

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

*И. Ф. Кайминъ, И. А. Литвиновъ, В. Я. Хоруна,  
Г. П. Веверис*

Низкомолекулярные вещества, особенно вода, участвуют во многих процессах, происходящих при получении целлюлозы и при ее различной обработке. Под действием воды наблюдается изменение степени кристалличности [1, 2], ориентации [3], геометрических размеров [4], плотности [5], сорбционной способности и теплоты смачивания [6], механических и других свойств целлюлозы. К сожалению, природа этих явлений изучена недостаточно.

В данной работе исследовано влияние водно-спиртовых сред на структурные характеристики и свойства целлюлозных материалов (целлюлозного геля [7], целлофана и вискозного волокна) с помощью методов дилатометрии, дифракции рентгеновских лучей и измерением деформации.

Дилатометрические и деформационные свойства изотропного геля и целлофановой пленки исследовали с помощью микроскопа МГ с окулярмикрометром МОВ-1, а вискозного волокна на стеклянной установке (рис. 1) с помощью катетометра КМ-6. Для выпрямления волокна на него воздействовали постоянной нагрузкой  $0,25 \text{ кГ}/\text{мм}^2$ .

Деформацию геля определяли путем изменения напряжения от  $0,006$  до  $0,015 \text{ кГ}/\text{мм}^2$ , а волокна — от  $6,25$  до  $18,75 \text{ кГ}/\text{мм}^2$ .

Измерения длины образца были проведены через 15 мин. после внесения образцов в спиртовой раствор. Было установлено, что за это время устанавливаются постоянные размеры образца.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре УРС-50 ИМ. Источником излучения служила рентгеновская трубка БСВ-6 с медным анодом ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), рабочее напряжение которой  $23 \text{ кВ}$ , а сила тока  $6 \text{ мА}$ . В работе использовали никелевый фильтр. Детектором излучения служил счетчик Гейгера — Мюллера (МСТР-4). Рабочий режим: ширина щели, ограничивающей первичный пучок  $0,5 \text{ мм}$ , ширина щели счетчика —  $0,25 \text{ мм}$ .

По снятым дифрактограммам рассчитывали степень упорядоченности  $n$  по формуле [8]

$$n = \frac{I_{002} - I_a}{I_{002}},$$

где  $I_{002}$  — интенсивность рентгеновских лучей от плоскостей (002) при  $2\theta = 20-21^\circ$ ;  $I_a$  — интенсивность рассеянных рентгеновских лучей от менее упорядоченных областей при  $2\theta = 15-16^\circ$ .

Дилатометрические измерения изотропного целлюлозного геля показали (рис. 2, кривая I), что при уменьшении концентрации воды в растворе этилового спирта размеры образца уменьшаются.

При увеличении концентрации спирта в растворе часть водородных связей между водой и OH-группами целлюлозы заменяется, по-видимому, на водородные связи между гидроксильными группами целлюлозы. В результате этого происходит уменьшение расстояний между макромолекулами и контракция объема в целом.

Исследования деформации (рис. 3, a) показали, что при уменьшении концентрации воды деформация геля также уменьшается.

Как видно из рис. 2 (кривая I) и рис. 3, a при концентрации спирта равной 70%, уменьшение размеров и деформации образца происходит более резко, что указывает на изменение характера структурирования.

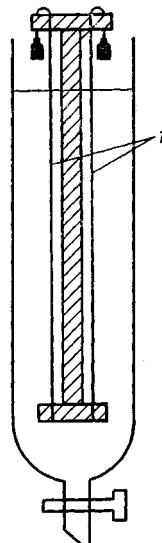


Рис. 1. Установка для дилатометрических и деформационных измерений; 1 — волокно

Резкое уменьшение объема может быть вызвано как вследствие уплотнения в пределах одной фазы, так и при переходе аморфной фазы в кристаллическую.

Для выявления этого вопроса изотропный целлюлозный гель был изучен при помощи дифракции рентгеновских лучей. Образцы постепенно обрабатывали в течение 15 мин. растворами спирта концентрации 45, 60, 70, 80 и 90 %, а затем 96 %-ным раствором спирта и эфиром для фиксации структуры (рис. 3, в).

В интервале концентраций спирта 50—70 % наблюдается резкое увеличение степени упорядоченности, и надо полагать, что это указывает на процесс кристаллизации.

При большой концентрации воды в спиртовом растворе часть способной кристаллизоваться целлюлозы находится в набухшем аморфном состоянии с хорошим межмолекулярным порядком [7]. Уменьшение содержания воды сдвигает динамическое равновесие от  $\text{Ц} - \text{ОН} \dots \text{НОН}$  к  $\text{Ц} - \text{ОН} \dots \dots \text{НОЦ}$  (где Ц — целлюлоза). При этом сохраняется достаточная подвижность структурных элементов и происходит установление одинаково-

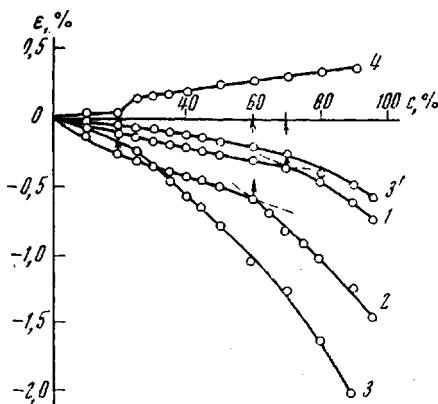


Рис. 2

Рис. 2. Изменение размеров целлюлозных образцов в зависимости от концентрации спирта:  
1 — целлюлозный гель; 2 — высущенный, затем набухший в воде целлюлозный гель; 3 — целлофан в направлении ориентации; 3' — целлофан в направлении, перпендикулярном ориентации; 4 — вискозное волокно

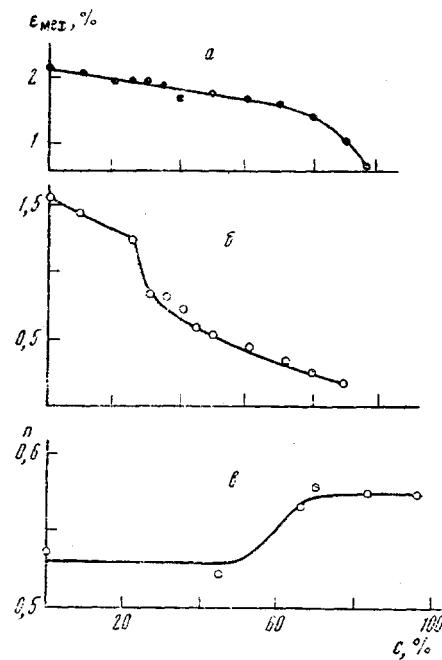


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость деформации целлюлозного геля (а), вискозного волокна (б) и упорядоченности  $n$  целлюлозного геля (в) от концентрации спирта

го конформационного набора макромолекул целлюлозы, т. е. возникновение дальнего порядка, для которого свойственна трехмерная дифракция рентгеновских лучей [9]. Если концентрация спирта больше чем 70 %, количество связей  $\text{Ц} - \text{ОН} \dots \text{НО} - \text{Ц}$  и их стабильность значительно возрастают, что уменьшает подвижность структурных элементов макромолекул и может препятствовать дальнейшей кристаллизации.

Известно, что при высушивании целлюлозного геля на воздухе протекают процессы структурирования с образованием прочных водородных связей и появлением хорошего внутри- и межмолекулярного порядка [7]. Эти процессы носят необратимый характер. Регенерированный целлюлозный гель теряет в весе свыше 400 % при высушивании и его первоначальные размеры после высушивания на воздухе не восстанавливаются при на-

бухании. Так, при высушивании размеры образца уменьшаются на 20%, а их увеличение при набухании в воде достигает только 1,6%. Следовательно, число водородных связей на единицу объема в предварительно высушенном геле в набухшем состоянии больше, чем в исходном образце.

Для изучения влияния количества водородных связей на концентрационный переход целлюлозного геля в спиртовом растворе была изучена контракция предварительно высушенного геля на воздухе при комнатной температуре. Перед исследованием высушенный образец набухал в воде в течение 24 час. Как видно из результатов дилатометрических измерений (рис. 2, кривая 2), концентрационный переход, после которого наблюдается более резкое уменьшение размеров, сдвинут в сторону меньших концентраций спирта. По-видимому, большее количество водородных связей, которое имеется в высушенном образце, способствует тому, что процесс структурирования может начаться при меньших концентрациях спирта, порядка 60%.

При сравнении кривых 1 и 2 на рис. 2 видно, что в случае высушенного геля наблюдается более резкая контракция, что, вероятно, также вызвано большим количеством водородных связей между гидроксильными группами целлюлозы в аморфной фазе.

Модифицирование структуры и перераспределение водородных связей происходит также в процессе ориентации полимерных материалов. Для изучения влияния ориентации на поведение целлюлозных материалов в водно-спиртовых растворах были изучены целлофан и вискозное волокно, макромолекулам которых в аморфной фазе, а также кристаллитам свойственна определенная ориентация. Это обусловливает анизотропию изменения геометрических размеров при воздействии низкомолекулярных веществ.

При сравнении кривых 3 и 3', рис. 2 видно, что в направлении, перпендикулярном ориентации, наблюдаемое уменьшение размеров является более сильным; максимальное уменьшение достигает 2%, а в направлении ориентации значительно меньше — лишь 0,5%.

Концентрационный переход на кривой 3 (рис. 2), который, по-видимому, также, как и в предыдущих случаях, связан с кристаллизацией, наблюдается при концентрации спирта 20%.

Вискозное волокно по сравнению с целлофаном является более ориентированным материалом. В связи с этим для него изменения геометрических размеров должны проявляться более четко. Как следует из рис. 2 (кривая 4) с возрастанием концентрации спирта наблюдается увеличение линейных размеров вискозного волокна.

При уменьшении количества воды возникающие новые водородные связи между макромолекулами вызывают уплотнение волокон в направлении, перпендикулярном ориентации (как это наблюдалось в случае целлофана). Одновременно происходит выпрямление макромолекул, в результате чего линейные размеры по направлению ориентации, т. е. вдоль волокна, увеличиваются. При концентрации спирта 20% это увеличение становится более резким, что вызывается, по-видимому, улучшением межмолекулярного порядка и ориентационной кристаллизацией. При сравнении изменения линейных размеров в зависимости от концентрации спирта с изменением деформации (рис. 3, б), видно, что резкое увеличение размеров соответствует резкому уменьшению деформации примерно при этой же концентрации спирта.

Как известно, ориентация макромолекул приводит к уплотнению полимеров, что способствует процессу кристаллизации. Кристаллизация в ориентированных полимерах сопровождается дополнительным удлинением в направлении ориентации макромолекул, что и наблюдается для вискозного волокна при концентрации спирта 20%. Следует отметить, что окончательное решение о фазовом состоянии полимеров и, в частности, целлюлозных материалов может быть сделано лишь на основе дополнительных экспериментальных данных.

тельных измерений термодинамических характеристик, так как в большинстве случаев мы имеем дело с термодинамически неравновесными системами с большими временами релаксации.

Институт химии древесины  
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию  
15 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. K. Ray, Text. Res. J., 37, 5, 1967.
  2. C. Legrand, Bull. ITF, 20, 519, 1966.
  3. P. K. Ray, J. Appl. Polymer Sci., 11, 10, 1967.
  4. G. E. Collins, J. Text. Inst., 21, T311, 1930.
  5. X. Усманов, С. Г. Юльчибаева, А. Боеva, Узб. химич. ж., 3, 70, 1964.
  6. X. Усманов, С. Г. Юльчибаева, Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, вып. 3, изд-во «ФАН», 1966, стр. 62.
  7. И. А. Литвинов, Н. В. Михайлов, Г. М. Терехова, Докл. АН СССР, 202, 1112, 1972.
  8. L. Segal, J. J. Greely, A. E. Martin, E. H. Conrad, Text. Res. J., 29, 786, 1959.
  9. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1962, стр. 292.
-