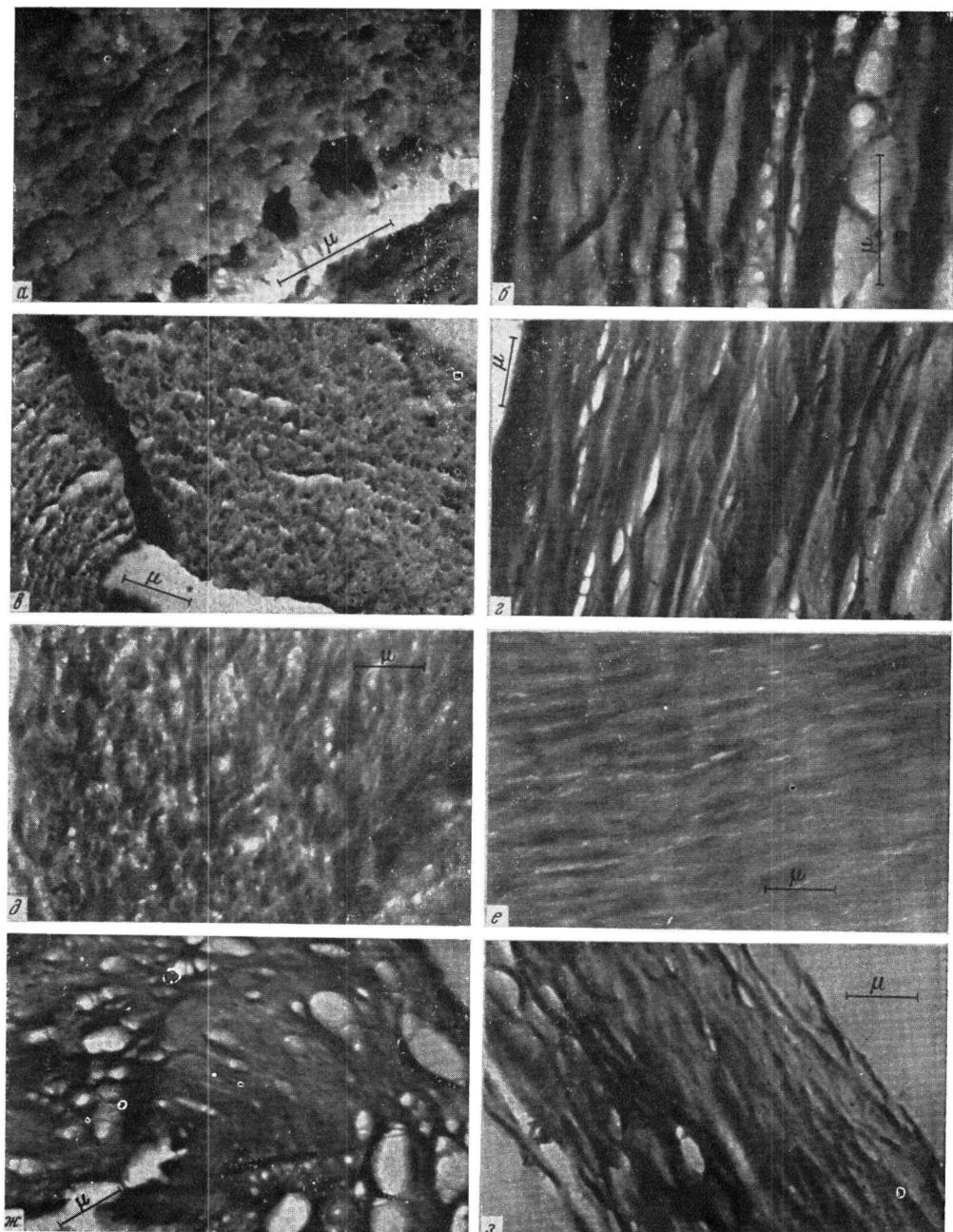
Некоторые физико-химические свойства цианэтилированных волокон хлопка

Образцы волокна	Содержание азота, %	Удельная вязкость	Сорбция паров воды при относительной влажности 50%, %	Теплота смачивания, ккал/г
Исходное хлопковое	—	1,18	5,05	9,40
Цианэтилированное, $\gamma_1 = 25,0$	1,95	0,85	5,22	10,15
То же, $\gamma_2 = 71,3$	5,05	0,61	3,70	4,45
» » $\gamma_3 = 175,0$	9,62	0,43	2,65	2,00

серной кислотой, образуя анизодиаметрические частицы — отрезки микрофибрилл [6]. Это свидетельствует о том, что частично цианэтилированное хлопковое волокно ($\gamma_1 = 25$) мало отличается от исходного хлопкового волокна по отношению к действию кислоты. Однако было установлено, что отрезки микрофибрилл указанных цианэтилированных волокон гораздо крупнее, чем у исходного волокна; если для исходных хлопковых волокон наблюдали отрезки микрофибрилл шириной 100 Å, то для цианэтилированных волокон ($\gamma_1 = 25$) эта величина составляла более 150 Å.

Увеличение ширины микрофибрилл волокон хлопка при их цианэтилировании свидетельствует о возможности протекания процесса цианэтилирования и в плотно упакованных макромолекулах, образующих упорядоченные агрегаты, микрофибриллы.

* γ — степень замещения, т. е. количество цианэтильных групп на 100 глюкозидных остатков.



Электронные микрофотографии поперечных (*a*, *c*, *d*, *ж*) и продольных (*b*, *e*, *f*, *з*) цианэтилированных волокон хлопка

Волокна со степенью замещения: *a*, *б* — 25; *в*, *г* — 71,3; *д*, *е* — 175; *ж*, *з* — 71,3, обработанного 5%-ным раствором ЧАО

Тщательными наблюдениями было установлено, что в условиях эксперимента цианэтилированные волокна хлопка с $\gamma_2 = 71,3$ и $\gamma_3 = 17,5$ не подвергаются гидролизу. Этим подтверждается тот факт, что с увеличением степени замещения гидроксильных групп в целлюлозе на цианэтильные повышается устойчивость волокна к действию кислоты, причем замечено, что такая устойчивость проявляется уже в образце с $\gamma_2 = 71,3$.

Исследования препаратов, полученных диспергированием волокон путем механических и ультразвуковых воздействий показали отсутствие фибрillationи в образцах цианэтилированных волокон с $\gamma_2 = 71,3$ и $\gamma_3 = 175$. При диспергировании указанных образцов можно заметить плотные фрагменты волокна вместо четко выраженных фибрillлярных структур, характерных для исходных хлопковых волокон [6]. Для цианэтилированных волокон с низкой степенью замещения ($\gamma_1 = 25$) было установлено наличие фибрillationи, но гораздо в меньшей степени, чем для исходного волокна хлопка.

Ухудшение фибрillationи волокна при цианэтилировании и даже полное ее отсутствие для образцов с высокой степенью замещения, подтверждают гидрофобность этих препаратов целлюлозы (см. таблицу). Как было показано нами ранее [7], гидрофобные целлюлозные волокна, например, модифицированные волокна хлопка, фибрillationи не подвергаются.

Далее с помощью электронного микроскопа были изучены поперечные и продольные ультратонкие срезы исследуемых цианэтилированных волокон хлопка. На рисунке, *a — e* (см. вклейку к стр. 805) приведены электронные микрофотографии поперечных и продольных срезов цианэтилированных волокон, $\gamma_1 = 25$, $\gamma_2 = 71,3$, $\gamma_3 = 175$.

Результаты электронномикроскопических исследований свидетельствуют о резком различии в структуре срезов исходных и цианэтилированных волокон хлопка; причем чем больше степень замещения, тем резче проявляется это различие.

Интересно отметить, что для цианэтилированных волокон наиболее четко начинает проявляться их морфологическое строение, а именно, колыча роста на поперечных срезах и фибрillлярность на продольных. Рассмотрим образцы цианэтилированных волокон со степенью замещения $\gamma_2 = 71,3$ (рисунки, *b, g*).

Из представленных электронных микрофотографий легко судить о характере упаковки фибрillлярных образований, о неоднородности микроструктуры волокна, т. е. наличии оптически пустых участков наряду с областями плотной фибрillлярной упаковки. Обнаружено уменьшение неоднородности микроструктуры с увеличением степени замещения, что особенно заметно на электронных микрофотографиях продольных срезов (рисунки, *b, g, e*). На срезах волокон ($\gamma_3 = 175$) бывшие пустоты почти отсутствуют.

Сравнение электронномикроскопических фотографий ультратонких срезов исходных [8] и цианэтилированных волокон хлопка дает основание сделать следующие выводы. Частичное цианэтилирование ($\gamma_1 = 25$) хлопка сопровождается некоторым разрыхлением микроструктуры волокна, чем и объясняется наблюдалось увеличение сорбции паров воды и теплоты смачивания таких образцов (таблица). Можно полагать, что в начальной стадии цианэтилирования происходит разрыхление и на молекулярном уровне (т. е. внутри микрофибрill), что выражается в движении целлюлозных цепей за счет разрыва водородных связей. С увеличением же степени цианэтилирования пустые пространства между цепями будут все больше и больше заполняться цианэтильными группами и можно ожидать увеличения межмолекулярных взаимодействий, способствующих значительному упорядочению макромолекул и их агрегатов, например, микрофибрill. Наличие на продольных срезах упорядоченных микрофибрillлярных структур (рис. 1, *e*) является подтверждением указанных выше предположений. Таким образом, результаты электронномикроскопических

наблюдений надмолекулярной структуры и данные термодинамических исследований цианэтилированных волокон хлопка (см. таблицу) находятся в хорошем соответствии.

Далее нами было изучено поведение надмолекулярных структур исследуемых волокон по отношению к разбавленным растворам гидроокиси триэтилбензиламмония (четвертичного аммониевого основания — ЧАО), в котором надмолекулярные структуры исходного хлопкового волокна претерпевают сильное изменение. Изучение ультратонких срезов цианэтилированных волокон, которые обрабатывали 5%-ным водным раствором ЧАО* показали устойчивость их надмолекулярных структур к действию ЧАО. Устойчивость структуры волокон тем больше, чем большее степень замещения. При меньшей степени замещения ($\gamma_1 = 25$) наблюдали незначительное разупорядочение надмолекулярной структуры волокна, что вероятно, обусловлено разрушением той части волокна, где цианэтилированных групп мало или они полностью отсутствуют. При $\gamma_2 = 71,3$ была зафиксирована полная устойчивость надмолекулярных структур. На рисунке, ж, з приведены электронные микрофотографии ультратонких срезов цианэтилированных волокон (степень замещения $\gamma_2 = 71,3$), обработанных ЧАО. Сравнивая представленные электронномикроскопические картины с теми, которые обычно наблюдаются для исходных волокон, можно легко убедиться в отсутствии резких изменений в микроструктуре волокна в результате действия ЧАО. В этих условиях надмолекулярные структуры исходного волокна хлопка сильно разрушаются, т. е. распадаются до отдельных структурных элементов. Таким образом, процесс цианэтилирования целлюлозы и материалов на ее основе делает устойчивыми их надмолекулярные структуры по отношению к структурам ЧАО.

Выводы

Результатами электронномикроскопических исследований были установлены характерные особенности надмолекулярных структур цианэтилированных волокон хлопка различной степени замещения. Показано, что с увеличением степени замещения гидроксильных групп целлюлозы на цианэтильные способность последней к фибрillationи ухудшается, и растет устойчивость волокон к гидролизу и действиям растворов четвертичного аммониевого основания.

Научно-исследовательский институт
химии и технологий хлопковой
целлюлозы

Поступила в редакцию
30 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. У. Усманов, В. И. Садовникова, Г. М. Козин, Узб. химич. ж., 1958, № 2, 24.
2. Х. У. Усманов, С. Н. Колесов, В. И. Садовникова, Б. Е. Баклицкий, Докл. АН УзССР, 1963, № 3, 25.
3. В. И. Садовникова, О. П. Козьмина, Х. У. Усманов, Ж. прикл. химии, 36, 2522, 1963.
4. Н. Р. Менга, Bombay Technologist, 15, 52, 1965.
5. В. И. Садовникова, Диссертация, 1964.
6. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, У. А. Азизов, Высокомолек. соед., 6, 1959, 1964.
7. К. Х. Разиков, Х. У. Усманов, У. А. Азизов, Высокомолек. соед., 7, 1708, 1965.
8. K. Kh. Razikov, Kh. U. Usmanov, U. Azizov, Proc. III. Eupor. Confer. Electr. Micr. Prague, vol. A, 1964, p. 409.

* За время обработки цианэтилированных волокон в ЧАО бралось то время, за которое надмолекулярная структура исходного волокна распадалась на отдельные микрофибриллярные слои.