

ные пары, содержащие сначала полиенильные, а затем, видимо, более стабильные циклизованные катионы. Ионные пары реагируют с донорами гидрид-ионов (Et_3SiH , Et_3GeH), с нуклеофильными агентами, что приводит к обесцвечиванию полимера (триэтилсиланом, триэтилгерманом), ослаблению (под действием паров пиридина) или углублению окраски полимера (при обработке парами воды, ТГФ, изопропилового спирта, дибутилового эфира, этилацетата).

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Bevington, R. G. W. Norrish, J. Chem. Soc., 1948, 771; 1949, 482.
2. T. S. Sorensen, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5075, 1965.
3. Н. К. Дено, Сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», 1967, стр. 412, 425.
4. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных средах, «Мир», 1971, стр. 175.
5. F. A. Carey, H. S. Tremper, Tetrahedron Letters, 10, 1645, 1969.
6. Д. Бетел, В. Голд, Карбониевые ионы, «Мир», 1970, стр. 192.

УДК 541.64 : 547.458.81 : 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ОБРАБОТКЕ ЕЕ МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

*A. Сидиков, С. Кадырова, Э. Д. Тягай,
Е. И. Береништейн, Б. И. Айходжаев, К. Х. Разиков,
Х. У. Усманов*

Для получения равномерно этерифицированного продукта и повышения скорости ацетилирования наиболее целесообразной, как известно [1], является предварительная активация целлюлозы. Увеличение реакционной способности целлюлозы в процессе активации объясняется разрывом водородных связей между соседними целлюлозными цепями, в результате чего облегчается доступ реагентов к гидроксильным группам макромолекул целлюлозы.

Одним из путей активации целлюлозы является обработка ееmonoэтаноламином (МЭА) [2] с последующим вытеснением его различными растворителями. Проведенные исследования показали, что в результате указанной обработки происходит уменьшение плотности молекулярной упаковки, увеличение внутренней поверхности, а также реакционной способности целлюлозы при ацетилировании.

Характеристика исследуемых препаратов целлюлозы

Препараторы целлюлозы	Плотность, g/cm^3	Фильтруемость, $\text{cm}^3/70 \text{мм}$	Прозрачность, %	ПК
Контрольный образец	1,5545	130	46	2,7
Целлюлоза, обработанная сменой растворителей метанол – хлороформ – гептан	–	149	48	2,9
Целлюлоза, активированная МЭА с последующим вытеснением CH_3COOH :				
водой	1,5420	500	74	9,6
растворителями: метанол – хлороформ – гептан	1,5390	1300	89,5	40,6
растворителями: метанол – ацетон – гептан	–	1320	92,0	33

В данной работе проводили изучение особенностей надмолекулярной структуры хлопковой целлюлозы, активированнойmonoэтаноламином в различных условиях.

Электронно-микроскопические исследования целлюлозных препаратов проводили на приборе «Tesla» с использованием существующих методов препарирования: реплик, механического и ультразвукового диспергирования, кислотного гидролиза, ультратонких срезов [3].

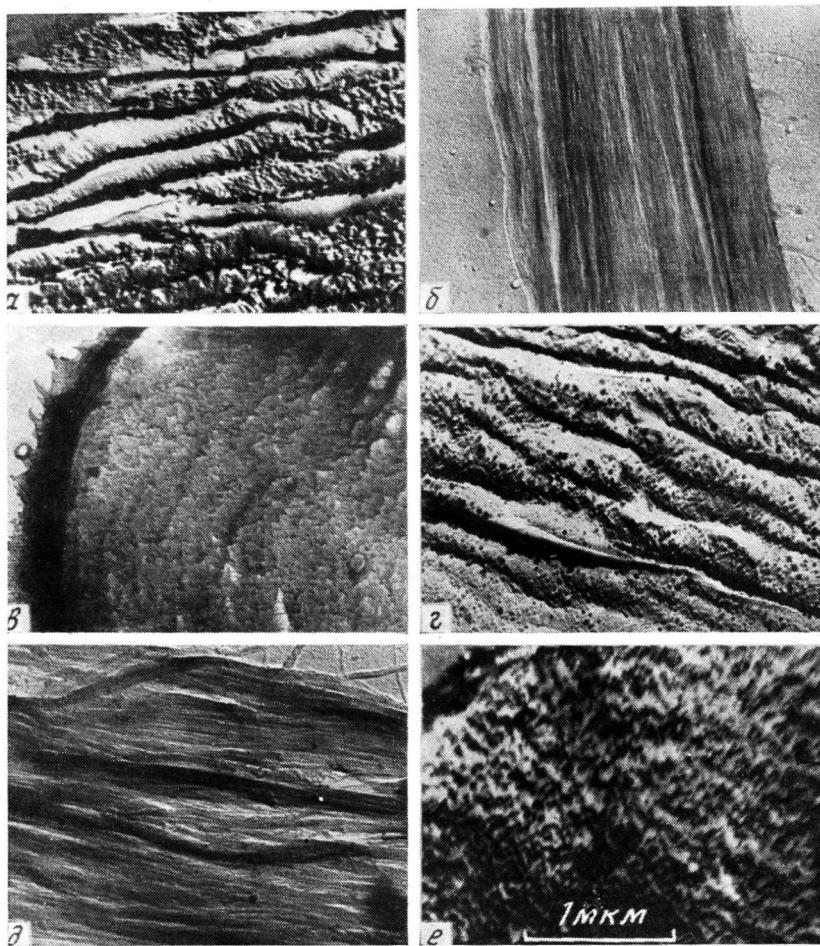


Рис. 1. Электронные микрофотографии хлопковой целлюлозы (a-e) и целлюлозы, активированной МЭА с последующим вытеснением уксусной кислотой — водой (e-e)

Здесь и на рис. 2: a, e — реплика поверхности; б, д — фрагмент фибрillярной структуры; e, е — поперечный ультратонкий срез

Для структурных исследований были взяты препараты, характеристика которых приведена в таблице.

Как видно из таблицы, свойства активированной целлюлозы во многом определяются тем, каким растворителем после обработки вытесняется МЭА. Так, наилучшее значение фильтруемости раствора триацетата целлюлозы [4] наблюдается для образца, из которого МЭА после активации вытеснен смесью растворителей: уксусная кислота — метанол — хлорформ — гептан. В этом же случае наблюдается и наименьшее значение плотности молекулярной упаковки. Вытеснение МЭА уксусной кислотой — водой также приводит к повышению реакционной способности целлюло-

зы и уменьшению ее плотности по сравнению с контрольным образцом, но в меньшей степени, чем в предыдущем случае.

Электронно-микроскопические исследования приведенных в таблице образцов показали, что для поверхностного слоя исходного образца целлюлозы характерно наличие большого числа глубоких складок, расположенных под острым углом к оси волокна (рис. 1, а); фибриллярная структура поверхности почти не выявляется. Фрагменты фибриллярной структуры, полученные механическим и ультразвуковым диспергированием,

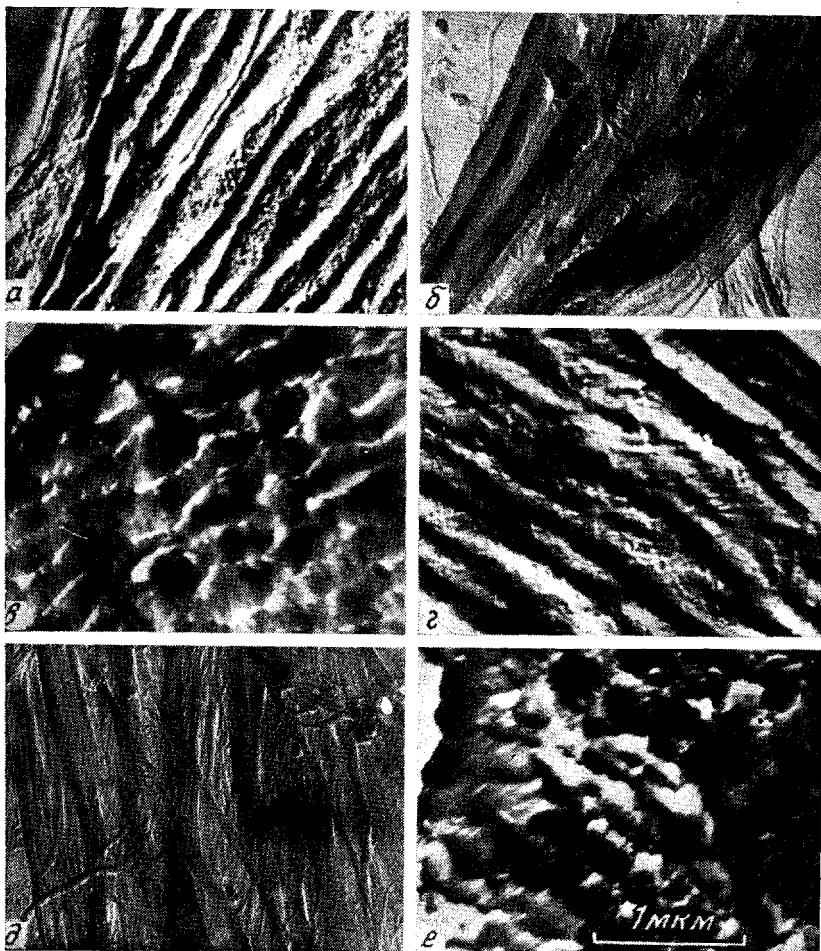


Рис. 2. Электронные микрофотографии целлюлозы, активированной МЭА с последующим вытеснением уксусной кислотой — метанолом — хлороформом — гептаном (α - δ) и уксусной кислотой — метанолом — ацетоном — гептаном (ε - ε)

свидетельствуют о высокоупорядоченном расположении структурных элементов (рис. 1, б); на поперечных срезах видна достаточно плотная упаковка фибриллярных слоев (рис. 1, в); плотные участки микрофибрилл — анизодиометрические частицы имеют ширину порядка 100 Å.

При обработке целлюлозы смесью растворителей (метанол — хлороформ — гептан) поверхностная и внутренняя структура ее претерпевает незначительные изменения: характер упаковки структурных элементов в основном не нарушается.

В значительной степени видоизменяется структура целлюлозы после активации ееmonoэтаноламином с последующей нейтрализацией уксус-

ной кислотой. Характер этих изменений зависит от способа удаления моноэтаноламина из целлюлозы.

Для препарата, активированного моноэтаноламином с последующей нейтрализацией уксусной кислотой и промывкой водой (рис. 1, г — е), наблюдается нарушение упаковки структурных элементов во вторичной стенке волокна, что обусловлено, очевидно, эффектом межфибрillярного набухания.

В тех случаях, когда вытеснение моноэтаноламина осуществлялось смесью растворителей (метанол — хлороформ — гептан или метанол — ацетон — гептан) с предварительной нейтрализацией уксусной кислотой эффект межфибрillярного разрыхления выражен еще более отчетливо (рис. 2). В этом случае имеет место «инклюзия» целлюлозы (гептан закрепляет изменения в целлюлозе, вызванное обработкой моноэтаноламином).

При изучении таких образцов видно заметное изменение характера фрагментации целлюлозы по сравнению с предыдущими образцами; также наблюдается разупорядочение микрофибрill, нарушение формы их взаимного расположения. На поперечных срезах этих препаратов четко видна расслоенная структура целлюлозы.

Таким образом, исследования надмолекулярной структуры целлюлозы, обработанной моноэтаноламином, показали, что при этом имеет место эффект межфибрillярного набухания, сопровождающийся нарушением упаковки структурных элементов.

Установлено, что характер структурного превращения целлюлозы в значительной степени зависит от способа вытеснения МЭА после активации.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
14 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962.
2. С. А. Кадырова, Е. И. Беренштейн, Б. И. Айходжаев, Узб. химич. ж., 1973, № 5, 46.
3. Х. У. Усманов, К. Х. Разиков, Световая и электронная микроскопия структурных превращений хлопка, ФАН, 1974.
4. C. I. Malm, Industr. Engng Chem., 49, 763, 1957.

УДК 541 (64 + 15) : 539.3

О ДЕРЖАЩИХ НАГРУЗКУ ЦЕПЯХ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ, СПИТОМ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. Г. Сирота, А. П. Верховец, Л. Е. Утевский

При рассмотрении прочностных свойств аморфно-кристаллических полимеров, в частности ПЭ, существенная роль отводится держащим нагрузку сегментам макроцепей в аморфных участках [1—4]. Полагают, что сопротивление разрушению, происходящему в межкристаллитных аморфных участках при растяжении образца, возрастает с увеличением доли распрямленных и воспринимающих нагрузку цепей. Такие несущие нагрузку цепи обеспечивают силы взаимосвязи между кристаллитами.

С увеличением доли несущих нагрузку («держащих») цепей, по-видимому, связано возрастание прочности, стойкости к растрескиванию и сни-