

А. П. БОБРОВСКИЙ, Е. В. ГЕРТ, А. П. ФИЛАНЧУК,  
И. А. БАШМАКОВ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

## ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКИСЛОВ АЗОТА

Нами уже отмечалось [1, 2], что природная целлюлоза в результате кратковременной обработки окислами азота и последующей отмывки их водой или диэтиловым эфиром претерпевает глубокую декристаллизацию. Это же наблюдали [3, 4] и при обработке целлюлозы безводным метил- или этиламинол в сочетании с отмывкой амина индифферентной по отношению к полимеру жидкостью. Установлено, что набухание целлюлозы в аминах приводит к преобразованию ее кристаллической решетки в более объемную решетку комплекса целлюлоза — амин, при разрушении которого постепенным вымыванием амина жидкостью, не оказывающей пластифицирующего влияния на целлюлозу, возникает аморфный материал [3, 4], обладающий высокой реакционной способностью [3].

Целлюлоза, являясь гидрофильным пористым адсорбентом, всегда содержит воду, взаимодействие которой с окислами азота приводит, как известно [5], к образованию азотной и азотистой кислот. Образование их имеет место и при отмывке целлюлозы от окислов азота водой или жидкостью, содержащей воду. В ранних работах [6—8] описаны комплексы целлюлозы с азотной кислотой (соединения Кнехта), образующиеся при концентрации кислоты (68—69%), когда этерификация целлюлозы исключается. Известно также [7, 9], что природная целлюлоза в результате набухания в азотной кислоте концентрации более 60%, отмывки от кислоты и высушивания превращается в целлюлозу-II. Представляло интерес выявить влияние степени влажности, а также характера отмывки на преобразование структуры, изменение степени полимеризации (СП) и химического состава целлюлозы, обработанной окислами азота.

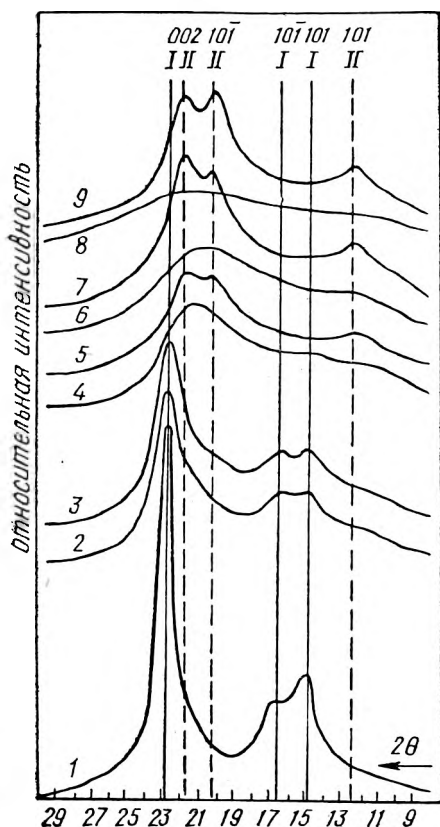


Рис. 1. Рентгенограммы исходного (1) и подвергнутого обработке окислами азота (2—9) образцов хлопковой целлюлозы различной влажности:

- 2, 3 — высушенных при 105° С в течение 10 ч препаратов, отмывтых после обработки соответственно водой и гексаном;
- 4, 6, 8 — с влажностью 6,3, 18 и 36,4%, отмывтых после обработки водой;
- 5, 7, 9 — с влажностью 6,3, 18 и 36,4%, отмывтых после обработки гексаном

### Экспериментальная часть

Препараты различной влажности получали на основе воздушно-сухой (вл. 6,5%) хлопковой целлюлозы (СП = 2700). К «сухой» целлюлозе относили образцы, выдержанные в течение 3—10 ч в сушильном шкафу при 105—110° С. Увлажнение исходного материала до 18% до-

стегали выдерживанием в эксикаторе над насыщенным раствором  $\text{CaHPO}_4$ . Препараты с влажностью 36—37% получали посредством отделения капиллярно-связанной влаги от предельно набухшего полимера посредством центрифугирования [10].

Перечисленные препараты обрабатывали при комнатной температуре путем погружения 2 г материала в 50 мл окислов азота на 15 с, после чего образцы извлекали из склянки, промывали водой или гексаном и сушили при 50—60° С. Параллельно в этих же условиях препараты обрабатывали окислами азота, содержащими 0,5 г гидрохинона. Рентгенограммы образцов записывали на приборе ДРОН-2.0 в условиях, приведенных в работе [2]. Среднюю величину СП препаратов определяли вискозиметрическим методом, используя кадоксеновые растворы [11]. Химический анализ препаратов на содержание в них карбоксильных групп и связанного азота проводили согласно методикам [12, 13].

Рентгенограммы обработанных окислами азота препаратов целлюлозы, отличающихся содержанием воды, приведены на рис. 1 (кривые 2—9), наряду с рентгенограммой исходного материала (кривая 1). Как видно, наименее декристаллизованной и видоизмененной со структурной точки зрения оказывается «сухая» целлюлоза (кривые 2, 3). Увеличение времени высушивания от 3 до 10 ч приводило к заметному уменьшению степени декристаллизации. Независимо от типа жидкости (вода или гексан), используемой для отмывки «сухого» препарата от окислов азота, структура исходного материала (целлюлоза-I) в целом сохраняется. Признаком незначительного превращения целлюлозы-I в целлюлозу-II является появление на дифракционных кривых 2 и 3 небольшого плеча при угле рассеяния  $2\theta = 20^\circ$ . Данные образцы после гетерогенного гидролиза кипящей 2,5 Н  $\text{HCl}$  в течение часа характеризуются более отчетливой рентгенограммой (кривая 1, рис. 2), из которой также следует, что доля материала, претерпевшего структурный переход в результате обработки окислами азота «сухой» целлюлозы, невелика.

Контакт с окислами азота препаратов, содержащих воду, приводит к более глубокому преобразованию структуры исходного материала, характер которого зависит от степени влажности целлюлозы и природы промывной жидкости. При удалении окислов азота из этих препаратов водой целлюлоза превращается в аморфное вещество (кривые 4, 6, 8, рис. 1). Степень аморфизации возрастает по мере повышения влажности исходного образца. Индекс порядка, рассчитанный по рентгенограммам

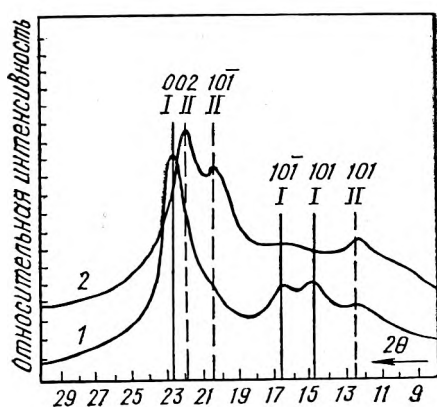


Рис. 2. Рентгенограммы образцов хлопковой целлюлозы, подвергнутых гетерогенному гидролизу, после обработки окислами азота в «сухом» (1) и увлажненном до 18% (2) состоянии в сочетании с отмывкой водой

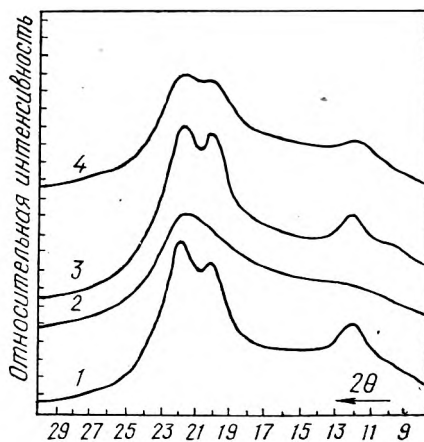


Рис. 3. Рентгенограммы исходного (1) и подвергнутых обработке окислами азота (2—4) образцов мерсеризованной хлопковой целлюлозы различной влажности:

2, 3 — с влажностью 8,3%, отмывтых после обработки водой и гексаном соответственно; 4 — высушенного при 105° С в течение 10 ч препарата, отмывтого после обработки водой

1, 2, 4, 6, 8 (см. рис. 1), согласно методу Сегала [14], уменьшается от 0,82 (исходный образец) до 0,60 у «сухого» препарата, 0,30 у воздушно-сухого препарата, 0,19 у препарата с влажностью 18% и 0,09 у препарата с влажностью 36,4%. Таким образом, препарат, содержащий 36,4% воды, оказывается аморфизованным практически полностью. Материал, остающийся после гетерогенного гидролиза аморфизованных препаратов, характеризуется рентгенограммой целлюлозы-II (кривая 2, рис. 2). Следует отметить, что очень слабые размытые рефлексы целлюлозы-II проявляются зачастую на рентгенограммах негидролизированных образцов воздушно-сухой природной целлюлозы после обработки их окислами азота и отмывки водой [2]. Следовательно, в процессе контакта с окислами азота природной целлюлозы, содержащей воду, и последующей водной отмывки образца, структура кристаллической целлюлозы-I трансформируется в структуру аморфной целлюлозы-II. В случае отмывки от окислов азота препаратов воздушно-сухой и увлажненной целлюлозы гексаном происходит подобное мерсеризации превращение целлюлозы-I в структурно-упорядоченную форму целлюлозы-II. Степень структурной упорядоченности возникающей целлюлозы-II тем выше, чем больше воды содержит исходный материал (кривые 5, 7, 9, рис. 1).

Поскольку аморфизация природной целлюлозы под действием окислов азота протекает через превращение целлюлозы-I в целлюлозу-II, то представляло интерес выявить влияние рассматриваемой обработки на структуру «сухой» и содержащей воду кристаллической целлюлозы-II. На рис. 3 приведены соответствующие рентгенограммы мерсеризованной 18%-ным раствором NaOH хлопковой целлюлозы в исходном состоянии (кривая 1) и после обработки окислами азота (кривые 2—4). Препарат воздушно-сухой мерсеризованной целлюлозы (вл. 8,3%) декристаллизуется лишь в случае удаления из него окислов азота водой (кривая 2), в то время как после отмывки гексаном кристаллическость остается практически неизменной (кривая 3). Высушивание мерсеризованной целлюлозы существенно уменьшает степень ее аморфизации под действием окислов азота и водной отмывки. «Сухой» препарат после указанной обработки характеризуется рентгенограммой (кривая 4) с несколько менее интенсивными рефлексами, чем на дифракционной кривой исходного материала.

Из приведенных данных следует, что в процессе преобразования структуры природной целлюлозы при обработке ее окислами азота большая роль принадлежит воде как сорбированной целлюлозным препаратом, так и используемой для его отмывки. Удаление сорбированной воды высушиванием, которое, безусловно, не может быть полным, предотвращает превращение целлюлозы-I в целлюлозу-II, а также аморфизацию целлюлозы-II. Одной из возможных причин повышенной устойчивости структуры «сухой» целлюлозы по отношению к окислам азота может быть затруднение капиллярного транспорта последних в глубь волокон вследствие закупорки капилляров в процессе высушивания полимера при высоких температурах [15]. Увлажнение материала, напротив, способствует усилению капиллярного проникновения. Однако при этом неизбежно взаимодействие окислов азота с водой, а следовательно, образование азотной и азотистой кислот. Известно, что в азотной кислоте концентрации менее 60% целлюлоза набухает не больше, чем в воде [16]. При более высоких концентрациях кислоты набухание носит как меж-, так и внутрикристаллический характер, вследствие чего целлюлоза-I превращается в целлюлозу-II [7, 9]. Можно предполагать поэтому, что наблюдаемый структурный переход обусловлен набуханием исходного материала в азотной кислоте, образующейся при взаимодействии воды целлюлозы с окислами азота. Однако из литературы [5] следует, что путем поглощения окислов азота при атмосферном давлении трудно получить кислоту концентрации более 50%. Для получения концентрированной (выше 65%) азотной кислоты (наряду с применением избытка высококонцентрированной жидкой четырехоксида азота) необходимо

создать высокое давление кислорода при взаимодействии окислов азота с водой и проводить этот процесс при повышенной температуре. Это обстоятельство не позволяет сделать однозначного заключения о протекании структурного превращения целлюлозы лишь за счет набухания ее в образующейся азотной кислоте.

Таблица 1

Значения средней СП подвергнутых обработке препаратов хлопковой целлюлозы различной влажности

Условия обработки и влажность целлюлозы, %	Среда для отмывки	
	вода	гексан
Без ингибитора деполимеризации «Сухая»	570	340
Вл. 6,3	400	260
Вл. 18	270	240
Вл. 36,4	220	200
С ингибитором деполимеризации «Сухая»	2250	1680
Вл. 6,3	2030	1600
Вл. 18	1430	1110
Вл. 36,4	1200	1030

Таблица 2

Результаты химического анализа препаратов

Влажность целлюлозы, %	Среда для отмывки окислов азота	Кол-во гр.—COOH, %	Кол-во связанного азота, %
6,3	Вода	0,04	0,03
18	Вода	0,05	0,04
«Сухая»	Вода	0,05	0,03
6,3	Гексан	0,05	0,03
18	Гексан	0,05	0,03
«Сухая»	Гексан	0,04	0,03

Примечание. В исходном, не подвергнутом обработке препарате фиксируется данными методами — 0,04% гр.—COOH и 0,03% связанного азота.

Стадия отмывки полимера от окислов азота также оказывает существенное влияние на характер преобразования структуры в том случае, когда исходный препарат содержит сорбированную воду. Длительная отмывка образцов гексаном, инертным по отношению к целлюлозе, окислам азота и азотной кислоте, приводит к структурно-упорядоченной форме целлюлозы-II. В то же время при значительно более быстром удалении окислов азота водой, взаимодействующей со всеми компонентами системы, получается аморфный материал. Как уже отмечалось, при аморфизации целлюлозы аминами наблюдается обратная закономерность. Аморфный материал возникает лишь при вымывании амина инертной жидкостью [3, 4, 15]. Кроме того, при обработке комплексов целлюлозы с аминами водой проявляется эффект «памяти», заключающийся в регенерации комплекса в ту структурную модификацию целлюлозы, на основе которой данный комплекс получен [3, 17]. Различие закономерностей изменения структуры целлюлозы под действием аминов и окислов азота свидетельствует, очевидно, о различии механизмов этих процессов, хотя вероятность образования промежуточных комплексных соединений целлюлозы с азотной кислотой и окислами азота не исключена. Приведенные данные позволяют высказать предположение о том, что глубокое преобразование кристаллической структуры природной целлюлозы под действием окислов азота возможно лишь в присутствии воды. Выяснение механизма перестройки и, в частности, причин аморфизации материала требует специальных экспериментов.

Добавка к окислам азота ингибитора цепной деструкции не изменяет характера рассмотренных закономерностей преобразования структуры хлопковой целлюлозы различной влажности, а лишь существенно уменьшает степень деполимеризации исходного материала (табл. 1). Величина снижения СП при всех условиях обработки и отмывки препаратов возрастает по мере повышения их влажности. Образцы, отмываемые водой, характеризуются более высокими значениями СП по сравнению с образ-

цами, отмытыми гексаном, что согласуется с данными работы [18]. Однако с возрастанием влажности препаратов это различие заметно уменьшается.

В табл. 2 приведены результаты химического анализа исследуемых препаратов на содержание в них карбоксильных групп и связанного азота. Как видно, независимо от влажности препаратов и условий их отмытки от окислов азота, функциональный состав макромолекул целлюлозы остается практически неизменным. Отсутствие признаков нитрования даже в условиях длительной отмытки образцов гексаном свидетельствует о том, что при контакте окислов азота с целлюлозой, содержащей воду, не происходит образование концентрированной азотной кислоты. По данным [16], нитрование целлюлозы азотной кислотой начинается при концентрации последней выше 69%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Капуцкий Ф. Н., Башмаков И. А., Герт Е. В., Бобровский А. П.—ЖПХ, 1976, т. 42, № 11, с. 2476.
2. Капуцкий Ф. Н., Бобровский А. П., Герт Е. В., Башмаков И. А.—ЖПХ, 1979, т. 52, № 4, с. 900.
3. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы.—Л., 1976.
4. Аким Э. Л., Перепечкин Л. П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетата целлюлозы.—М., 1971.
5. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты.—М., 1970.
6. Trogus C.—Cellulosechem, 1934, v. 15, p. 104.
7. Katz J. R., Hess K.—Z. Physik Chem. Leipzig, 1927, B. 122, S. 126.
8. Andress K. R.—Z. Physik Chem. Leipzig, 1928, B. 136, S. 279.
9. Chedin J., Marsandon A.—Chim. Ind. Paris, 1954, v. 71, p. 55.
10. Fahmy B. Y., Moberok F.—Svensk. Papperstidning, 1971, v. 74, p. 2.
11. Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самсонова Т. И.—ЖПХ, 1966, т. 39, № 1, с. 176.
12. Meesok B., Purves C. B.—Pap. Trade J., 1946, v. 123, p. 35.
13. Губен-Вейль. Методы органической химии.—М., 1967, т. 2, с. 68.
14. Segal L., Greely J., Martin A., Conrad C.—Textile Res. J., 1959, v. 29, p. 786.
15. Панков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой.—М., 1976.
16. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байкля и Сегала. М., 1974.
17. Segal L., Greely J. J.—J. Polymer Sci, 1961, v. 50, p. 451.
18. Молдышев А., Кузнецова Н. Я., Колоно В. А.—Изв. АН Кирг. ССР, 1972, № 3, с. 52.

НИИ ФХП

Поступила в редакцию  
05.02.80.

УДК 661.728.89

Н. В. ГОЛУБ, Т. Л. ЮРКШТОВИЧ,  
С. В. ТКАЧЕВ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

### НАБУХАНИЕ ДИЭТИЛАМИНООКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В БИНАРНЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Целлюлоза, являющаяся наиболее дешевым, доступным и широко распространенным в природе полимером, легко поддается химическим модификациям, что позволяет получать ионообменные материалы на ее основе. Известны и достаточно полно исследованы многие катионообменные производные целлюлозы — монокарбоксилцеллюлоза, фосфатцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и др. Тем не менее в литературе имеется очень мало данных по физико-химическим, в том числе и сорбционным, свойствам анионитов на основе целлюлозы, которые, несомненно, также представляют большой научный и практический интерес.