

И. А. ЛИТВИНОВ, Н. В. МИХАЙЛОВ, Г. М. ТЕРЕХОВА

**О СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ ЕЕ КСАНТОГЕНОВЫХ
ЭФИРОВ В БЛОКАХ**

(Представлено академиком К. А. Андриановым 8 VII 1971)

Одной из главных причин, препятствующих кристаллизации гидратцеллюлозы, является высокая жесткость ее макромолекул, обусловленная наличием внутри- и межмолекулярных водородных связей. Проявление этого эффекта в гидратцеллюлозе, находящейся в конденсированном состоянии, усиливается условиями осаждения ее из растворов ксантогеновых эфиров целлюлозы, характерными высокой скоростью регенерации гидратцеллюлозы из ее эфиров, принятой обычно при формировании волокон и пленок по вискозному способу.

Поскольку температура стеклования гидратцеллюлозы лежит выше температуры ее химического разложения ⁽¹⁾, то гидратцеллюлозу в обычных условиях ее выделения из растворов ксантогеновых эфиров закристаллизовать не удавалось ⁽²⁾. Вместе с тем можно ожидать, что в концентрированных растворах ксантогеновых эфиров целлюлозы существуют надмолекулярные агрегаты с хорошим межмолекулярным порядком, обусловленным высокой стереорегулярностью исходных макромолекул целлюлозы, и преимуществом межмолекулярного взаимодействия перед энергией теплового движения, характерным для полимеров ⁽³⁾.

Если провести разложение ксантогеновых эфиров целлюлозы, так чтобы при отщеплении тиокарбоновых групп не сильно нарушался установившийся межмолекулярный порядок, то можно, вероятно, получить конденсированное состояние гидратцеллюлозы с хорошим структурным порядком. В последнее время Маеда с сотрудниками ⁽⁴⁾ показал, что при медленном щелочном гидролизе разбавленных растворов ксантогеновых эфиров целлюлозы в изотермических условиях протекает кристаллизация образующейся гидратцеллюлозы.

Настоящая работа посвящена изучению гидратцеллюлозы, полученной при медленном разложении концентрированных растворов ксантогеновых эфиров целлюлозы в блоках в условиях щелочного гидролиза.

Объектом исследования служили растворы ксантогенового эфира целлюлозы, представляющие собой 8% раствор целлюлозы в 7% растворе едкого натра. Щелочной гидролиз проводили, заливая раствор в герметичную кювету с зазором между стенками 5—15 мм. Щелочной гидролиз ксантогеновых эфиров целлюлозы проходил медленно при комнатной температуре в течение 5—14 дней, после чего регенерированную целлюлозу отмывали водой, затем промывали в кислой ванне и снова водой до нейтральной реакции. Высушивание полученных таким образом образцов гидратцеллюлозы проводили при комнатной температуре. Образцы гидратцеллюлозы ориентировали под действием постоянной нагрузки, прикладываемой к влажной свежерегенерированной гидратцеллюлозе в течение двух суток. Для этого из блока гидратцеллюлозы вырезали образцы диаметром 10 мм и высотой 5—15 мм, помещали в прессформу из полиметилметакрилата и прикладывали нагрузку 20—40 кГ/см². В ходе деформации высота образца уменьшалась в 3—4 раза.

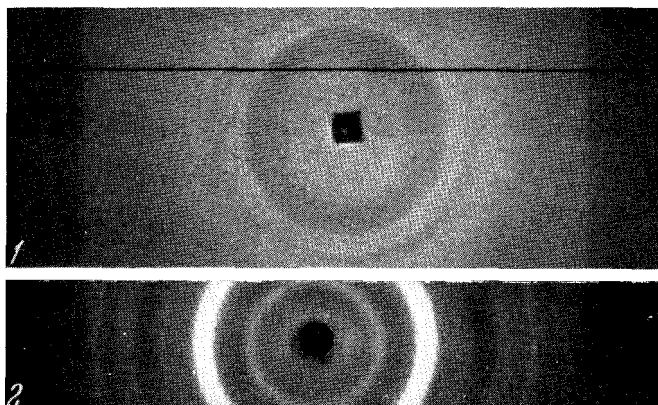


Рис. 1. Рентгенограмма свежерегенерированной (1) и высушенной гидратцеллюлозы (2)

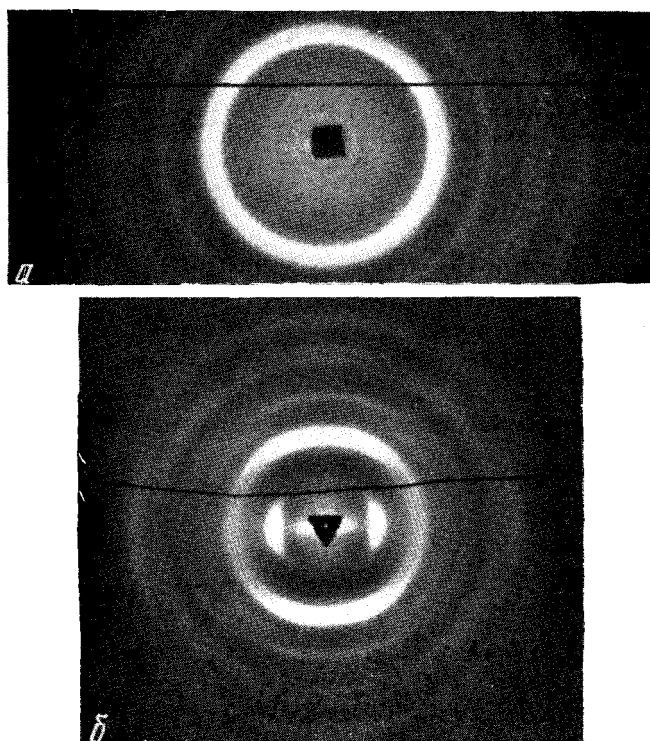


Рис. 2. Рентгенограммы ориентированной гидратцеллюлозы. *a* — направление падения рентгеновского луча совпадает с направлением действия нагрузки и *б* — перпендикулярно действию нагрузки

По данным элементного анализа содержание углерода и водорода в образцах составляло 43,44 и 6,37% соответственно. Зола не обнаружено. Содержание серы не превышало 0,2%. Степень полимеризации гидратцеллюлозы была равна 280 и 200 для двух различных образцов.

С полученных образцов снимали рентгенограммы на установке рентгеноструктурного анализа типа УРС-60 на фильтрованном никелем излучении меди на камерах типа РКСО и РКУ-114. Влажные образцы гидратцеллюлозы предварительно запаивали в капилляры и затем проводили съемку.

Особенность примененного метода разложения ксантогеновых эфиров целлюлозы заключается в том, что отщепление тиокарбоновых групп происходит достаточно медленно в отсутствие градиента концентраций, который имеет место при обычном способе получения гидратцеллюлозы. В этих условиях можно ожидать появления хорошего межмолекулярного порядка в выделяющейся гидратцеллюлозе. Действительно, рентгенограмма гидратцеллюлозы, снятая с влажного образца (рис. 1, 1), показывает две четкие интерференции, указывающие на хороший межмолекулярный порядок при наличии большого фона, вызванного некогерентным рассеянием воды. На рис. 1, 2 показана рентгенограмма образца той же гидратцеллюлозы после высушивания его на воздухе в течение двух дней при комнатной температуре. Как видно, при этом проявляются дополнительные интерференции, указывающие на совершенствование межмолекулярного и внутримолекулярного порядка. Слабо опалесцирующий гель гидратцеллюлозы при высушивании мутнеет и приобретает высокую прочность.

Весьма интересно, что степень набухания свежерегенерированного геля гидратцеллюлозы составляет величину больше 400%, а степень набухания высушенного образца и затем подвергнутого вторичному набуханию в воде в течение двух суток не превышает 70%. Этот факт можно объяснить тем, что в процессе высушивания образуются дополнительные водородные связи, приводящие к столь сильному межмолекулярному взаимодействию, что при повторном набухании образовавшаяся сетка водородных связей не может быть значительно разрушена диффундирующими в гидратцеллюлозу молекулами воды.

Рентгенограмма, полученная с высушенного объекта, имеет 12 интерференционных линий. Наиболее интенсивными являются линии 7,4; 4,44 и 4,05 Å, которые обычно приписывают гидратцеллюлозе ⁽⁵⁾. Появление дополнительных интерференций 15; 3,43; 3,13; 2,58; 2,46; 2,21; 1,99; 1,88; 1,70, не встречающихся обычно в изотропных образцах гидратцеллюлозы, свидетельствует о возникновении в данных условиях новых элементов симметрии дальнего порядка, возможно связанных с фазовым переходом, который характерен для кристаллизации полимера, полученного при медленном разложении ксантогената целлюлозы в условиях щелочного гидролиза.

При одноосной деформации геля гидратцеллюлозы происходит перераспределение интенсивности интерференционных линий и наблюдается появление текстуры.

На рис. 2а представлена рентгенограмма ориентированного образца гидратцеллюлозы, полученная при прохождении пучка рентгеновских лучей в направлении действия сжимающей силы. Происходит исчезновение линии 7,4 Å и вместо нее появляются два диффузных кольца, а также имеет место небольшое перераспределение интенсивностей других линий.

Если образец повернуть на 90° так, чтобы рентгеновский луч падал перпендикулярно направлению действия сжимающей силы, то на рентгенограмме появляются четкие рефлексы (рис. 2б). Возникает необычный тип текстуры, в котором интерференции, соответствующие периоду 7,4 Å, располагаются вдоль действия сжимающей силы, а линия 4,44 Å и распадающаяся на 4 рефлекса линия 4,05 Å располагаются в перпендикулярном направлении. Остальные линии также преобразуются в дуги, расположен-

ные на экваторе, меридиане и в квадрантах. Этот тип ориентации соответствует случаю, когда плоскости (101) гидратцеллюлозы ориентированы перпендикулярно направлению усадки или действию сжимающей силы (⁶).

Текстура образцов сохраняется после продолжительного кипячения в воде, глицерине и нагревании на воздухе при 180°.

Таким образом, при медленном разложении концентрированных растворов ксантогеновых эфиров целлюлозы при щелочном гидролизе в блоке впервые удалось получить гидратцеллюлозу с хорошим межмолекулярным и внутримолекулярным порядком, насчитывающим 12 интерференционных линий, и ориентировать ее под давлением. В ориентированных образцах гидратцеллюлозы макромолекулы располагаются так, что плоскости (101) перпендикулярны направлению действия силы.

Если подобрать условия, достаточно близкие к равновесным, то в процессе перехода от ксантогеновых эфиров целлюлозы к гидратцеллюлозе и при последующем высушивании геля, по-видимому, удастся получить гидратцеллюлозы с более совершенным структурным порядком.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР

Поступило
29 VI 1971

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, ДАН, **130**, 356 (1960).
² В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, В. И. Елинек, Тр. VI конфер. по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1949, стр. 281. ³ В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1967. ⁴ H. Maeda, H. Kawada, T. Kawai, Preprints of Scientific Papers IUPAC A11.9, Toronto, 1968. ⁵ Cellulose and Cellulose Derivatives, Part I, N. Y., 1954. ⁶ W. A. Sisson, J. Phys. Chem., **44**, 513 (1940).