

УДК 541(64+127):539.2:546.173

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗ ЧЕТЫРЕХОКИСЬЮ АЗОТА КАК ХАРАКТЕРИСТИКА ИХ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Г. М. Лайша, В. И. Шарков

Показано подобие упорядоченности различных целлюлоз, определенной путем окисления их четырехокисью азота в CCl_4 , дейтерообменом и сорбцией влаги. Установлена связь полученных данных с существующими представлениями о слабо- и плотноупакованных участках в целлюлозе. Константа скорости реакции окисления целлюлозы 2,5%-ным раствором четырехокиси азота в CCl_4 характеризует интенсивность бокового порядка в ее неупорядоченной фракции.

Весь комплекс свойств жесткоцепных полимеров с регулярной структурой в конденсированном состоянии (таких, как целлюлоза) определяется, главным образом, не свойствами самих макромолекул, а их надмолекулярными образованиями. Наряду с тем, что со структурой твердого тела тесно связаны физико-механические свойства, высокая степень полиструктурности приобретает существенное значение и для характеристики процессов набухания, растворения, поведения концентрированных растворов, а также условий протекания химических реакций.

О потенциальных возможностях получения информации в указанном аспекте путем окисления целлюлозы четырехокисью азота свидетельствует то обстоятельство, что этот окислитель обладает в определенных условиях выраженным специфическим действием на целлюлозу, окисляя все группы OH преимущественно у чистого углеродного атома, а также с рядом органических жидкостей способен вызывать интенсивное набухание целлюлозы вплоть до растворения. Вопрос о механизме реакции окисления в настоящее время является дискуссионным [1, 2]. Установлено, что первой стадией окислительного процесса является сорбция четырехокиси азота целлюлозой.

Варьируя концентрацию четырехокиси азота в системе, реакцию можно локализовать на любой глубине разрушения структуры целлюлозы. Целлюлозы с различной предысторией имеют одинаковый химический состав, поэтому различие в скоростях окисления может быть обусловлено только различием в их надмолекулярной структуре.

Для установления того, какие элементы структуры определяют различие в реакционной способности, исследовали ряд целлюлоз. Аморфную целлюлозу получали размолом на шаровой вибрационной мельнице конструкции ВНИИГСа в течение 1 часа. При обработке такой целлюлозы избытком воды достигали ее частичной рекристаллизации. Для получения гидратцеллюлоз исходную целлюлозу подвергали мерсеризации 18- или 40%-ными водными растворами NaOH при модуле 1 : 40 в течение 1 часа. Освобождение образцов целлюлозы от слабоупорядоченной фракции производили гидролизом 10%-ной H_2SO_4 при 100° в течение 5 час.

Примененная четырехокись азота содержала 0,09% примесей. В качестве транспортирующей среды для окислителя в структуру целлюлозы использовали индифферентный растворитель — CCl_4 с диэлектрической проницаемостью, равной 2,24 (для четырехокиси азота — 2,42).

1 г высущенного при 105° препарата целлюлозы окисляли в 100 мл раствора четырехокиси азота в CCl_4 в закрытых колбах при комнатной температуре. Окислен-

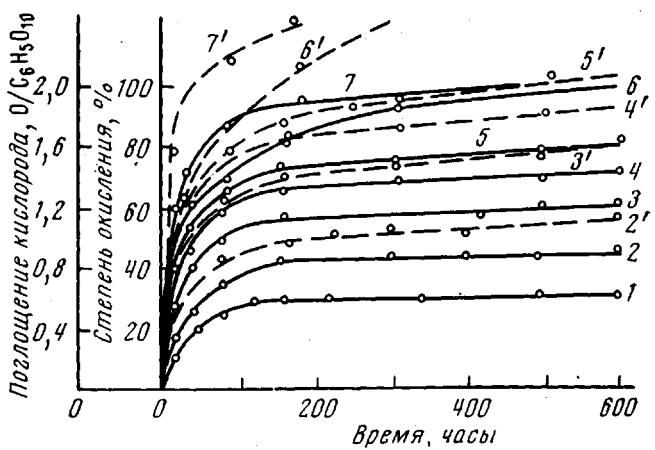


Рис. 1

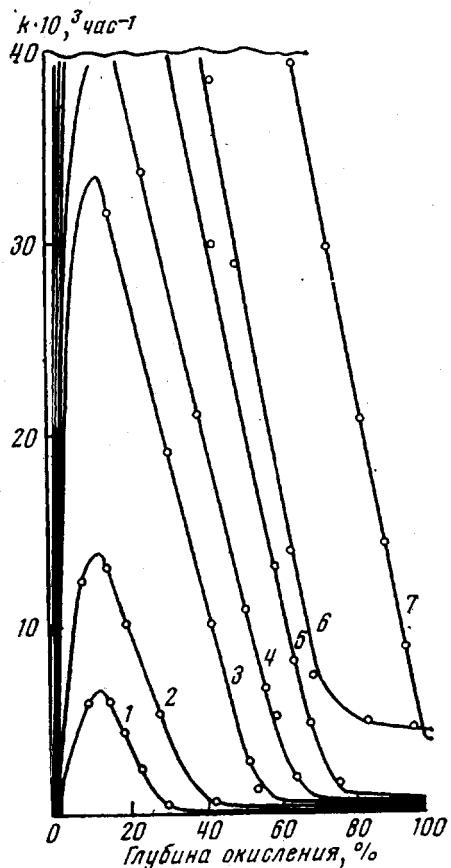


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени окисления (1-7') и поглощения кислорода ($O/C_6H_{10}O_5$) от продолжительности реакции для гидроцеллюлозы (1), хлопковой целлюлозы (2, 2'), мерсеризованной 18%-ной (3, 3') и 40%-ной NaOH (4, 4'), вискозного шелка (5, 5'), рекристаллизованной (6, 6') и размолотой целлюлозы (7, 7')

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от глубины окисления целлюлоз. Обозначения кривых см. рис. 1

ный образец промывали ацетоном с последующим настаиванием в холодной дистиллированной воде до отсутствия в промывной воде синего окрашивания при добавлении раствора дифениламина в серной кислоте. В высушенных образцах определяли Са-ацетатным методом содержание групп COOH и количество поглощенного целлюлозой кислорода по откорректированной применительно для анализа методике «мокрого скижания» целлюлозы [3, 4].

Зависимость глубины окисления различных целлюлоз от времени (рис. 1, 2) свидетельствует о большой вариации доступности групп OH, приводящей к быстрому замедлению окислительного процесса. Это, очевидно,

Рис. 3. Зависимость степени окисления от плотности целлюлозы

Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции от плотности целлюлозы во времени для 10%-ных (1) и 1%-ных растворов N_2O_4 в CCl_4 (2)

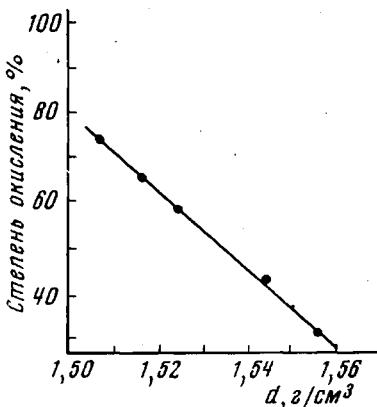


Рис. 3

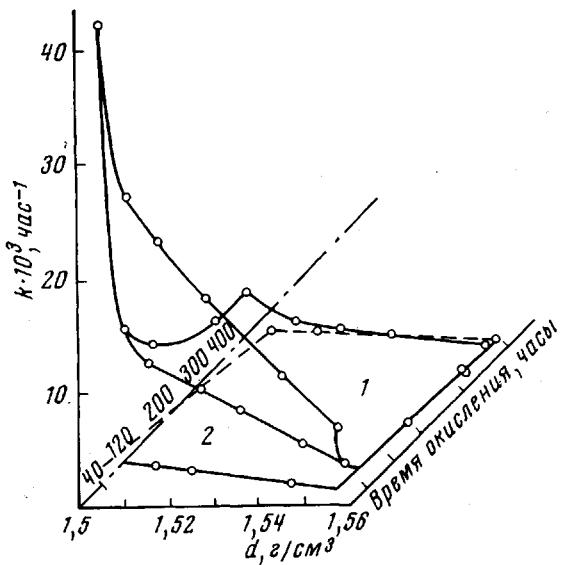


Рис. 4

видно, обусловливается структурной гетерогенностью целлюлозных реакционных систем. Соответствие максимальных значений глубины окисления целлюлоз 10%-ным раствором четырехокиси азота, приведенных в табл. 1, величинам степени упорядоченности K их, определенным методами дейтерообмена [5] и сорбции воды [6], позволяет принять эти значения как меру их упорядоченности.

На основании линейной зависимости между степенью окисления и плотностью, характеризующей соотношение слабо- и плотноупакованной фракций в целлюлозе, можно предположить наличие прямой зависимости между глубиной окисления и количеством слабоупорядоченной фракции (рис. 3). Другим экспериментальным подтверждением этой концепции может служить рис. 4, показывающий линейный характер зависимости константы скорости k реакции окисления от плотности во времени.

Однако доступные группы ОН в качестве сорбционных центров для четырехокиси азота находятся как в слабоупорядоченной фракции, так и на поверхности плотных агрегатов целлюлозы, которые нельзя игнорировать. С уменьшением размеров таких агрегатов доля групп ОН на их поверхности должна возрастать, определяя повышение сорбции. Тогда

образец с плотными агрегатами меньшего размера должен обладать большей сорбционной способностью и соответственно большей степенью окисления.

Рациональным критерием для суждения о взаимосвязи полиморфизма целлюлозы с ее реакционной способностью является степень упорядоченности, как функция целлюлозной структуры, а не условий принятой методики определения упорядоченности. Величины степени упорядоченности, соответствующие современной интерпретации данных рентгенографии

Таблица 1
Упорядоченность целлюлоз, определенная различными методами

| Образцы целлюлозы | K, % | | |
|-------------------|----------------------|------------------|-----------------|
| | по глубине окисления | по дейтерообмену | по сорбции воды |
| Хлопковая | 42 | 44 | 42 |
| Хлопковая: | | | |
| гидролизованная | 30 | — | 34 |
| мерсеризованная | | | |
| 18%-ной NaOH | 58 | 66 | 58 |
| 40%-ной NaOH | 65 | — | 62 |
| размолотая | 92 | 87 | 88 |
| Вискозный шелк | 74 | 76 | 64 |

структурного анализа и электронной микроскопии, для нативной целлюлозы равны 0,89–0,96, а для регенерированной – 0,65–0,85; ширина агрегатов – 32–35 и 17 Å соответственно [7].

Поскольку считается, что гидролиз идет только в слабоупорядоченных областях целлюлозы, а дейтерообмен и на поверхности плотных агрегатов [8], то в первом приближении можно допустить, что степень окисления гидроцеллюлозы, равная 30%, соответствует числу доступных групп OH на поверхности плотных агрегатов. Марк при изучении упорядоченности нативной целлюлозы методом дейтерообмена определил количество групп OH на поверхности ее упорядоченных участков равным 28% [9]. Правомерность такого допущения может быть подтверждена и путем определения ширины плотноупакованных агрегатов

$$\Pi_{\text{ОН}} = \frac{2n - 1}{n^2},$$

где $\Pi_{\text{ОН}}$ – количество групп OH на поверхности плотных агрегатов, %; n – число макромолекул в размере ширины сечения агрегата.

Если $\Pi_{\text{ОН}}$ равно степени окисления гидроцеллюлозы, (т. е. 30), то $n=6$. Рассчитанная путем умножения меры ширины плотного агрегата в числе макромолекул на величину расстояния между плоскостями 101 и 101 элементарной ячейки целлюлозы 1, ширина агрегата равна 34 Å и удовлетворительно соответствует ширине, определенной физическими методами.

Очевидно, суммарное количество групп OH в целлюлозе, доступных окислению, включает группы OH слабоупорядоченной фракции и на поверхности плотных агрегатов

$$D_{\text{u}} = (1 - K) + D_{\text{r}} \cdot K,$$

где D_{u} и D_{r} – части целлюлозы и гидроцеллюлозы, доступные окислению

$$K = \frac{1 - D_{\text{u}}}{1 - D_{\text{r}}} = \frac{1 - 0,42}{1 - 0,30} = 0,83$$

Приняв ширину сечения наиболее плотных участков вискозного шелка, наличие которых недавно было подтверждено Михайловым с сотр. [10], равным 17 Å и решив обратную задачу, найдем, что степень упорядоченности его составляет 0,62. Следует отметить, что расчетом этого параметра по данным плотности получается величина, равная лишь 0,1.

В табл. 2 приведены результаты расчета количества группы OH в слабоупакованных и на поверхности плотноупакованных участков целлюлозы, к которым проникал окислитель.

Большое содержание групп OH на поверхности плотных агрегатов может служить доказательством того, что наряду со степенью упорядоченности, размер агрегатов может влиять на реакционную способность целлюлозы при окислении.

Возможность непосредственного наблюдения за скоростью окисления в слабоупорядоченной, наименее изученной фракции целлюлозы позволяет получить новую информацию о когезионной связи между макромолекулами. Результаты анализа хода окисления целлюлозы, локализованного в слабоупорядоченной ее фракции, показали, что кривые накопления групп COOH во времени в зависимости от концентрации окислителя аналогичны по характеру, а глубина окисления находится в прямо пропорциональной зависимости.

Поскольку константа скорости реакции окисления слабоупорядоченной размолотой целлюлозы имеет постоянную величину в большом диапазоне глубины окисления, то, вероятно, уменьшение ее величины для других целлюлоз после достижения экстремального значения характеризует интенсивность бокового порядка (рис. 5). Начальный быстрый рост k характеризует, главным образом, величину поверхности с доступными группами OH, выступающими в качестве первичных сорбционных

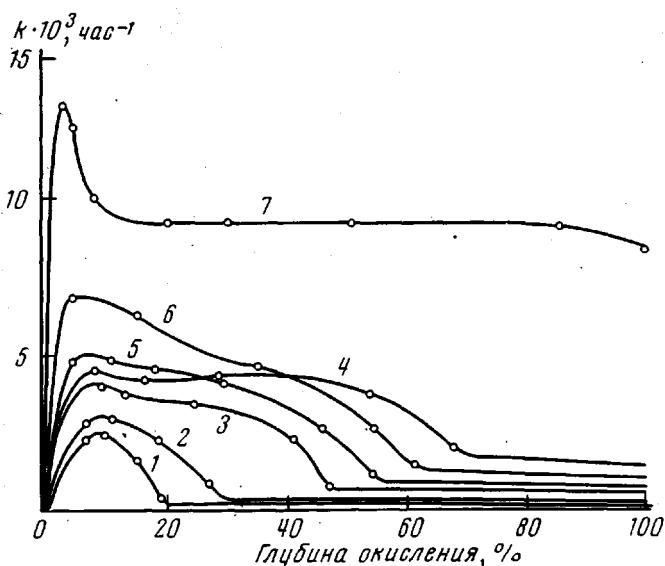


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции от глубины окисления целлюлозы в 2,5%-ном N_2O_4 в CCl_4 . Обозначения кривых см. рис. 1

Таблица 2
Распределение окисленных OH-групп
в единице массы целлюлозы

| Образцы целлюлозы | Окисленные группы OH, % | |
|-------------------|----------------------------|----------------------------------|
| | слабоупорядоченная фракция | на поверхности плотных агрегатов |
| Хлопковая | 17 | 25 |
| Гидроцеллюлоза | 0 | 30 |
| Вискозный шелк | 38 | 36 |

центров. На последующих стадиях константа снижается по мере роста когезионных сил, обусловливающих степень ассоциации макромолекул. Учитывая, что интенсивность бокового порядка размолотой целлюлозы очень низкая и находится на одном, слишком к нулю уровне, можно установить градиенты распределения когезионных сил в образцах целлюлоз. Отсюда можно заключить, что при мерсеризации нативной целлюлозы происходит возрастание в ней на 20–25% доли менее упорядоченной фракции. Вследствие небольшого содержания слабоупорядоченной фракции в нативной целлюлозе, можно полагать, что по мере повышения концентрации раствора щелочи накопление менее упорядоченной фракции происходит за счет уменьшения размеров плотных агрегатов макромолекул.

Лесотехническая академия
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
6 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Ермоленко, Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз, Изд-во АН БССР, 1959.
2. В. А. Оридорога, Диссертация, 1971.
3. А. Б. Пакшвер, Контроль производства химических волокон, «Химия», 1967.
4. M. S. Birtwell, J. Text. Inst., 10, 480, 1928.
5. В. М. Скачков, Диссертация, 1967.
6. J. A. Howsmon, Text. Res. J., 19, 152, 1949.
7. A. M. Scallan, Text. Res. J., 41, 647, 1971.
8. R. D. Preston, Polymer, 3, 511, 1962.
9. V. J. Frilette, J. Hanle, R. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1107, 1948.
10. И. А. Литвинов, Н. В. Михайлов, Г. М. Терехова, Докл. АН СССР, 202, 1334, 1972.