

ся по отношению к ионам кобальта и никеля, несмотря на малое различие в распределении звеньев вдоль цепи макромолекул, емкость же сорбентов по ионам меди остается практически одинаковой.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что сорбционные свойства сшитых сорбентов весьма чувствительны к распределению звеньев (содержащих функциональные группы) вдоль цепи. Меняя относительную активность сополимеризующихся мономеров, можно изменять и сорбционные свойства сшитых сополимеров.

Авторы благодарят В. А. Кабанова за консультации и обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Эфендиев А. А., Чернева Е. П., Туницкий Н. Н., Докл. АН СССР, 144, 6, 1307, 1962.
2. Эфендиев А. А., Аббасова Б. Г., Бабазаде С. Н., Оруджев Д. Д., Худиев А. К., Азерб. химич. ж., 1973, № 1, 97.
3. Эфендиев А. А., Чернева Е. П., Туницкий Н. Н., Каргин В. А., Азерб. химич. ж., 1963, № 5, 73.
4. Эфендиев А. А., Бабазаде С. Н., Оруджев Д. Д., Высокомолек. соед., Б17, 6, 1975.
5. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Самедова Н. М., Докл. АН СССР, 238, 356, 1977.
6. Колесников Г. С., Родионова Е. Ф., Федорова Л. С., Высокомолек. соед., 1, 367, 1959.
7. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М., Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 118.
8. Шарло Г., Методы аналитической химии, «Химия», 1965.
9. Fineman M., Ross S. D., J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
10. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Высокомолек. соед., А21, 589, 1979.

Институт теоретических проблем
химической технологии АН
АзербССР

Поступила в редакцию
11.IV.1980

УДК 541.64:539.2:547.458.81

ИЗМЕНЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ЕЕ ВЫСУШИВАНИИ

Кипершлак Э. З., Пакшвер А. Б., Никитина О. А.

Известно, что в растворителях с основным характером целлюлоза обладает нижней критической температурой совместимости [1]. Значительное повышение растворимости целлюлозы в охлажденных растворах NaOH позволило использовать этот показатель для исследования структуры целлюлозы на молекулярном и надмолекулярном уровнях, в частности для изучения влияния различных обработок.

С помощью этого метода было исследовано изменение структуры целлюлозы при ее высушивании.

Растворимость целлюлозы (1 г на 100 г раствора) определяли в 10%-ном растворе NaOH при -10° . Количество растворенной целлюлозы в фильтрате устанавливали по методике работы [2]. Кондиционирование целлюлозы проводили в закрытых сосудах в присутствии хлористого кальция (5 сут), веществ, указанных в табл. 1 (15 сут), а также в глубоком вакууме (3 сут).

Разупорядоченность целлюлозы оценивали по индексу Нельсона — О'Коннора, рассчитанному по данным ИК-спектроскопии, который представляет собой двойное отношение: $\frac{D_{890}/D_{1430}}{D_{1370}/D_{2000}}$, где D — оптическая плотность при соответствующей длине волны [3]. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20, толщина пленки 5—7 мкм.

Таблица 1

Зависимость индекса разупорядоченности целлюлозы от ее влагосодержания

Условия кондиционирования	Образец целлюлозы (по табл. 2), №	Влагосодержание, вес. %	Индекс Нельсона — О'Коннора
Исходные образцы	1	4,3	0,75
	2	4,1	0,93
	3	4,0	0,96
	4	3,4	0,64
Нагревание (105°, 6 ч)	1	0,08	0,76
Вакуумирование	1	0,02	0,89
Безводный P_2O_5	1	0,2	0,86
Безводный $CuSO_4$	1	1,0	0,80
$CaCl_2$	1	1,2	1,00
	2	1,1	0,98
	3	1,2	1,20
	4	0,9	0,64
Концентрированная H_2SO_4	1	1,9	0,87
Концентрированная H_3PO_4	1	3,5	0,76
Насыщенный раствор $LiCl$	1	5,1	0,73
Насыщенный раствор NH_4Cl	1	10,4	0,63
Насыщенный раствор $ZnSO_4$	1	12,8	0,68

Таблица 2

Влияние высушивания различных целлюлоз над безводным хлористым кальцием на растворимость в охлажденном водно-щелочном растворе

Образец, №	Способ варки	Обработка	Средняя степень полимеризации	Набухание в воде, вес. %	Влагосодержание, вес. %	Количество целлюлозы, перешедшей в раствор, вес. %
1	Сульфитный	—	840	66	4,3	33
		Высушивание	821	65	1,2	53
2	Сульфатный	—	860	67	4,0	32
		Высушивание	864	62	1,2	44
3	Сульфатный	—	560	74	4,1	49
		Высушивание	522	60	1,2	56
4	Хлопковая целлюлоза после гидролиза (микрокристаллическая)*	—	150	38	3,4	67
		Высушивание	—	40	0,9	77

* Образец был предоставлен Г. А. Петропавловским (ИВС АН СССР).

Исследования проводили на трех образцах древесной целлюлозы с различной структурой. Как видно из табл. 1 и 2, высушивание целлюлозы до влагосодержания ~1% приводит к повышению ее растворимости в растворе едкого натра при температуре -10° . Этот эффект не одинаков для разных образцов. Для сульфитной целлюлозы он существенно выше, чем для сульфатных целлюлоз. В то же время величины растворимости

исходных образцов с одинаковой степенью полимеризации находятся на одном уровне. Хлопковая целлюлоза, гидролизованная в жестких условиях, состоящая почти полностью из микрокристаллитов, обладает, благодаря большой доступной поверхности, довольно высокой растворимостью, которая еще больше увеличивается при высыпании.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о разупорядочающем действии высыпания на целлюлозу, а также о том, что растворимость целлюлозы в указанных условиях зависит от доступности поверхности кристаллитов.

Предположение о разупорядочивающем влиянии высыпания целлюлозы подтверждается данными ИК-спектроскопии. Как видно из табл. 1, увеличение растворимости целлюлозы в охлажденных растворах в результате ее высыпания сопровождается увеличением индекса Нельсона — О' Коннора (который тем выше, чем ниже степень упорядоченности образца). При этом не происходит увеличения набухания целлюлозы, зависящего в первую очередь от состояния капиллярной системы.

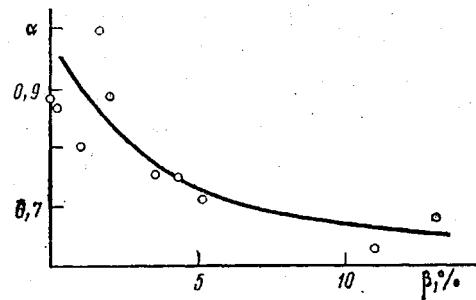
Изменение степени разупорядоченности структуры целлюлозы при высыпании зависит не только от влагосодержания и от природы целлюлозы [4], но и от способа ее обезвоживания (табл. 1). Так, например, низкий индекс О' Коннора, наблюдавшийся при быстром удалении воды, особенно в случае сушки образца при 105°, объясняется диффузией низкомолекулярных фракций целлюлозы на поверхность волоконец [5]. На рисунке показано увеличение степени разупорядоченности (по данным ИК-спектроскопии) сульфитной целлюлозы при ее обезвоживании в различных условиях. Аналогичные результаты получены путем рентгеноструктурного анализа [6]. В соответствии с этим плотность целлюлозы увеличивается по мере повышения влагосодержания [1, 7].

Поскольку известно, что влага вызывает упорядочение целлюлозы, аморфизированной путем механического размола [1], а также воздушно-сухой целлюлозы [6], можно предположить, что удаление воды из целлюлозы вызывает обратный процесс, т. е. нарушение порядка в расположении макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971, с. 62.
2. Контроль производства химических волокон: Сб. статей / Под ред. Пакшвера А. Б. и Конкина А. А. М.: Химия, 1967, с. 20.
3. Nelson M. L., O'Connor R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part 1. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose.— J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, № 3, p. 1311.
4. Yayne G. Bestimmung und Bedeutung der Kristallinität der Cellulose.— Cellul. Chem. Technol., 1975, v. 9, № 5, p. 477.
5. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976, с. 27.
6. Кайминь И. Ф., Веверис Г. П., Кутузова Т. Г., Соломина В. Я. Структурные изменения набухшей целлюлозы в процессе сушки.— В кн.: Химия древесины. Рига: Зинатне, 1973, № 14, с. 22.
7. Alinče B., Kuniak L. Beurteilung der übermolekularen struktur der Cellulose mittels Dichtänderungen bei verschiedenen Feuchtegehalt.— Faserforsch. Textiltechn., 1967, B. 18, № 1, S. 17.

Научно-производственное объединение «Химволокно»



Зависимость показателя разупорядоченности α от влагосодержания целлюлозы β

Поступила в редакцию
21.IV.1980