

УДК 678.544:541.6

О НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ
ВЫСОКОЗАМЕЩЕННЫХ ЦИАНЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И. Н. Ким, Т. Сайдалиев, В. И. Садовникова,
Ю. Т. Ташпулатов, Т. Г. Гафуров, Х. У. Усманов

Большое внимание исследователей к частично замещенным цианэтиловым эфирам целлюлозы обусловлено их сравнительно простым способом получения и технически важными свойствами, из которых наиболее примечательными являются высокие значения диэлектрической постоянной, а также повышенная термо-, био-, светостойкость и адгезионная способность.

Однако ограниченная растворимость и жесткие условия переработки затрудняют их практическое использование для целей получения пленок, волокон и пластических масс. Для устранения этих недостатков нами синтезирован высокозамещенный цианэтиловый эфир целлюлозы (ЦЭЦ) на основе хлопковой целлюлозы с максимальной степенью замещения $\gamma_{\text{СН}} = 296$, растворимый в доступных органических растворителях, таких, как ацетон, метиленхлорид, ацетонитрил, диметилформамид, смесь метиленхлорида со спиртами и других.

В литературе почти отсутствуют работы по исследованию структуры высокозамещенных ЦЭЦ.

Целью данной работы являются рентгенографическое и ИК-спектроскопическое исследования изменения структуры хлопковой целлюлозы при переходе от природной к высокозамещенным ЦЭЦ, а также исследование сорбционных свойств и плотности.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов для исследования были взяты цианэтиловые эфиры целлюлозы с различной степенью замещения, в том числе с $\gamma_{\text{СН}} = 296$, полученные по режиму [1], тщательно отмытые от солей, проэкстрагированные метанолом и переосажденные из ацетона.

Рентгенограммы снимали на рентгеновской установке УРС-50ИМ. Образцы готовили прессованием полимеров, предварительно измельченных и просеянных через сито, под давлением 8–10 t/cm^2 . Полученные таким образом таблетки диаметром 3 см исследовали с помощью монохроматированного излучения $\text{Cu } K_\alpha$ [2].

ИК-спектры поглощения образцов высокозамещенных ЦЭЦ были сняты на приборе UR-10 в области 3800 – 2000 cm^{-1} с призмой из фтористого лития по методике, описанной ранее [3]. Оценку интенсивности гидроксильных групп, включенных в водородную связь, проводили путем измерения планиметром площади ($S_{\text{ОН}}$, cm^2) под кривой, построенной на основании расчета оптических плотностей (D) в интервале частот 3000 – 3720 cm^{-1} . Ввиду того, что полоса поглощения 2250 cm^{-1} очень чувствительна к количественному содержанию нитрильных групп в исследованных нами образцах, интенсивность ($I_{\text{СН}}$, мм) данной полосы оценивали в мм непосредственно из ИК-спектров.

Гигроскопичность ЦЭЦ определяли на сорбционной вакуумной установке Мак-Бэна [4]. Плотность — по методике градиентной колонки в смеси параксиола и толуола при соотношении 1 : 1.

Результаты и их обсуждение

Как известно, структура целлюлозного волокна характеризуется наличием, с одной стороны, упорядоченных областей, где очень сильно проявляется межмолекулярное взаимодействие гидроксильных групп целлюлозных макромолекул, и с другой стороны, неупорядоченных областей, где межмолекулярное взаимодействие ослаблено. Имеющиеся в целлюлозе гидроксильные группы сильно полярны и химически активны, это при-

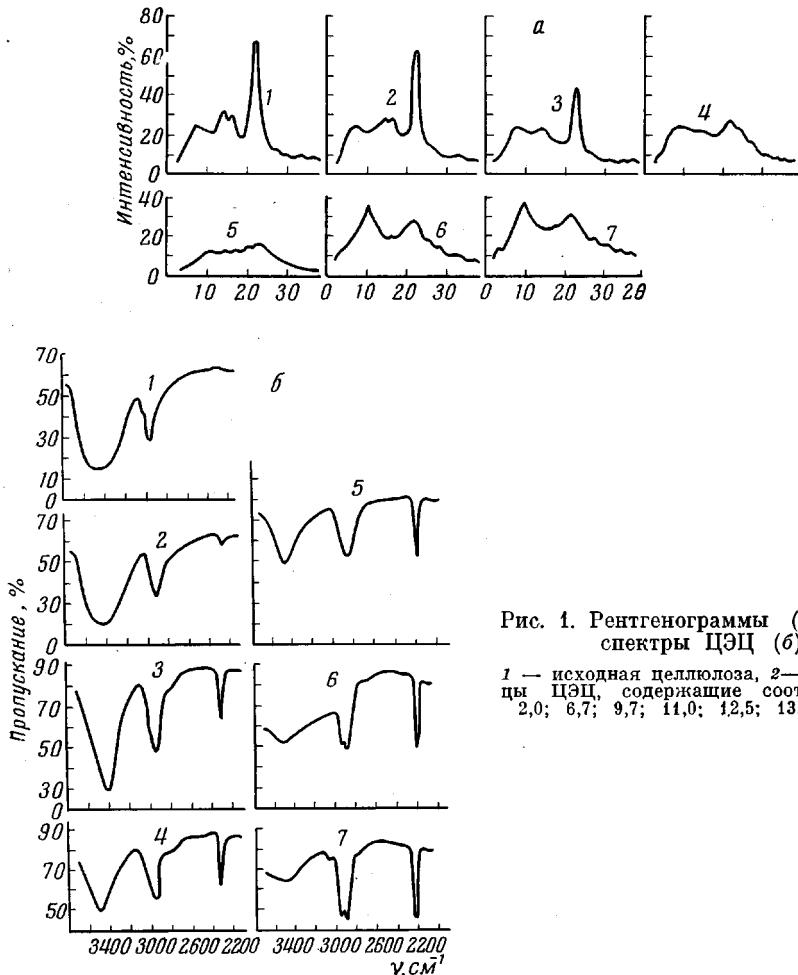


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры ЦЭЦ (б):
1 — исходная целлюлоза, 2—7 — образцы ЦЭЦ, содержащие соответственно 2,0; 6,7; 9,7; 11,0; 12,5; 13,0% азота

водит к тому, что самые различные химические или физические воздействия вызывают соответственно изменения в ее физической структуре, меняют соотношения упорядоченных и неупорядоченных областей.

С этой целью было интересно проследить, как меняется структура целлюлозы с увеличением степени замещения гидроксильных групп на цианэтильные в макромолекуле целлюлозы.

Произведенные нами ранее электронно-микроскопические исследования [5] показали резкое различие в структуре срезов исходных и цианэтилированных препаратов целлюлозы, причем, чем больше степень замещения, тем резче проявляются эти различия.

Равномерный характер распределения слоев вторичной стенки на поперечных срезах цианэтилированного волокна свидетельствует о равномерном протекании процесса цианэтилирования по всему поперечному сечению хлопкового волокна.

В связи с вышеизложенным представляют интерес данные рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований структуры ЦЭЦ.

Результаты рентгенографических исследований и изучение ИК-спектров цианэтиловых эфиров достаточно отчетливо указывают на нарастающие отличия в их тонкой структуре с увеличением степени замещения OH-групп на цианэтильные, особенно при переходе к высокозамещенным образцам, которые обладают растворимостью.

Как видно из рис. 1, при переходе от рентгенограммы исходного природного волокна (образец 1) к цианэтилированным образцам целлюлозы с различной степенью замещения (образцы 2—5) происходит постепен-

Таблица 1
Характеристика цианэтиловых эфиров целлюлозы

Образец, №	Содержание азота, %	γ_{CN}	$S_{OH}, \text{см}^2$	Пиковая интенсивность CN-группы, мк	Образец, №	Содержание азота, %	γ_{CN}	$S_{OH}, \text{см}^2$	Пиковая интенсивность CN-группы, мк
1	Контроль	0	42,5	0					
2	2,0	25,0	33,0	9,0	5	11,0	218,1	11,5	28,4
3	6,7	103,8	27,0	24,5	6	12,5	274,5	5,0	34,0
4	9,7	177,3	11,4	26,5	7	13,0	296,2	4,0	36,0

ное снижение интенсивности максимумов отражения в области углов $2\theta = 14-16^\circ$ и $2\theta = 22^\circ$. Так, например, на рентгенограмме образца 3 $\gamma_{CN} = 103,8$ ($N = 6,7\%$) максимум отражения в области $2\theta = 14-16^\circ$ сливаются в один максимум, а в образцах 4 с $\gamma_{CN} = 177,3$ ($N = 9,7\%$) максимум в области углов $2\theta = 14-16^\circ$ почти исчезает и максимум в области углов $2\theta = 22^\circ$ становится шире, интенсивность его сильно падает. Характер максимального отражения на рентгенограмме образца 5 с $\gamma_{CN} = 218,1$ ($N = 11,0\%$) совершенно отличается от исходной целлюлозы, что свидетельствует о появлении новой структуры в исследуемых образцах.

Необходимо отметить, что рентгенограммы образцов 6 и 7 имеют совершенно иной вид, т. е. появляется новый максимум в области углов отражения $2\theta = 10^\circ 30'$, а максимум в области $2\theta = 22^\circ$ становится размытым. Такой вид кривой рассеяния рентгеновских лучей, напоминающий кривую триацетата целлюлозы, говорит об образовании новой структуры в высокозамещенных образцах ЦЭЦ с $\gamma_{CN} = 274,5-296,2$ [6].

Вышеуказанные изменения характера рентгенограмм, очевидно, связаны с тем, что в процессе цианэтилирования вначале происходит раздвижение целлюлозных макромолекул в плоскостях 101 и 101, а впоследствии и в плоскостях 002, что и приводит к разрушению структуры исходной целлюлозы и появлению новой структуры, характерной для высокозамещенных ЦЭЦ.

Результаты ИК-спектроскопических исследований целлюлозы приведены на рис. 1, б. Как видно из рисунка, при переходе от природной к высокозамещенным цианэтиловым эфирам целлюлозы наблюдается постепенное снижение интенсивности поглощения OH-групп, включенных в водородную связь, уменьшение полуширины этой полосы, а также смещение максимума в сторону больших частот. Смещение максимума свидетельствует о постепенном ослаблении водородных связей с увеличением степени замещения.

Рассчитанные (S_{OH}) площади полос поглощения OH-групп (табл. 1), включенных в водородную связь, также уменьшаются, что свидетельствует об уменьшении числа гидроксильных групп. Кроме того, наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения CN-групп в области 2250 см^{-1} по мере увеличения степени замещения.

В той же таблице приведены значения интенсивностей полос поглощения CN-групп в м.м. Увеличение интенсивности полосы поглощения CN-групп, уменьшение интенсивности OH-групп и отсутствие полосы поглощения, соответствующей C=C-связи в ИК-спектре исследуемых препаратов целлюлозы, свидетельствуют об образовании ЦЭЦ за счет расхода гидроксильных групп макромолекулы целлюлозы и расхода C=C-связей акрилонитрила.

Из табл. 1 видно, что чем выше содержание азота в исследуемых образцах, тем меньше значение площади OH-групп и соответственно больше

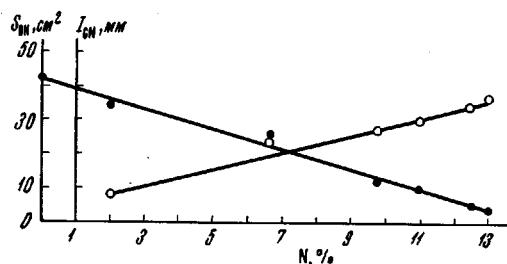


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость S_{OH} и пиковой интенсивности (I_{CN}) полосы поглощения CN-групп от содержания азота в ЦЭЦ

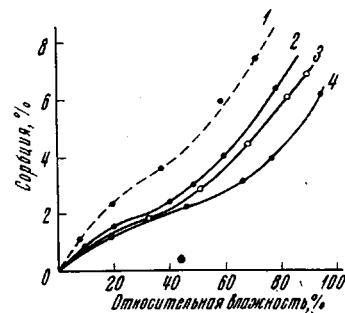


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды ЦЭЦ:

1 — контроль (исходная целлюлоза), 2—4 — образцы ЦЭЦ, содержащие соответственно 9,7; 11,1; 12,8% азота

интенсивность полосы поглощения CN-групп ЦЭЦ. Зависимость S_{OH} , см² и интенсивности (I_{CN} , м.м.) полосы поглощения CN-групп от процентного содержания азота в ЦЭЦ представлены на рис. 2 и выражаются прямыми. Следовательно, на основании таких прямых можно с достаточной точностью определить содержание азота в ЦЭЦ методом ИК-спектроскопии.

Внутреннее состояние целлюлозной структуры и структуры ее эфиров может в значительной мере характеризоваться ее гигроскопичностью и плотностью.

Известно, что присутствие сорбированной жидкости резко влияет на химические и электрические свойства целлюлозных препаратов [7].

В предыдущей работе нами изучена гигроскопичность частично замещенной цианэтилированной целлюлозы до $\gamma_{\text{CN}} = 150$, где показано, что присутствие в целлюлозе гидрофобных цианэтильных групп приводит к снижению гигроскопичности ЦЭЦ [4]. Дальнейшее изучение гигроскопичности высокозамещенной ЦЭЦ путем снятия сорбционных кривых (рис. 3) на образцах с $\gamma_{\text{CN}} = 177,3; 221,5; 287,3$, содержащих соответственно 9,7; 11,1; 12,8% азота, также подтверждает вывод о том, что с увеличением степени замещения гидроксильных групп на цианэтильные идет разрыхление структуры с разрывом водородных связей, при этом плотность снижается (табл. 2), а падение гигроскопичности объясняется

Таблица 2

Изменение плотности ЦЭЦ в зависимости от содержания азота

Образец, №	Содержание азота, %	γ_{CN}	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Образец, №	Содержание азота, %	γ_{CN}	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
1	Контроль	0	1,5500	4	11,0	218,0	1,2835
2	6,15	92,8	1,4020	5	12,0	254,0	1,2290
3	8,30	140,0	1,3250	6	12,9	292,0	1,2060

только за счет частичного или полного замещения гидроксильных групп на гидрофобные цианэтильные группы.

Приведенные результаты показывают хорошую корреляцию данных, полученных различными методами.

Выводы

1. Результатами рентгенографических, спектроскопических и других исследований установлены структурные различия при переходе от природной к высокозамещенным цианэтиловым эфирам целлюлозы (ЦЭЦ).
2. ИК-спектроскопические данные $S_{\text{ОН}}$ и полосы поглощения нитрильной группы находятся в прямолинейной зависимости от содержания азота в ЦЭЦ, наблюдается снижение степени упорядоченности, плотности и сорбционной способности образцов.
3. Высокозамещенные ЦЭЦ с $\gamma_{\text{CN}} = 274,5 - 296,2$ обладают новой структурой.

Научно-исследовательский институт химии
и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
12 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Ким, В. И. Садовникова, Н. В. Вострилова, А. М. Зарипова, Х. У. Усманов, Узб. химич. ж., 1968, № 6, 56.
2. Т. Сайдалиев, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов, Узб. химич., ж., 1965, № 6, 31.
3. Х. У. Усманов, Т. Сайдалиев, Ю. Т. Ташпулатов, Сб. Химия и физико-химия природных и синтетических полимеров, вып. 2, Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1964, стр. 5.
4. Х. У. Усманов, В. И. Садовникова, И. Х. Хакимов, Докл. АН УзССР, 1962, № 5, 43.
5. К. Х. Разиков, В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., Б9, 822, 1967.
6. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 40.
7. Х. У. Усманов, С. Н. Колесов, В. И. Садовникова, Б. Е. Баклицикий, Докл. АН УзССР, 1963, № 3, 25.

STRUCTURAL STUDIES OF HIGHLY SUBSTITUTED CYANETHYL CELLULOSE ETHERS

I. N. Kim, T. Saidaliev, V. I. Sadovnikova, Yu. T. Tashpulatov,
T. G. Gafurov, Kh. U. Usmanov

Summary

Structural changes in cotton cellulose at coming to the highly substituted cyanethyl esters have been followed by X-ray and infrared techniques, by the data on the hydroscopicity and density of the samples. Increase of substitution is accompanied with loosening of the packing density, decrease of order and sorption ability. The highly substituted samples ($\gamma_{\text{CN}} = 260 - 296$) have novel structure.
