

УДК 541.64:547.458.81:539.26

**РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ВНУТРИКРИСТАЛЛИТНОГО НАБУХАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
В РАСТВОРАХ N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДА**

***Гойхман А. Ш., Иовлева М. М., Бандуриян С. И., Иванова Н. А.,
Мацибора Н. П., Папков С. П.***

Методом рентгеновской дифракции показано образование внутрикристаллитного комплекса целлюлозы с N-метилморфолин-N-оксидом, образующегося при продолжительном набухании целлюлозы в концентрированных растворах N-метилморфолин-N-оксида в этаноле. Установлено расширение решетки целлюлозы в направлении нормали к плоскостям 101, достаточное для размещения по меньшей мере двух молекул N-метилморфолин-N-оксида в межслоевом пространстве. Высказано предположение о возможном стехиометрическом составе внутрикристаллитного комплекса.

Из органических растворителей целлюлозы в настоящее время привлекает большое внимание исследователей N-метилморфолин-N-оксид (ММО). Это вызвано тем, что растворы целлюлозы в ММО и его гидратах представляют несомненный интерес как в научном, так и в практическом отношении. Научная и одновременно практическая значимость этих систем подчеркивалась еще в одной из первых работ Шанзи [1]. Все последующие работы, и особенно [2–4], полностью подтверждают справедливость отмеченного.

С научной точки зрения растворы целлюлозы в ММО и его гидратах привлекают внимание потому, что в их поведении много своеобразного, в частности характер структурообразования в концентрированных растворах при изменении температуры, когда растворы затвердевают [1]. При этом возникают сферолитные или «клеточные» (по Шанзи [1]) образования, в которых участвуют растворитель и целлюлоза. Растворитель можно удалить сублимацией и получить текстурированную целлюлозу. Картина такого структурообразования имеет определенное сходство с немногочисленными, но известными и достаточно изученными псевдобинарными гипоэвтектическими системами типа ПЭ – тетрахлорбензол [5]. На сходство поведения системы целлюлоза – ММО (моногидрат) с гипоэвтектическими может указывать и существенное снижение $T_{\text{пл}}$ растворов (концентрации 5–15%) по сравнению с самим растворителем [6]. В соответствии с приведенными результатами резонно было бы предполагать, что система целлюлоза – ММО (гидраты) принадлежит к эвтектическим и с учетом этого искать объяснения для ее поведения. Однако одновременно с приведенными выше фактами показано, что выделяющаяся из охлажденных до комнатной температуры растворов целлюлоза может находиться в аморфном состоянии [6]. Этот результат не позволяет рассматривать в качестве правомочного предположение относительно наличия эвтектики в системе целлюлоза – ММО (гидрат).

В связи с такими особенностями поведения системы целлюлоза – ММО (гидрат), а также с целым рядом подобных трудно объяснимых моментов, касающихся непосредственно или опосредованно растворенного состояния, приобретают большую актуальность исследования свойств растворов целлюлозы в ММО и его гидратах, а также самого процесса растворения, начиная с его первых актов. Такие исследования могут оказать существенную помощь в раскрытии всего механизма растворения целлюлозы в ММО и особенностей поведения растворов в различных условиях.

В настоящей работе приведены результаты рентгенодифракционного изучения начальной стадии растворения целлюлозы в моногидрате ММО, т. е. стадии, на которой только начинается воздействие растворителя на кристаллическую решетку целлюлозы.

По аналогии с действием на решетку целлюлозы четвертичных аммониевых оснований и всевозможных аминов, молекулы которых внедряются и размещаются в межслоевом пространстве между плоскостями решетки целлюлозы I, образуя слоистый комплекс [7–11], можно ожидать появления внутрикристаллитных комплексов и в системе целлюлоза – ММО.

Предпосылкой к этому является строение молекулы ММО, обладающей большим дипольным моментом ($\mu \geq 4,5 D$ [12]) и высокой электронной плотностью на группе $\text{N} \rightarrow \text{O}$.

Рентгенодифракционным признаком образования слоистых соединений целлюлозы с различными агентами является ослабление интенсивности интерференции 101 в целлюлозе I (лежащей при $2\theta \approx 14,5^\circ$ в медном излучении) и появление дифракционных максимумов в области так называемых «средних» углов рассеяния (обычно в диапазоне $2\theta \approx 4-10^\circ$). При этом положение и интенсивность остальных рефлексов целлюлозы I (101, 002, 040) изменяются не столь значительно. Это связано с неизменностью «слоя» 101, являющегося по выражению Варвикера и Райта «реагирующей единицей целлюлозы» в процессах внутрикристаллитного набухания [13].

Обычно при образовании слоистых внутрикристаллитных комплексов появляющиеся новые рентгеновские интерференции весьма слабы и размыты, что связано со статистическим характером заполнения межслоевого пространства и происходящими при этом большими искажениями решетки. Регистрация этих интерференций требует применения техники шагового сканирования с накоплением достаточно большого числа импульсов для снижения статистической ошибки счета и сглаживания дифракционной кривой. Вероятная статистическая ошибка счета импульсов при ионизационной или сцинтилляционной регистрации дифракционной картины обратно пропорциональна $N^{1/2}$, где N – общее число зарегистрированных импульсов после исключения инструментального фона. Согласно работе [14], для достижения требуемой точности регистрации следует накапливать вполне определенное число сосчитанных импульсов, определяемое по соответствующим таблицам или номограммам. Так, для обеспечения ошибки на уровне $U \approx 1\%$ необходимое число сосчитанных импульсов, определяемое по таблице [14], при нулевом инструментальном фоне должно составлять $\sim 4,5 \cdot 10^3$. Кроме того, при регистрации отражений следует по возможности свести к минимуму рассеяние воздухом, которое имеет заметную величину именно в области «средних» углов. С этой целью используется дополнительное коллимирование первичного пучка непосредственно перед попаданием его на образец [15] и обеспечение прохождения рассеянного излучения в вакууме. Конструкция приставки, используемой для этой цели на гoniометре ГУР-5, описана в работе [16]. Все эти приемы позволяют в 3–5 раз снизить уровень фона, а применение дифференциальной регистрации практически полностью избавляет от инструментального фона. Смысл дифференциальной регистрации заключается в последовательном сканировании рассеяния от препарата, заключенного в кювету, и от пустой кюветы с учетом ослабления первичного пучка исследуемым образцом и построение разностной кривой интенсивности.

Критерием проявления дифракционного эффекта является условие

$$\Delta j / j_\phi \gg U,$$

где Δj – превышение интенсивности в максимуме над интенсивностью диффузного фона, j_ϕ – интенсивность диффузного фона (в имп/с или в импульсах при регистрации с помощью мониторного канала).

Все отмеченные методические приемы использованы применительно к системе целлюлоза – моногидрат ММО. Для реализации предполагаемого внутрикристаллитного набухания целлюлозы в моногидрате ММО проводили обработку целлюлозы концентрированными растворами моногидрата ММО в этаноле, который сам по себе не способен проникать в решетку целлюлозы и не вызывает внутрикристаллитного набухания. Концентрацию гидрата ММО в этаноле изменяли в интервале от 33,3 до 74,3 вес. % (в расчете на моногидрат ММО).

Навеску хлопковой целлюлозы (~1 г) заливали в стеклянной ампуле избыtkом этанольного раствора моногидрата ММО соответствующей концентрации, ампулу запаивали. После выдерживания целлюлозы в контакте с раствором в запаянной ампуле в течение 52–53 сут ампулы вскрывали и набухшую целлюлозу помещали в герметическую кювету. Кювету с образцом помещали на держателе гoniометрической приставки и производили регистрацию рассеянного излучения (излучение $\text{Cu } K_\alpha$, Ni-фильтр, амплитудная дискриминация).

На рис. 1 показаны дифракционные кривые для исходной хлопковой целлюлозы и набухших препаратов, включая и образец, выдержаный в чистом этаноле. Как видно из рисунка, на дифракционных кривых препаратов, набухавших в растворах ММО, наблюдаются существенные изменения в области интерференции 101 целлюлозы I (при $2\theta \approx 14,5^\circ$) (кривые 3 и 4). Эта интерференция или резко ослабляется, вырождаясь в слабо выраженное «плечо» (кривая 3), или даже полностью исчезает (кривая 4). В препарате, выдержанном в этаноле, общая картина дифракции от целлюлозы I сохраняется: интерференции 101 и 101 хорошо разрешены, со-

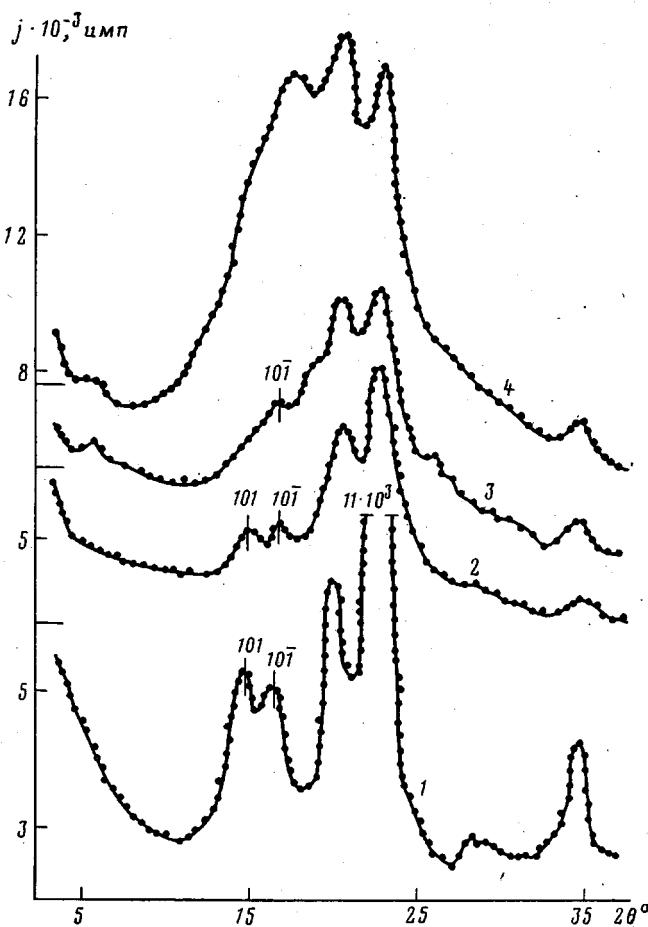


Рис. 1. Дифракционные кривые препаратов целлюлозы I, подвергнутых набуханию в растворах ММО: 1 – исходная хлопковая целлюлоза, 2 – после выдерживания в этаноле, 3, 4 – после набухания в этанольном растворе ММО (3 – 33,3, 4 – 66,7% ММО)

храняется также соотношение интенсивностей в основной группе интерференций. Можно утверждать, что дифрактограмма 2 на рис. 1 качественно подобна дифрактограмме целлюлозы I и отличается от нее лишь общим ослаблением рассеяния и уширением интерференций. Положение центров рефлексов, их число и отсутствие новых дискретных максимумов свидетельствует о том, что воздействие этанола на кристаллиты целлюлозы I ограничивается их поверхностью и что внутрикристаллитного набухания в этом растворителе целлюлоза I не претерпевает. Добавление в этанол ММО существенно изменяет дифракционную картину. Помимо отмечавшегося ослабления и даже исчезновения интерференции 101 наблюдается изменение соотношения интенсивностей между интерференциями, искажение профилей интерференций, а также появление слабых дискретных максимумов в области $2\theta \approx 5^\circ$. Оценка ошибки при регистрации в области этих максимумов и величины отклонения $\Delta j/j_f$ в максимуме показывает, что отклонение в 3–6 раз превышает вероятную ошибку счета, составляющую 1–2%; это означает, что в данном случае мы имеем дело в дифракционным эффектом. Профили интерференций, зарегистрированные в отдельном эксперименте, приведены на рис. 2. Если по аналогии с рассеянием препаратами щелочных целлюлоз и комплексов с аминами интерпретировать максимумы как результат дифракции на межслоевом периоде 101, увеличившемся вследствие включения молекул ММО в решетку целлюлозы I, то оценка периодов решетки для этих максимумов дает значения $d_{101} = 18,4 \text{ \AA}$ (в случае обработки раствором, содержащим

Рис. 2. Дифракционные профили новых интерференций на кривых рассеяния препаратами целлюлозы, набухавшими в растворах ММО: 1 - 33,3, 2 - 66,7% ММО

Рис. 3. Дифракционная кривая препарата целлюлозы I после набухания в растворе ММО (74,3%). Время выдерживания 21 сут

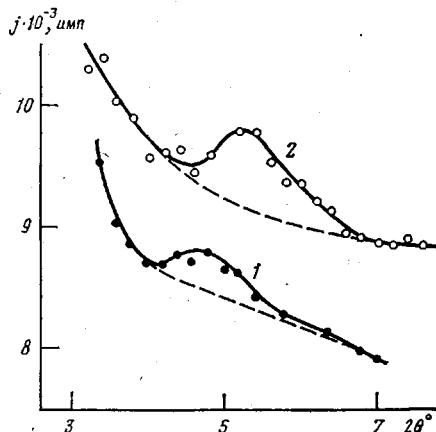


Рис. 2

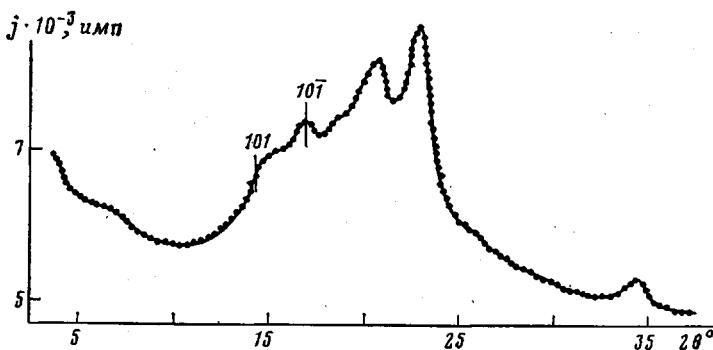


Рис. 3

33,3% ММО) и 16,9 Å (в случае обработки раствором с 66,7% ММО). Учитывая значение $d_{101} = 6,0 \text{ \AA}$ в целлюлозе I, можно вычислить приращение межслоевого расстояния, составляющее 11–12,4 Å, что допускает включение в межслоевое пространство двух молекул ММО и некоторого числа молекул воды, гидратирующей поллярный «хвост» молекулы ММО. Кристаллохимические характеристики молекулы ММО, полученные в работе [17], делают это допущение вполне вероятным. Комплекс целлюлоза – ММО оказывается подобным комплексам целлюлозы сmonoаминами, расширяющими решетку целлюлозы I в направлении нормали к семейству плоскостей 101 на величину, равную примерно удвоенной длине молекулы амина. В случае полного насыщения всех межмолекулярных водородных связей стехиометрическая формула комплекса может быть записана как $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Пока на основании только рентгенодифракционных данных трудно дать схему перераспределения водородных связей и оценить истинную стехиометрию аддуктов. Особую трудность представляет здесь оценка числа молей воды, включающихся в решетку целлюлозы I в расчете на одно звено глюкопиранозы.

Несомненно, что во всех случаях обработки целлюлозы раствором ММО идет нарушение слоистой структуры решетки целлюлозы I, проявляющееся в ослаблении или полном исчезновении рефлекса 101. Максимум при $2\theta \approx 5^\circ$ не всегда хорошо разрешен, тем не менее в этой области углов при обработке растворами ММО всегда появляется рассеяние и процесс идет синхронно с ослаблением интерференции 101 в ее исходном положении. Это особенно хорошо видно в случае препарата целлюлозы, набухавшего в 74,3%-ном растворе ММО в течение 21 сут (рис. 3).

Ослабление интерференции 101 в целлюлозе I, ее вырождение в «пле-чо» и, наконец, полное исчезновение одновременно с появлением дискрет-

ного рассеяния в области «средних» углов является, на наш взгляд, основным признаком расслоения решетки целлюлозы I в растворах ММО и образования внутрирешеточного (внутрикристаллитного) комплекса целлюлозы с этим N-оксидом.

Таким образом, первичную стадию растворения (набухания) целлюлозы в моногидрате ММО с полным основанием можно рассматривать как внутрикристаллитное набухание целлюлозы, приводящее к образованию слоистого внутрикристаллитного комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Chanzy H., Dube M., Marchessault R. H.* Polymer Letters, 1979, v. 17, p. 219.
2. *Chanzy H., Peguy A., Chaunis S., Monzie P.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 5, p. 1137.
3. *McCorsley C. C.* Пат. 4246221 (США). – Опубл. в РЖХим, 1981, № 16, Т 576 II.
4. *Белоусов Ю. Я., Васильева Н. В., Платонов В. А., Куличихин В. Г., Петровавловский Г. А., Папков С. П.* Хим. волокна, 1983, № 1, с. 32.
5. *Smith P., Pennings A. J.* Polymer, 1974, v. 15, № 7, p. 413.
6. *Chanzy H., Nawrot S., Peguy A., Smith P., Chevalier J. J.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 10, p. 1909.
7. *Гойхман А. Ш., Соломко В. П.* Высокомолекулярные соединения, включения. Киев: Наук. думка, 1982. 192 с.
8. *Spedding H.* Polymer, 1962, v. 3, № 2, p. 195, 211.
9. *Creely J. J., Wade R. H.* Text. Res. J., 1975, v. 45, № 3, p. 240.
10. *Creely J. J., Segal L., Loeb L. J.* Polymer Sci., 1959, v. 36, № 130, p. 205.
11. *Creely J. J., Wade R. H. J.* Polymer Sci., 1978, v. 16, № 6, p. 291.
12. *Amstrong R. N., Varga J. K., McCorsley C. C.* In: Conf. Papers 5th Internat. Dissolving Pulp. Vien, 1980, p. 100.
13. *Warwicker J. C., Wright A. C.* J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 5, p. 659.
14. *Klug H. P., Alekxander L. E.* Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. N. Y.: Wiley, 1962. 716 р.
15. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 296 с.
16. *Гойхман А. Ш., Мацибора Н. П.* Приборы и техника эксперимента, 1977, № 3, с. 216.
17. *Maia E., Peguy A., Peretz S.* Acta crystallogr., 1981, v. 37, № 10, p. 1858.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
3.VI.1983

X-RAY STUDY OF INTRACRYSTALLITE SWELLING OF CELLULOSE IN N-METHYLMORPHOLINE-N-OXIDE SOLUTIONS

*Goikhman A. Sh., Iovleva M. M., Banduryan S. I.,
Ivanova N. A., Matsibora N. P., Papkov S. P.*

Summary

The formation of intracrystallite complex of cellulose with N-methylmorpholine-N-oxide during long swelling of cellulose in concentrated solutions of N-methylmorpholine-N-oxide in ethanol has been shown by X-ray diffraction method. The expansion of cellulose lattice in the direction normal to 101 planes sufficient for dislocation at least of two N-methylmorpholine-N-oxide molecules in the interlayer space was established. The possible stoichiometric composition of the intracrystallite complex was assumed.