

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 6

УДК 541.64:539.26:547.458.81:532.72

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Роговина С. З., Жорин В. А., Шашкин Д. П.,  
Ениколопян Н. С.

Исследованы структурные изменения в целлюлозе после пластического течения под давлением и влияние растворителей различной полярности на структурные переходы. Показано, что в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых напряжений при взаимодействии целлюлозы с твердой щелочью образуется щелочная целлюлоза, степень полимеризации которой возрастает при увеличении начальной концентрации щелочи в смеси.

Природная целлюлоза является одним из самых крупнотонажных полимеров, используемых в качестве исходных материалов при производстве искусственных волокон, пленок, а также в текстильной промышленности, большое внимание уделяется ее исследованию и модификации.

Как известно, целлюлоза имеет несколько структурных модификаций, из которых наиболее распространена структура целлюлозы I (Ц-I). В результате размола на шаровой мельнице природная целлюлоза из упорядоченной кристаллической структуры Ц-I переходит в аморфное состояние; обработка же ее полярными жидкостями приводит к рекристаллизации целлюлозы и образованию другой ее структурной модификации — гидратцеллюлозы (Ц-II) [1].

Изучение поведения целлюлозы после совместного воздействия высокого давления и сдвиговых напряжений на аппаратуре типа наковален Бриджмена было проведено в работах [2, 3]. В них было исследовано изменение ММ образцов различной целлюлозы и установлено, что совместное воздействие высокого давления и сдвиговых напряжений приводит к интенсивному падению степени полимеризации. При этом увеличивается выход легко гидролизуемых продуктов при кислотном гидролизе целлюлозы. Уменьшение ММ полимеров различной химической природы при всякого рода механических воздействиях является их общим свойством [4].

В работе [5] методом ЯМР в твердой фазе было установлено, что при пластическом течении под давлением, осуществляемом на аппаратуре типа наковален, происходит аморфизация целлюлозы, а при обработке аморфных образцов раствором HCl образование высокоупорядоченной структурной модификации Ц-II.

Представляло интерес более подробно исследовать структурные изменения в целлюлозе после пластического течения под давлением методом рентгеноструктурного анализа и влияние на структурные переходы растворителей различной полярности.

Исследовали порошкообразную целлюлозу фирмы «Арбоцель» (ФРГ) со степенью полимеризации ~500. Обработку образцов проводили при давлениях 1 и 2 ГПа и комнатной температуре. Дифрактограммы образцов получали на дифрактометре ДРОН-2 с медным анодом при напряжении 30 кВ и силе тока 20 мА (Ni-фильтр). Степень полимеризации образцов после обработки под давлением измеряли по изменению вязкости в растворе железовинно-натриевого комплекса по методике [6].

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходной порошковой целлюлозы, целлюлозы, подвергшейся обработке под давлением, и целлюлозы, обрабо-

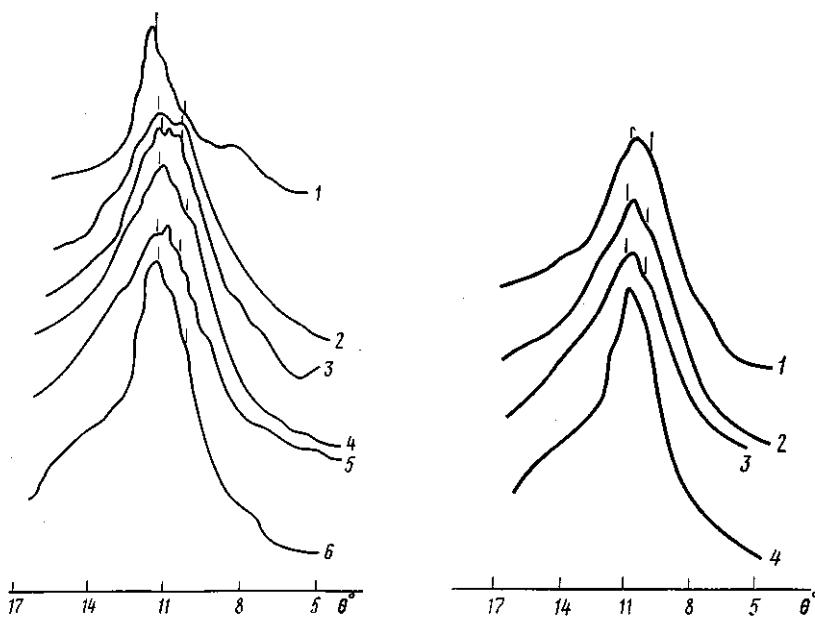


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Рентгенограммы исходной порошковой целлюлозы (1), порошковой целлюлозы после воздействия давления (2) и целлюлозы, обработанной после воздействия давления 1 ГПа гексаном (3), хлороформом (4), этанолом (5) и водой (6)

Рис. 2. Рентгенограммы образцов целлюлозы, пропитанной гексаном (1), хлороформом (2), этанолом (3) и водой (4) и обработанной под давлением 1 ГПа

тантой после воздействия высокого давления различными растворителями. В результате воздействия на целлюлозу высокого давления происходит уширение рефлекса при  $\theta=10-11^\circ$  (полужирина рефлекса на полувысоте увеличивается от 14 до 30), что свидетельствует об аморфизации образца. Дальнейшая обработка целлюлозы растворителями различной полярности — гексаном ( $\epsilon=1,8$ ), хлороформом ( $\epsilon=5,2$ ), этанолом ( $\epsilon=27,8$ ) и водой ( $\epsilon=80$ ) приводит к сужению рефлекса при  $\theta=10-11^\circ$ , причем тем большему, чем выше полярность используемого растворителя. Однако в отличие от механического размоля, воздействие высокого давления не приводит к превращению структуры Ц-І в структуру Ц-ІІ.

Обработка под давлением образцов со структурой Ц-ІІ также приводила к появлению на дифрактограммах широкого рефлекса, форма и угловое положение которого совпадали с рефлексом, полученным при обработке образцов со структурой Ц-І под давлением.

Обработке под давлением были подвергнуты образцы целлюлозы в модификации Ц-І, предварительно пропитанные различными растворителями (рис. 2). Дифрактограммы таких образцов практически совпадали с дифрактограммами образцов, которые после воздействия высокого давления были обработаны растворителями.

Согласно данным работы [7], в бикомпонентных смесях при пластическом течении изменения кристаллической решетки проявляются более сильно, чем в индивидуальных веществах. Поэтому представляло интерес исследовать структурные изменения, происходящие при взаимодействии целлюлозы с каким-либо твердым веществом.

В этой связи весьма интересен вопрос о возможности образования щелочной целлюлозы при взаимодействии целлюлозы с твердой щелочью в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых напряжений. Известно, что при обработке целлюлозы растворами щелочей происходит образование щелочной целлюлозы, сопровождающееся структурными изменениями [1]. Закономерности этих изменений подробно изуче-

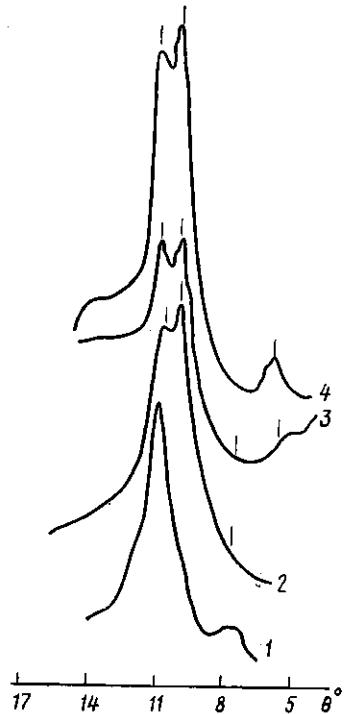


Рис. 3

Рис. 3. Рентгенограммы регенерированной щелочной целлюлозы, полученной при начальном содержании щелочи 10 (1), 20 (2), 32 (3) и 60% (4) под давлением 1 ГПа

Рис. 4. Зависимость степени полимеризации регенерированной щелочной целлюлозы от начального содержания щелочи при давлении 1 (1) и 2 ГПа (2)

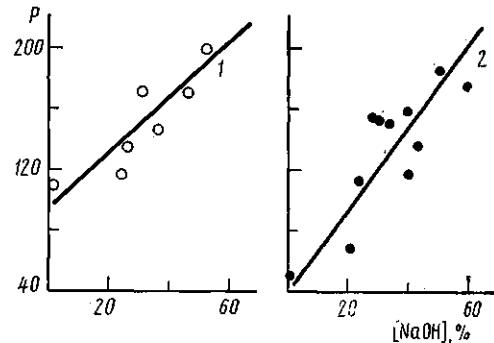


Рис. 4

ны в работах [8, 9] методом рентгеноструктурного анализа. Обычно при обработке целлюлозы растворами щелочей после регенерации целлюлозы происходит образование Ц-II вследствие изменения кристаллической ячейки целлюлозы. Роль водной щелочи сводится к проникновению молекул щелочи между целлюлозными волокнами, что приводит к набуханию целлюлозы и изменению ее структуры. Очевидно, что при обработке целлюлозы твердой щелочью такой механизм не будет иметь места.

Обработке под давлением 1 и 2 ГПа подвергали смеси целлюлозы с 10, 20, 32 и 60 вес.% NaOH. Рентгеноструктурный анализ смесей после обработки под давлением показал, что на дифрактограммах фиксируется только аморфное гало при всех исследованных концентрациях NaOH. Отмывка изоамиловым спиртом адсорбированной щелочи не приводила к каким-либо изменениям рентгеновского спектра. В то же время отмывка образцов водой как сразу же после обработки под давлением, так и после отмывки изоамиловым спиртом (регенерация целлюлозы) приводила к существенному изменению дифракционной картины: кристаллическая структура Ц-I с характерными пиками при  $\theta=10$  и  $8^\circ$  разрушалась и происходило образование кристаллической структуры Ц-II с характерными для нее рефлексами при  $\theta=10$  и  $6^\circ$ . На рис. 3 приведены рентгенограммы регенерированной щелочной целлюлозы, полученной при различном начальном содержании щелочи. Из приведенных данных отчетливо виден переход от структуры Ц-I при 10%-ном содержании щелочи к четко выраженной структуре Ц-II при 60%-ном содержании щелочи. Это согласуется с результатами работ [8, 9] по исследованию структуры щелочной целлюлозы, полученной при обработке ее растворами щелочей различной концентрации.

Параллельно со структурными исследованиями щелочной целлюлозы были проведены исследования степени замещения гидроксильных групп целлюлозы  $\gamma$ . Для определения  $\gamma$  навеску щелочной целлюлозы неоднократно отмывали от адсорбированной щелочи изоамиловым спиртом до нейтральной реакции, затем промывали водой и оттитровывали 0,1 н.  $H_2SO_4$ . По количеству пошедшей на титрование кислоты определяли  $\gamma$ . Оказалось, что  $\gamma$  зависит от начального содержания щелочи в смеси и возрастает с его увеличением, достигая максимального значения  $\gamma \approx 60-70$ .

при начальной концентрации NaOH 25–45 %. Дальнейшее увеличение начальной концентрации NaOH приводит к некоторому падению  $\gamma$ , что связано, по-видимому, с блокированием щелочью гидроксильных групп целлюлозы. Изменение давления от 1 до 2 ГПа практически не влияет на значения  $\gamma$ .

На рис. 4 приведены результаты по измерению степени полимеризации регенерированной щелочной целлюлозы в зависимости от начального содержания NaOH. Как видно из рисунка, степень полимеризации возрастает с увеличением концентрации NaOH в смеси. По-видимому, увеличение начального содержания щелочи приводит к снижению интенсивности деструкции цепей целлюлозы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., 1872. С. 48.
2. Белуга Я. М., Жорин В. А., Иванов В. В., Эпштейн Я. В., Быков В. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 5. С. 1137.
3. Белуга Я. М., Жорин В. А., Иванов В. В., Быков В. А., Эпштейн Я. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 135.
4. Барамбайм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1978. С. 384.
5. Жорин В. А., Марченко Г. Н., Жбанков Р. Г., Шипина О. Т., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28 № 9. С. 712.
6. Оболенская А. В., Щеголев В. П., Аким Г. Л., Аким Э. Л., Коссович Н. Л., Емельянова И. З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965.
7. Жорин В. А., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 1444.
8. Иоелович М. Я., Веверис Г. П. // Химия древесины. 1983. № 2. С. 10.
9. Иоелович М. Я., Веверис Г. П. // Химия древесины. 1984. № 6. С. 36.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18.XII.1987

Институт синтетических полимерных  
материалов АН СССР

#### X-RAY STUDY OF CELLULOSE AFTER PLASTIC FLOW UNDER PRESSURE

Rogovina S. Z., Zhorin V. A., Shashkin D. P., Yenikolopyan N. S.

#### Summary

Structural changes in cellulose after plastic flow under pressure and influence of solvents of various polarity on structural transitions have been studied. In conditions of simultaneous action of high pressure and shear stress the interaction of cellulose with solid alkali results in formation of alkaline cellulose. The degree of polymerization of regenerate alkaline cellulose is increased with increase of the initial concentration of alkali in the mixture.