

УДК 541.64:547.458.81

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И СТЕХИОМЕТРИЯ
ГИДРАТИРОВАННЫХ КСАНТОГЕНАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Ирклей В. М., Гойхман А. Ш.

Предложен расчет стехиометрического состава кристаллических ксантогенатов целлюлозы по приращению межплоскостного расстояния d_{101} . Для ксантогенатов одинаковой степени замещения рассмотрены количественные корреляции между их стехиометрическим составом и составом образцов кристаллических щелочных целлюлоз, из которых они получены. Обсуждается механизм ксантогенирования в кристаллитах щелочных целлюлоз, включающий инклюидирование сероуглерода в решетку в качестве первой стадии процесса.

Ксантогенат целлюлозы, являющийся важнейшим технологическим продуктом в производстве вискозных волокон и пленок, представляет собой гидратированный эфир целлюлозы и мононаатриевой соли дитиоугольной кислоты. Одна из особенностей его получения в вискозном процессе заключается в том, что во взаимодействие с сероуглеродом в гетерогенных условиях паряду с неупорядоченными областями вступают кристаллиты щелочной целлюлозы, являющиеся аддитивными соединениями щелочи, воды и целлюлозы по типу решеточных соединений включения [1–5]. Для осуществления реакции образования эфира сероуглерод, находящийся в жидкой фазе, должен продиффундировать в глубь этих кристаллов, где и происходит реакция этерификации. Будучи наиболее труднодоступными, именно эти кристаллические области определяют кинетику процесса ксантогенирования и в конечном счете качество вискозного раствора.

Как было показано в работе [7], образование эфира происходит в кристаллических областях щелочной целлюлозы без разрушения слоистой решетки исходного соединения включения с сохранением слоевого принципа упаковки. Основные компоненты реакции этерификации (CS_2 , NaOH и целлюлоза) оказываются вследствие этого связанными уже химически, и кристаллическая решетка нового соединения продолжает оставаться решеткой соединения включения только для воды. Фактически образуется кристаллогидрат ксантогената целлюлозы, стехиометрический состав элементарного звена которого может быть выражен формулой



В связи с протеканием этой реакции «в решетке», являющейся своеобразным химическим реактором, возникает ряд вопросов, связанных с оценкой стехиометрии образующихся кристаллогидратов по кристаллографическим параметрам решетки.

Согласно первым работам по кристаллическим решеткам ксантогената целлюлозы [6, 7], ячейка нового соединения остается моноклинной, тиоэфирные группы размещаются между плоскостями (101), вследствие чего межслоевой период d_{101} существенно возрастает. В межслоевом пространстве между плоскостями (101) размещаются и молекулы кристаллизационной воды. Схематическое представление базисной проекции ячейки ксантогената целлюлозы в общем совпадает с такой же схемой для слоистой решетки щелочной целлюлозы, приведенной в работе [8] (рис. 1).

На рис. 1 схематически показаны наложенные друг на друга базисные проекции элементарных ячеек целлюлозы I, щелочной целлюлозы и ксан-

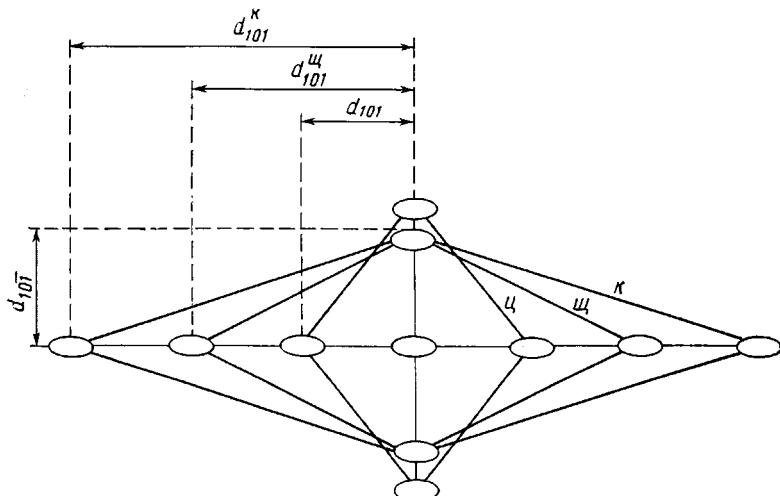
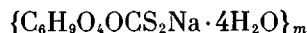


Рис. 1. Базисные проекции элементарных ячеек целлюлозы I (ц), щелочной целлюлозы (щ) и ксантогената целлюлозы (к)

тогената целлюлозы. Общим у всех этих решеток оказывается расстояние между проекциями центров цепей внутри «слоя» (плоскости $(10\bar{1})$), т. е. сохранение примерно постоянным межплоскостного расстояния $d_{10\bar{1}}$. Это факт уже отмечался в работе [5] применительно к слоистым соединениям включения целлюлозы с гидроокисями щелочных металлов, четвертичных аммониевых оснований,mono-, ди- и полиаминов, а также для низкозамещенных простых эфиров. Для ячейки целлюлозы I $d_{10\bar{1}}=5,4 \text{ \AA}$; при образовании решетки соединения включения $d_{10\bar{1}}$ понижается на $\sim 1 \text{ \AA}$ и для всех изученных систем составляет $\sim 4,3-4,5 \text{ \AA}$ ($d_{10\bar{1}} \approx 4,4 \text{ \AA}$). Напомним, что величина $d_{10\bar{1}}$ при включении изменяется в несколько раз ($d_{10\bar{1}}=-6,0 \text{ \AA}$ в целлюлозе I и может измениться до $\sim 30 \text{ \AA}$ при образовании соединений включения, например, с гептиламином).

Это создает предпосылки для оценки стехиометрического состава в кристаллических областях ксантогената целлюлозы по величине межслоевого периода. Для получения соответствующих уравнений используем элементарную ячейку ксантогената целлюлозы, установленную Гессом [7] для ксантогената следующего стехиометрического состава:



Параметры этой моноклинной ячейки следующие: $a=17,9 \text{ \AA}$; b (ось цепи) = $20,5 \text{ \AA}$; $c=19,0 \text{ \AA}$; $\beta=27^\circ$; V_c (объем ячейки) = 3268 \AA^3 ; z (число мономерных звеньев на ячейку) = 8; объем, приходящийся на один остаток глюкопиранозы с замещенной OH-группой, $V_{c6}=408,5 \text{ \AA}^3$.

Близость этой ячейки к истинной подтверждает расчет $d_{10\bar{1}}$ по квадратичной форме для моноклинной решетки

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (1)$$

(h, k, l – индексы Миллера).

Расчет дает значение $d_{10\bar{1}} \approx 4,4 \text{ \AA}$. Значение межслоевого периода у ксантогената этого состава оказывается равным $d_{10\bar{1}}=18,3 \text{ \AA}$.

Для упрощения дальнейших расчетов целесообразно принять «ромбическое» приближение для базиса ячейки аналогично тому, как это сделано в работе [5]. Оценка точности определения величины $d_{10\bar{1}}$ в ксантогенатах целлюлозы показывает, что это приближение вполне приемлемо и не ухудшает результатов.

Таким образом, мы можем рассчитывать объем ячейки и значение $d_{10\bar{1}}$ для гипотетического «безводного» ксантогената, полагая, что его ячейка также моноклинная и построена по слоевому принципу с $d_{10\bar{1}} \approx \text{const} \approx 4,4 \text{ \AA}$.

Как явствует из рис. 1, приращение объема ячейки, вызванное вхождением в нее четырех молекул воды на один глюкопиранозный остаток может быть учтено, исходя из значения инкремента объема воды $\delta_{H_2O} = -29,9 \text{ \AA}^3$. Следовательно,

$$V_{C_6}^0 = V_{C_6} - 4\delta_{H_2O} \quad (2)$$

и

$$V_C^0 = 8V_{C_6}^0, \quad (3)$$

где $V_{C_6}^0$ и V_C^0 – объем, приходящийся на одно звено и объем ячейки в безводном кристаллическом ксантогенате целлюлозы. Если полагать, что все изменения объема связаны с изменением площади базиса ($b = \text{const}$), то

$$V_C^0 = S^0 b, \quad (4)$$

где S^0 представляет собой площадь «ромба», диагонали которого равны $2d_{101}^0$ и $2d_{10\bar{1}}^0$, и определяется из соотношения

$$S^0 = 2d_{101}^0 d_{10\bar{1}}^0 \quad (5)$$

Несложный расчет дает значение $d_{101}^0 = 12,8 \text{ \AA}$.

Это значение соответствует межслоевому расстоянию в безводном кристаллическом ксантогенате. Все возможные значения d_{101} в ксантогенате целлюлозы должны превышать это значение, и это превышение d_{101} связано только с включением воды. Отметим также, что это значение очень близко к значению d_{101} для модификации щелочной целлюлозы, известной как Na-целлюлоза-I состава $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot 3H_2O$. Определение d_{101} в Na-целлюлозе-I из расчета по полученному в работе [5] уравнению

$$\Delta d_{101} = d_1 + 1,29n \quad (6)$$

(Δd_{101} – приращение межслоевого периода по сравнению с величиной d_{101} в целлюлозе I, $d_1 = 2,5 \text{ \AA}$ (для включения NaOH)) дает значение $d_{101} = 12,4 \text{ \AA}$. Экспериментальные определения d_{101} в этой модификации щелочной целлюлозы дают большие значения ($\sim 12,8 \text{ \AA}$) [9, 10]. Этот факт не случаен, если сопоставить химические формулы элементарных фрагментов Na-целлюлозы-I и «безводного ксантогената».

Прежде всего следует пояснить, что полностью «безводный» ксантогенат образоваться не может, так как, согласно уравнению реакции, при ксантогенировании должна выделяться одна молекула воды на звено глюкопиранозы



Хотя выделившаяся молекула воды химически не связана с ксантогенатом, она не может «выйти» из решетки и непременно участвует в формировании d_{101} ксантогената. Будем считать, что объемы продуктов в левой и правой частях уравнения (7) одинаковы и составляют $V_{C_6}^k$. Химическая формула Na-целлюлозы-I хорошо известна: $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot 3H_2O$. Известно, что $\delta_{CS_2} = 102 \text{ \AA}^3$ и, следовательно,

$$\delta_{CS_2} = 3\delta_{H_2O} + \Delta, \quad (8)$$

где $\Delta \approx 12 \text{ \AA}^3$. Таким образом, $V_{C_6}^k$ и $V_{C_6}^m$ могут быть записаны следующим образом:

$$V_{C_6}^k = V_{C_6} + \delta_{NaOH} + \delta_{CS_2} \quad (9)$$

$$V_{C_6}^m = V_{C_6} + \delta_{NaOH} + 3\delta_{H_2O} \quad (10)$$

С учетом выражения (8) легко получить

$$V_{C_6}^k = V_{C_6}^m + \Delta \quad (11)$$

Значение же $V_{C_6}^0$ будет равно $V_{C_6}^0 = V_{C_6}^k - \delta_{H_2O}$ или $V_{C_6}^0 = V_{C_6}^m + \Delta - \delta_{H_2O}$, т. е. отличается от $V_{C_6}^m$ на небольшую величину ($\sim 0,5\delta_{H_2O}$), но уже в меньшую сторону.

Таким образом, значения $V_{c_0^k}$, $V_{c_0^0}$ и $V_{c_0^w}$ очень близки и отличаются не более чем на $\pm 0,5\delta_{H_2O}$. Расчет показывает, что различие в $12-15 \text{ \AA}^3$ как раз и обуславливает небольшую разницу в $\sim 0,4 \text{ \AA}$ в значении межслоевого периода для безводного ксантогената и Na-целлюлозы-I. Проведенные расчеты служат косвенным подтверждением того факта, что внутри кристаллита справедливо допущение о степени замещения $\gamma=100$.

Теперь весьма легко получить выражение для расчета числа молей включенной воды на звено в ксантогенате целлюлозы. Так как приращение объема ячейки в этом случае будет равно

$$\Delta V = 2d_{101}b(d_{101} - d_{101}^0) \quad (12)$$

и в то же время

$$\Delta V = 8n\delta_{H_2O}, \quad (13)$$

то

$$n = \frac{d_{101}b(d_{101} - d_{101}^0)}{4\delta_{H_2O}}, \quad (14)$$

где n — число молей воды, включаемых в решетку вместе с тем одним молем, который уже имеется в решетке вследствие химической реакции. Следовательно,

$$n = K_1 d_{101} - K_2, \quad (15)$$

где

$$K_1 = \frac{d_{101}b}{4\delta_{H_2O}} \approx 0,76; \quad K_2 = K_1 d_{101}^0 = 9,7$$

Таким образом, стехиометрический состав ксантогенатов может быть вычислен по величине d_{101} по следующему простому уравнению:

$$n = 0,76d_{101} - 9,7 \quad (16)$$

В связи с изложенным выше представляло интерес выяснить два вопроса, связанных со стехиометрическим составом ксантогенатов целлюлозы и щелочных целлюлоз. Первый вопрос — определение количественной связи между межслоевыми периодами в ксантогенатах целлюлозы d_{101}^k и в щелочных целлюлозах d_{101}^w , из которых они получены и второй — взаимосвязь между числом молей воды на один глюкозидный остаток в ксантогенатах и щелочных целлюлозах.

Щелочные целлюлозы и ксантогенаты целлюлозы получали из байкальской сульфитной целлюлозы на лабораторной установке производительностью 1 кг по методу, описанному в работах [8, 10]. Решение поставленных задач предполагает, что исследуются ксантогенаты с постоянной степенью замещения γ_{Cs_2} . Исходя из известной зависимости d_{101} от γ_{Cs_2} [8], следует выбирать такие диапазоны γ_{Cs_2} , внутри которых изменение d_{101} в зависимости от γ_{Cs_2} не так чувствительно. Анализ большого числа данных показывает, что наиболее благоприятной областью является $\gamma_{Cs_2} \approx 50$. В этой области степень замещения зависимости $d_{101} = f(\gamma_{Cs_2})$ весьма пологие и небольшие колебания γ_{Cs_2} не сказываются существенно на величинах межслоевых периодов. Дело в том, что чрезвычайно сложно получить серию ксантогенатов целлюлозы со строго одинаковой величиной γ_{Cs_2} . В рассмотренных ниже экспериментах были использованы ксантогенаты целлюлозы, у которых величина γ_{Cs_2} колебалась в пределах 46–55.

Регистрацию рассеяния рентгеновых лучей от препаратов щелочной целлюлозы и ксантогенатов проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 методом шагового сканирования в дифференциальном режиме, как описано в работе [8]. Методика расчета величин d_{101} заключается в отделении рефлекса, лежащего обычно в области 2θ от 3 до 7° (излучение $Cu K\alpha$, Ni-фильтр, амплитудная дискриминация) и определении положения центра максимума путем проведения медианы через середину хорд, параллельных оси 2θ .

Для получения ксантогенатов целлюлозы использовали образцы щелочной целлюлозы различного стехиометрического состава (с различными d_{101}), что достигалось применением различных концентраций мерсеризационной щелочи, а в отдельных случаях применением двукратной мерсеризации [8].

Корреляция между величиной d_{101} ксантогенатов и образцов щелочных целлюлоз показана на рис. 2. Этот рисунок представляет собой количественную интерпретацию того известного факта, что расширение решетки ксантогената целлюлозы определяется значением межслоевого периода в щелочной целлюлозе. Зависимость с хорошим приближением линейна и весьма чувствительна к изменениям d_{101} щелочной целлюло-

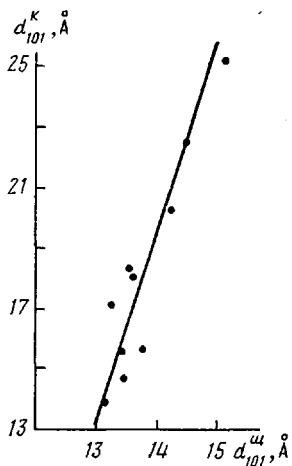


Рис. 2

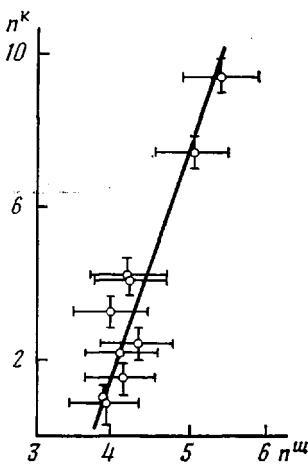


Рис. 3

Рис. 2. Корреляция между значениями d_{101}^K ксантогенатов целлюлозы и d_{101}^W щелочных целлюлоз в области $\gamma_{CS_2}=46-55$

Рис. 3. Корреляция между числом молей кристаллизационной воды в ксантогенатах целлюлозы n^K и щелочных целлюлозах n^W , из которых они получены

зы. Рассмотрим теперь стехиометрические составы этих щелочных целлюлоз и ксантогенатов.

Сведения о стехиометрическом составе серии ксантогенатов целлюлоз и щелочных целлюлоз приведены в табл. 1.

Графическая корреляция между величинами n^K и n^W представлена на рис. 3. Следует отметить, что абсолютная ошибка в определении n довольно велика и составляет $\pm 0,5$ моля на звено. Тем не менее, как видно из рис. 3, наблюдается надежная линейная корреляция между величинами n^K и n^W .

Эта зависимость позволяет представить механизм ксантогенирования в кристаллах щелочных целлюлоз, который состоит, по-видимому, в том, что в начале сероуглерод вытесняет из кристалла кристаллизационную воду щелочных целлюлоз, замещая ее в решетке. Вытеснение осуществляется в соответствии с соотношением между δ_{CS_2} и δ_{H_2O} (8), т. е. каждая молекула CS_2 вытесняет три молекулы воды. Таким образом, первой стадией ксантогенирования решетки щелочной целлюлозы является образование соединения включения CS_2 в решетку щелочной целлюлозы по механизму инклудирования по следующей схеме:

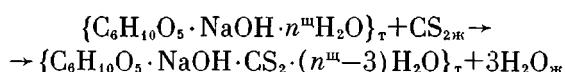


Таблица I

Стехиометрический состав кристаллических ксантогенатов целлюлозы с $\gamma_{CS_2}=43-55$ и щелочных целлюлоз, из которых они получены

γ_{CS_2}	$d_{101}^K, \text{ \AA} *$	$n^K **$	$d_{101}^W, \text{ \AA} *$	$n^W ***$	γ_{CS_2}	$d_{101}^K, \text{ \AA} *$	$n^K **$	$d_{101}^W, \text{ \AA} *$	$n^W ***$
46,4	13,9	0,86	13,2	3,9	54,6	18,3	4,21	13,6	4,2
46,8	13,9	0,86	13,2	3,9	55,0	18,2	4,13	13,6	4,2
49,4	14,8	1,55	13,5	4,1	51,0	22,6	7,50	14,2	5,1
54,3	15,7	2,23	13,5	4,1	55,0	25,2	9,45	15,2	5,4
43,3	15,7	2,23	13,8	4,3					

* Межслойевые расстояния в ксантогенате и щелочной целлюлозе.

** Рассчитано по уравнению (16).

*** Рассчитано по уравнению (6).

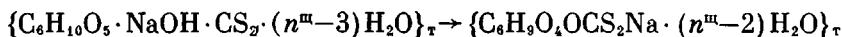
Таблица 2

Количество молекул «мигрирующей» воды при образовании кристаллогидратов ксантогената целлюлозы в расчете на один остаток глюкопиранозы

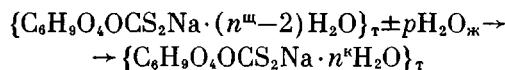
$n^{\text{ш}}$	$n^{\text{ш}} - 2$	$n^{\text{к}}$	$p = n^{\text{к}} n^{\text{ш}} + 2$	$n^{\text{ш}}$	$n^{\text{ш}} - 2$	$n^{\text{к}}$	$p = n^{\text{к}} n^{\text{ш}} + 2$
3,9	1,9	0,9	-1,0	4,2	2,2	4,2	12,0
3,9	1,9	0,9	-1,0	4,2	2,2	4,1	+1,9
4,1	2,1	1,5	-0,6	5,1	3,1	7,5	+4,4
4,1	2,1	2,2	+0,1	5,4	3,2	9,5	+6,3
4,3	2,3	2,2	-0,1				

Примечание. Отрицательные значения p означают выход воды из решетки, положительные величины p — включение дополнительных молекул воды в решетку ксантогената целлюлозы.

Следующей стадией является твердофазное ксантогенирование



И, наконец, на заключительной стадии происходит включение воды или ее выход уже из решетки ксантогената



Количество «мигрирующей» на этой стадии воды может быть легко вычислено, поскольку нам известны величины $n^{\text{ш}}$ и $n^{\text{к}}$ (табл. 2).

Таким образом, как явствует из таблицы, чем более «рыхлой», гидратированной была решетка щелочной целлюлозы, тем больше воды включает образующийся ксантогенат.

Поскольку растворимость ксантогената целлюлозы предопределяется тем, насколько «разрыхлена» его решетка, очевидно, имеет смысл вести ксантогенирование максимально гидратированных щелочных целлюлоз. В пользу этого заключения свидетельствуют данные об улучшенной фильтруемости вискоз, полученных из более гидратированных щелочных целлюлоз.

ЛИТЕРАТУРА

- Гойхман А. Ш., Соломко В. П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев, 1982. 192 с.
- Гойхман А. Ш., Каллер А. Л., Машибора Н. П., Полякова Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2599.
- Warwicker J. C. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. № 10. P. 2579.
- Warwicker J. C., Wright A. C. // J. Appl. Polymer. 1967. V. 11. № 5. P. 659.
- Гойхман А. Ш., Иоелович М. Я., Иркль Б. М. // Химия древесины. 1986. № 4. С. 7.
- Koblitz W., Kiessig H., Hess K. // Z. Elektrochemie. 1954. B. 58. № 10. S. 872.
- Hess K. // Holzforschung. 1955. B. 9. № 3. S. 65.
- Гойхман А. Ш., Каллер А. Л., Машибора Н. П., Полякова Г. В. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 2. С. 410.
- Целлюлоза и ее производные. Т. 1./Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М., 1974, 500 с.
- Гойхман А. Ш. Дис... докт. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1984. 324 с.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна Поступила в редакцию 9.IV.1986

CRYSTALLOGEICAL FEATURES AND STOICHIOMETRY OF HYDRATED CELLULOSE XANTHATES

Irklei V. M., Goikhman A. Sh.

Summary

The calculation of the stoichiometric composition of crystalline cellulose xanthates from an increase of the interplane distance d_{101} is proposed. For xanthates of the same degree of substitution the quantitative correlations between their stoichiometric composition and composition of initial crystalline alkaline celluloses samples are described. The mechanism of xanthation in crystallites of alkaline cellulose is discussed including the inclusions of carbon bisulfide into the lattice as the first stage of the process.