

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

№ 7

УДК 541.64:532.2.547.458781

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДИХЛОРМЕТАНА

*Марченко Г. Н., Маршева В. Н., Коваленко В. И.,
Белова Е. М., Храпковский Г. М., Густова Н. Г.,
Сопин В. Ф.*

Методом электронной микроскопии показано, что дихлорметан, проникая в основном в неупорядоченные области целлюлозы, вызывает «разрыхление» структуры целлюлозы. Удаление растворителя из целлюлозы приводит к релаксационным процессам, в результате которых формируется жесткая структура целлюлозы.

Вопросу взаимодействия целлюлозы и ее производных с органическими полярными жидкостями, аммиаком и водой посвящен ряд публикаций [1–6], что объясняется прежде всего практическим использованием этих веществ в качестве активаторов целлюлозы. Отмечается довольно глубокое проникновение органических полярных жидкостей внутрь целлюлозного волокна, сопровождающееся набуханием и уменьшением степени кристалличности целлюлозы. Однако известен ряд реакций на целлюлозе, протекающих в среде неполярных органических жидкостей, которые рассматриваются как индифферентные по отношению к целлюлозе [7, 8]. Считается, что их роль сводится лишь к увеличению реакционного объема, уменьшению вязкости реакционной среды и отчасти к повышению активности «атакующего» агента. Характер влияния этих веществ на надмолекулярную и тонкую структуру целлюлозы остается до настоящего времени не выясненным. Поэтому представлялось целесообразным исследовать структурные изменения, происходящие в целлюлозном волокне под влиянием неполярных органических жидкостей на примере дихлорметана (ДХМ).

В работе использовали образцы волокнистой древесной сульфатной целлюлозы и хлопковой целлюлозы. ДХМ марки х.ч., предварительно высушенной над хлористым кальцием, перегоняли с использованием колонки Видмера. Чистоту ДХМ оценивали хроматографически. Обработку целлюлозы производили как в жидком ДХМ, так и в парах ДХМ в течение разного времени. Образцы исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе UR-20 в области от 400 до 4000 см⁻¹. Целлюлозу для анализа готовили по методике прямого прессования волокон при давлении до 10⁹ Н/м². Рентгенограммы идентично прессованных таблеток целлюлозы получены на рентгеновской установке ДРОН-3М с Cu K_α излучением и графитовым монохроматором. Режим трубки: U=35 кВ, I=40 мА. Постоянная времени 5 с, диапазон 2000 имп/с, скорость вращения детектора 2°/мин. Микрофотографии получали на электронном микроскопе ЭВМ-100 ЛК при ускоряющем напряжении 75 кВ. Образцы целлюлозы готовили по методике Разикова [9].

Поверхности исходного хлопкового волокна (рис. 1, а) и волокна, обработанного ДХМ (рис. 1, б), имеют в основном складчатую структуру. Исходный образец отличается более «напряженной» структурой (наличие в складках углублений и неровностей). После обработки целлюлозы ДХМ наблюдается незначительное набухание волокна (рис. 1, в, г); при этом отчетливо проявляется эффект внутрифибриллярного набухания под влиянием ДХМ (рис. 1, д, е). Для исходного хлопкового волокна характерна плотная упаковка фибриллярных элементов вторичной стенки целлюлозных волокон; после обработки ДХМ имеет место значительное разрыхление, набухание фибриллярных образований. Внутрифибриллярный характер набухания хлопкового волокна подтверждается микрофотографиями плотных высокоупорядоченных областей микрофибрилл (рис. 1, д, е). Так, микрофибриллы исходной целлюлозы имеют ширину порядка 120 Å, в то время как для обработанных образцов ширина микро-

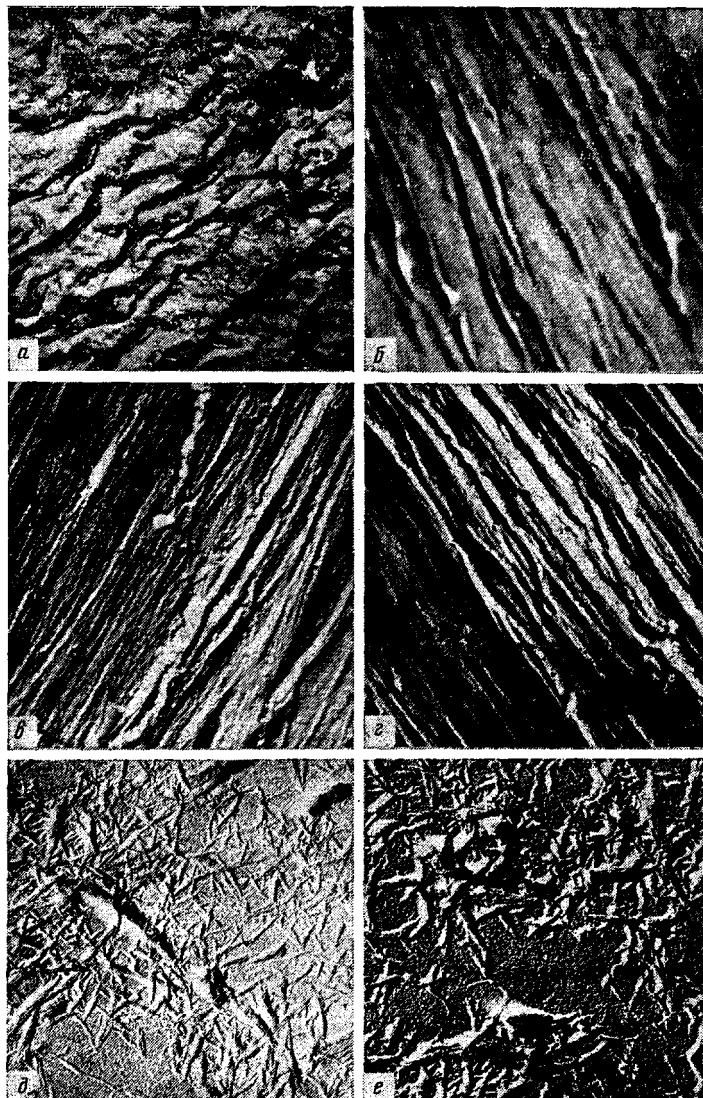


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности исходного волокна целлюлозы (а), волокна после обработки ДХМ (б), фрагмента фибрillлярной структуры целлюлозного волокна до (в) и после обработки ДХМ (г), микрофибрилл целлюлозного волокна до (д) и после обработки ДХМ (е).
а, б – $\times 10\,000$; в–е – $\times 20\,000$

фибрилл значительно увеличивается, что свидетельствует об эффекте внутрифибрillлярного набухания целлюлозы в процессе обработки ДХМ, протекающего с сохранением ее волокнистой формы.

Сравнение рентгенодифрактограмм сульфатной целлюлозы до и после обработки ДХМ обнаруживает уменьшение площади под кривой рентгенодифрактограммы для обработанных образцов (рис. 2), характеризующее изменение плотности материала. Рассчитанная из рентгенодифрактограмм по методике Ант-Вуоринена [10, 11] степень кристалличности для обработанных образцов целлюлозы практически не меняется и равна 0,66; постоянной остается и полуширина рефлекса 002, являющаяся характеристикой размеров кристаллитов (рис. 3, кривая 4).

Изменения ИК-спектров для образцов, обработанных ДХМ (рис. 4), в основном касаются увеличения полуширины полосы поглощения ОН-валентных колебаний при неизменном положении ее максимума. Наряду с этим обнаруживается изменение относительных интенсивностей некоторых полос; здесь рассматривается отношение оптических плотностей

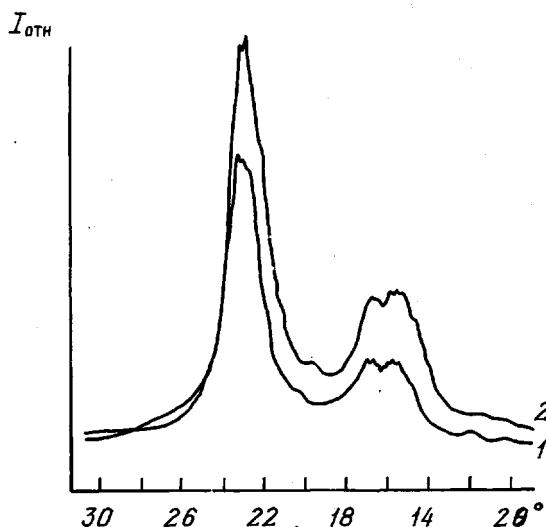


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы обработанной ДХМ (1) и необработанной (2) целлюлозы

D_{1380}/D_{2910} (рис. 3, кривая 3). Эти полосы относятся соответственно к деформационным и валентным колебаниям групп CH и CH_2 , причем полоса $\sim 1380 \text{ см}^{-1}$ является конформационно-чувствительной [12].

Сопоставляя экспериментальные данные, полученные методами электронной микроскопии, рентгенодифрактометрии и инфракрасной спектроскопии, можно видеть, что ДХМ, вызывая набухание микрофибрилл, в то же время не изменяет кристалличности целлюлозы. Так, величина индекса кристалличности постоянна и равна 0,66 как для обработанных, так и для высушенных от ДХМ образцов (рис. 3, кривая 4). По-видимому, апротонные, малого геометрического размера молекулы ДХМ проникают в основном в малоупорядоченные области целлюлозного материала. Их внедрение в полимерную матрицу приводит к перестройке системы водородных связей (рис. 3, кривая 2), и, согласно данным ИК-спектроскопии, к конформационным переходам, например, CH_2OH -групп (рис. 3, кривая 3). При этом, вероятно, увеличивается подвижность макромолекул в среде ДХМ, где формируется менее плотная их упаковка, о чем свидетельствует понижение температуры стеклования обработанных ДХМ образцов целлюлозы на 20° . Несомненно, что такая перестройка существенно зависит от длительности контакта и условий обработки целлюлозы ДХМ. Так, выдерживание целлюлозы в парах ДХМ в течение 10 сут не приводит к заметным изменениям, в то время как для образца после жидкокфазной обработки эти изменения существенны. По-видимому, жидкий ДХМ частично вытесняет молекулы воды, присутствующей в целлюлозе и прочно удерживаемой в обычных условиях водородными связями ($\sim 6\% \text{ H}_2\text{O}$). Это подтверждается уменьшением содержания H_2O в образце целлюлозы после контакта с ДХМ в 3 раза. Обработка целлюлозного волокна парами ДХМ не приводит к заметному удалению воды, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 5, кривые 1 и 2) и хроматографического анализа. Так, содержание H_2O в образце целлюлозы после контакта с ДХМ в паровой фазе уменьшилось с 5,1 до 4,8 вес. %.

Распределяясь между цепями макромолекул целлюлозы, ДХМ выполняет роль «рыхлителя» в полимерной матрице. Разрыхленная структура целлюлозы сохраняется и после быстрого испарения ДХМ в течение 1–3 ч (при температуре 20° на воздухе, остаточное содержание ДХМ в целлюлозе $\sim 0,1$ вес. %).

Продолжительное выдерживание целлюлозы в этих же условиях позволяет обнаружить релаксационные процессы, протекающие в целлюлозе в процессе глубокого удаления ДХМ: имеют место конформационные переходы и перестройка водородных связей, приводящие к уплотнению цел-

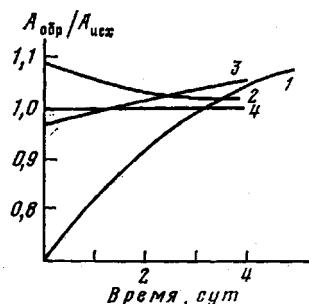


Рис. 3

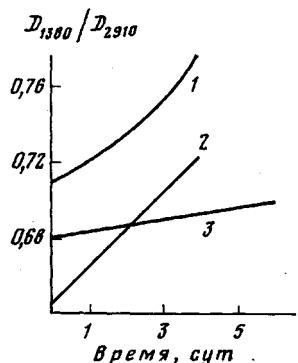


Рис. 5

Рис. 3. Относительные изменения: площади под кривыми рентгенодифрактограмм (1), полуширины полос поглощения ОН-валентных колебаний (2), отношения оптических плотностей полос поглощения при 1380 и 2910 см⁻¹ (3), полуширины рефлексов рентгенодифрактограмм и степени кристалличности (4). Кривая 1 получена в процессе высушивания от ДХМ, 2 и 3 – в процессе обработки, 4 – как в процессе сушки, так и в процессе обработки

Рис. 4. Изменение ИК-спектров целлюлозы в области ОН-валентных колебаний в зависимости от продолжительности обработки жидким ДХМ: 0 (1), 1 (2), 24 (3), 48 (4) и 72 ч (5)

Рис. 5. Относительное изменение отношения оптических плотностей полос поглощения при 1380 и 2910 см⁻¹ в процессе высушивания на воздухе, при 20° для образцов целлюлозы, обработанных жидким ДХМ (1), ДХМ в паровой фазе (2), водой (3)

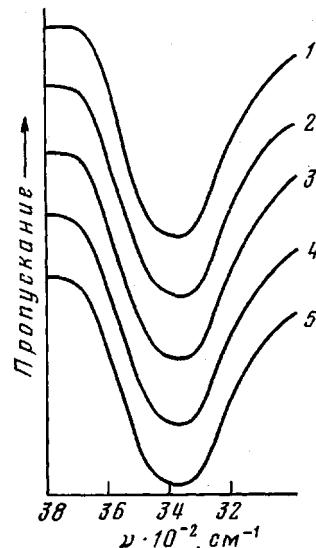


Рис. 4

люлозы, о чем свидетельствует увеличение площадей под кривыми рентгенодифрактограмм (рис. 3, кривая 1). Характерно, что целлюлозный материал не только возвращается к исходному состоянию, но и претерпевает дальнейшие более глубокие изменения. Так, для образцов после сушки от ДХМ на воздухе при 20° в течение 3 сут и более, по данным ИК-спектров, отмечается изменение набора конформеров CH₂OH-групп, контролируемых по полосе поглощения при 1380 см⁻¹ (рис. 3, кривая 3). Поведение обработанных ДХМ образцов целлюлозы в процессе сушки напоминает характер изменений, происходящих в ней при удалении полярных жидкостей (рис. 5, кривая 3). Но глубина изменений для системы ДХМ – целлюлоза более значительна (рис. 5, кривая 1). По-видимому, это различие объясняется существенным остаточным содержанием полярных жидкостей в целлюлозе, в то время как для системы ДХМ – целлюлоза, как упоминалось выше, уже за 1 ч пребывания на воздухе при 20° содержание ДХМ уменьшается до 0,1 вес. %, т. е. если для «разрыхления» структуры полярность активирующей жидкости играет определяющую роль [6], то при удалении активатора из целлюлозы главным является глубина его извлечения. А так как легче удалить неполярные вещества с молекулами малого размера, то релаксационные явления в случае ДХМ протекают более глубоко.

На основании изложенного следует, что, используя ДХМ как среду для проведения некоторых гетерогенных реакций на целлюлозе, необходимо учитывать вклад аprotонной жидкости как активатора, «рыхлителя», позволяющего увеличить доступность реакционных гидроксильных групп целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. Н., Савицкая Т. А. Химия древесины, 1976, № 2, с. 8.
2. Schleicher H., Wagenknecht W., Philipp B. Zellstoff und Papier, 1974, B. 23, № 4, S. 100.
3. Michael F. Chem. scripta, 1976, v. 10, № 4, p. 190.
4. Иванов М. А., Королева М. И., Мусеев Б. А. Химия древесины, 1980, № 4, с. 14.
5. Stamm A. I., Tarkow H. J. Phys. Colloid. Chem., 1950, v. 54, № 6, p. 745.
6. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976, с. 236.
7. Роговин З. А. Нитрошелк. М.: Госхимтехиздат, 1934, с. 14.
8. Бытенский Э. Я., Кузнецова Е. П. Производство эфиров целлюлозы. М.: Химия, 1974, с. 175.
9. Тураев Э., Сидиков А., Миркамилов Т. М., Разиков К. Х., Усманов Х. У., Аким Г. Л. Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, № 5, с. 1165.
10. Ant-Wuorinen O., Visapaa A. Paperi ja puu, 1961, v. 43, № 3, p. 105.
11. Ant-Wuorinen O., Visapaa A. Paperi ja puu, 1961, v. 43, № 4, p. 289.
12. Жбанков Р. Г., Марупов Р. М., Иванова Н. В., Шишко А. М. Спектроскопия хлопка. М.: Наука, 1976, с. 64.

Центральный научно-исследовательский
институт научно-технической информации
и технико-экономических исследований

Поступила в редакцию
9.I.1982

STRUCTURAL CHANGES OF CELLULOSE UNDER THE ACTION OF DICHLOROMETHANE

*Marchenko G. N., Marsheva V. N., Kovalenko V. I.,
Belova Ye. M., Khrapkovskii G. M., Gustova N. G.,
Sopin V. F.*

Summary

It has been shown by electron microscopy method that the penetration of dichloromethane into non-ordered domains of cellulose results in «loosening» of its structure. The elimination of solvent from cellulose leads to relaxational processes resulting in formation of rigid structure of cellulose.