

в то время, как для фенола 0,056. Всаливание анилина при значениях ионной силы раствора LiBr от 0,1 до 1,0 связано, очевидно, с более сильным взаимодействием (гидратированного) катиона лития с молекулами анилина, смещение электронной плотности в молекулах которых от NH_2 -группы к бензольному кольцу происходит в большей степени, чем в случае фенола [7]. И только дальнейшее увеличение ионной силы до 2,0 приводит к небольшому высаливанию, сорбция возрастает (рис. 2).

Изменение набухания ионита АП-2-8П в растворах изученных электролитов не является, по-видимому, ответственным за сорбцию фенола и анилина, так как корреляции между набуханием и сорбцией не наблюдается.

Набухание анионита АП-2-8П в бромидной форме в растворах LiBr, NaBr, MgBr_2 и AlBr_3 меньше, чем в воде, причем с увеличением ионной силы от 0,1 до 2,0 набухание уменьшается (рис. 3).

Уменьшение набухания связано с изменением полярности среды, падением разности осмотического давления внешнего раствора и раствора, находящегося в фазе ионита. При этом снижается активность воды в результате связывания части ее в гидратную воду.

Наиболее резкое уменьшение набухания в растворах LiBr обусловлено сильным структурирующим влиянием катиона и меньшим, чем в случае MgBr_2 и AlBr_3 , разрушающим действием анионов, концентрация которых при данном значении μ будет наименьшей в случае LiBr.

Таким образом, на сорбцию фенола и анилина ионитом АП-2-8П в присутствии LiBr, NaBr, MgBr_2 и AlBr_3 влияет структурирующее действие ионов соли, а также наличие электростатического взаимодействия гидратированных молекул сорбата с катионами соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Станкевич И. Б., Скороход О. Р.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 3, с. 21.
2. Long F., McDevit W.—Chem. Revs., 1952, v. 51, p. 119.
3. Самойлов О. Я.—Радиохимия, 1966, т. 7, с. 15.
4. Скороход О. Р., Станкевич И. Б.—Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1965, № 3, с. 22.
5. Steigman J., Dobrov J.—J. Phys. Chem., 1978, v. 10, p. 3414.
6. Арьев И. А., Гороновский И. Т.—Укр. хим. ж., 1976, № 12, с. 1288.
7. Виноградов Е. Е., Яшкичев В. И.—ЖСХ, 1966, т. 7, с. 103.

Поступила в редакцию
17.05.79.

Кафедра общей химии и методики
преподавания химии

УДК 547.458.81 : 456.174 : 541.183

А. П. БОБРОВСКИЙ, Е. В. ГЕРТ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ДЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИРОДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКИСЛОВ АЗОТА

Природная целлюлоза, как и другие высокомолекулярные соединения, является структурно-неоднородным материалом, в котором области с различной степенью порядка в расположении макромолекул и их агрегатов определенным образом взаимосвязаны, образуя микрофибриллы. Ввиду нерастворимости целлюлозы в реагентах, используемых для получения ее производных, реакции протекают в гетерогенных условиях и лишь в некоторых случаях, при достижении высокой степени замещения гидроксильных групп, могут завершаться образованием гомогенного раствора. Структурная неоднородность, обуславливающая различную скорость диффузии реагентов в различные участки волокна, является основной причиной постепенного замедления ряда химических реакций целлюлозы и неравномерного их протекания в объеме материала.

Для уменьшения структурной неоднородности целлюлозы предложен

ряд методов [1—6], наиболее эффективный из которых заключается в обработке ее безводным метил-или этиламиноом [4—6] с последующим вытеснением амина индифферентной по отношению к полимеру жидкостью. Эффективность данной обработки по сравнению с другими методами обусловлена тем, что она приводит не только к восстановлению пористой структуры целлюлозы в аморфных областях вследствие набухания, но и к аморфизации кристаллической ее части.

Несомненный интерес в этом отношении представляет отмечавшаяся нами в работах [7, 8] возможность декристаллизации целлюлозы окислами азота, осуществление которой значительно проще по сравнению с обработкой аминами. Аморфизация целлюлозы аминами осложнена необходимостью проведения обработки при низких (-10 — $+4^{\circ}\text{C}$) температурах, а также необходимостью использования для вытеснения амина из полимера жидкостей, не способных повышать сегментальной подвижности макромолекул, например, хлороформа или последовательно метанола, ацетона, гептана [5]. В то же время декристаллизация целлюлозы жидкими окислами азота может быть осуществлена при комнатной температуре, причем для удаления окислов азота из полимера вполне приемлемой оказывается водная промывка. Предельно возможная степень декристаллизации достигается за 15 с контакта целлюлозы с окислами азота [8], хотя действие окислов азота на полимер в течение небольшого времени, безусловно, имеет место и в процессе отмывки. В данной работе проведено более детальное изучение закономерностей декристаллизации и деполимеризации природной целлюлозы под действием жидких окислов азота.

Обработка целлюлозы заключалась в погружении при комнатной температуре 1 г образца на 1 мин в 50 мл окислов азота, после чего следовала отмывка полимера водой до нейтральной реакции промывных вод и сушка при 60 — 70°C . Все рентгенограммы записывали в идентичных условиях на приборе ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ — излучение, Ni — фильтр) с вращающихся образцов в виде таблеток одинаковой массы при скорости сканирования сцинтилляционного счетчика 1 град/мин. Значения степеней полимеризации (СП) всех образцов определяли по вязкости их кадоксеновых растворов, используя приведенные в литературе методику приготовления растворителя [9] и значения констант [10].

На рис. 1 (кривые 1, 2) представлены рентгенограммы исходных и обработанных в течение 1 мин окислами азота образцов различных типов природной целлюлозы. Как видно из сравнения рентгенограмм 1 и 2, эффект аморфизации в результате приведенной обработки во всех случаях выражен очень отчетливо, несмотря на отмывку образцов от окислов азота водой с последующей сушкой.

Однако окислы азота, декристаллизуя природную целлюлозу, одновременно с большой скоростью сильно ее деполимеризуют. Максимальная степень деполимеризации достигается за первую минуту контакта целлюлозы с окислами азота [8] и слабо зависит от типа целлюлозы и величины ее исходной молекулярной массы. Так, например, величина СП использованных видов природной целлюлозы после минутного контакта с окислами азота и водной промывки уменьшается следующим образом: у хлопковой целлюлозы от 1200 до 300; у древесной целлюлозы для ацетилирования «Флоренъ» (США) от 1150 до 320; у хлопковой целлюлозы для ацетилирования от 2700 до 330; у целлюлозы в виде хроматографической бумаги марки FN-15 (ГДР) от 2100 до 310. Таким образом, величины СП декристаллизованной природной целлюлозы различных типов и различной исходной молекулярной массы практически совпадают в пределах ошибки измерения.

Степень деполимеризации целлюлозы в результате контакта с окислами азота может быть существенно уменьшена, если обработку вести в присутствии ингибиторов деполимеризации, подобно тому, как это отмечалось авторами [11], изучавшими действие на целлюлозу окислов азота, растворенных в гексане. В нашей работе для предотвращения интенсивной деполимеризации целлюлозы в окислы азота добавляли гидрохинон.

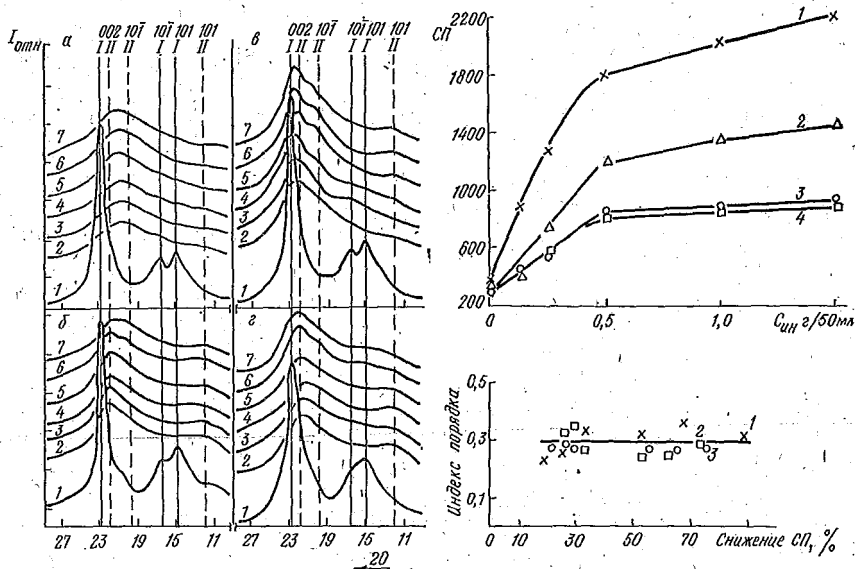


Рис. 1. Рентгенограммы исходных (1) и обработанных в течение 1 мин окислами азота в присутствии различных количеств ингибитора деполимеризации (2—7) образцов:

а — хлопковой целлюлозы ($СП_{\text{исх}} = 1200$); б — хлопковой целлюлозы ($СП_{\text{исх}} = 2700$); а — хроматографической бумаги FN-15 (ГДР); г — древесной целлюлозы «Флоренсье» (США). Концентрация ингибитора в окислах азота, вес. %:
2 — 0; 3 — 0,17; 4 — 0,33; 5 — 0,70; 6 — 1,30; 7 — 2,00

Рис. 2. Влияние концентрации ингибитора деполимеризации в окислах азота на СП образцов природной целлюлозы, декристаллизованных обработкой в течение 1 мин и отмытых водой:

1 — хлопковая целлюлоза ($СП_{\text{исх}} = 2700$); 2 — хроматографическая бумага ($СП_{\text{исх}} = 2100$); 3 — хлопковая целлюлоза ($СП_{\text{исх}} = 1200$); 4 — древесная целлюлоза ($СП_{\text{исх}} = 1150$)

Рис. 3. Зависимость индекса порядка декристаллизованных образцов природной целлюлозы от величины снижения их СП в процессе обработки окислами азота:

1 — хлопковая целлюлоза ($СП_{\text{исх}} = 2700$); 2 — древесная целлюлоза; 3 — хлопковая целлюлоза ($СП_{\text{исх}} = 1200$)

На рис. 2 показано изменение СП упомянутых видов целлюлозы в результате их обработки окислами азота, содержащими различное количество гидрохинона. Как видно из рис. 2, концентрация ингибитора в окислах азота оказывает весьма существенное влияние на величину СП образцов природной целлюлозы, подвергнутой обработке. Для всех использованных видов целлюлозы это влияние наиболее резко выражено до определенной концентрации ингибитора (в данных условиях 0,5 г на 50 мл окислов азота, т. е. 0,7 вес. %), выше которой эффективность ингибирования деполимеризации снижается тем сильнее, чем меньше СП исходного материала. Различные виды природной целлюлозы — древесная и хлопковая с приблизительно одинаковой исходной молекулярной массой после обработки окислами азота с различным содержанием ингибитора характеризуются практически совпадающими значениями СП (см. кривые 3, 4 на рис. 2). В таблице приведены значения величин относительной степени деполимеризации образцов природной целлюлозы, подвергнутых отмеченной обработке.

Как видно из данных таблицы, древесной и двум видам хлопковой целлюлозы, обработанным окислами азота в присутствии ингибитора, соответствуют близкие значения относительного снижения СП, в то время

как обработка без ингибитора приводит к существенному различию этих величин у образцов, сильно отличающихся исходной СП. Целлюлоза в виде хроматографической бумаги в отличие от указанных материалов характеризуется во всех условиях обработки более высокими величинами относительной степени деполимеризации. Продолжительность контакта целлюлозы с окислами азота, содержащими ингибитор деполимеризации, также оказывает некоторое

Величины снижения СП различных образцов природной целлюлозы (% от исходного значения) в результате контакта с окислами азота, содержащими ингибитор деполимеризации

С ингибитора в окислах азота, вес. %	Хлоп. целл. СП _{исх} = 1200	Древесн. целл. СП _{исх} = 1150	Хлопк. целл. СП _{исх} = 2700	Хром. бум. СП _{исх} = 2100
0	75	72	88	85
0,17	62	60	67	81
0,33	55	52	53	65
0,70	29	30	34	43
1,30	26	26	25	36
2,00	21	23	19	30

влияние на величину изменения СП. Так, при увеличении времени контакта целлюлозы в виде хроматографической бумаги с окислами азота, содержащими 0,7 вес. % ингибитора, от 15 с до 3 и 10 мин СП уменьшается соответственно с 1250 до 1050 и 950. Из приведенных результатов следует, что величину уменьшения средней СП целлюлозы в результате кратковременного контакта с окислами азота можно регулировать в довольно широких пределах путем введения в окислы азота различных количеств ингибитора деполимеризации и изменения продолжительности взаимодействия.

Рентгенограммы, характеризующие изменение структуры различных видов целлюлозы под действием окислов азота, содержащих ингибитор деполимеризации, приведены на рис. 1 (кривые 3—7). Как видно, наличие в окислах азота ингибитора не препятствует протеканию процесса декристаллизации полимера. На некоторых рентгенограммах декристаллизованной целлюлозы наблюдаются признаки полиморфного превращения целлюлозы-I в целлюлозу-II. Вертикальными линиями на рис. 1 обозначены углы дифракции основных плоскостей отражения решеток целлюлозы-I (сплошные) и целлюлозы-II (пунктирные). Слабые размытые рефлексы от (101) и (10 $\bar{1}$) плоскостей целлюлозы-II наиболее отчетливо проявляются на дифракционных кривых образцов, аморфизованных в присутствии ингибитора деполимеризации. У материала в виде хроматографической бумаги полиморфное превращение в результате обработки выражено сильнее, чем у других видов целлюлозы.

Для сравнительной оценки индекса порядка исходных и аморфизованных образцов природной целлюлозы использовали метод Сегала [12]. Наличие на ряде рентгенограмм декристаллизованной целлюлозы признаков полиморфного преобразования структуры (по-видимому, частичного) вносит некоторую неопределенность в выбор интенсивностей рассеяния от кристаллической и аморфной составляющих полимера, поскольку для каждой из полиморфных модификаций методика предусматривает сравнение конкретных величин. При проведении измерений исходили из предположения, что декристаллизованный материал соответствует структуре целлюлозы-I, поэтому в соответствии с методикой на всех рентгенограммах сравнивали интенсивности, отвечающие рефлексу (0,02) и углу $2\theta = 19^\circ$ (максимум аморфного гало). В определенном приближении такое допущение очевидно приемлемо к рентгенограммам аморфизованных образцов древесной и двух видов хлопковой целлюлозы (см. рис. 1 а, б, г, кривые 2—7), поскольку они являются более размытыми по сравнению с соответствующими рентгенограммами хроматографической бумаги (см. рис. 1, в, кривые 2—7) и полиморфный переход выражен на них значительно слабее. Значения индексов порядка исходных образцов древесной и хлопковых целлюлоз (СП=2700 и 1200) составляют соответственно 0,73, 0,82 и 0,83. Зависимость индекса порядка этих материалов, декри-

сталлизованных в присутствии различных количеств ингибитора, от величины снижения СП в процессе обработки показана на рис. 3. Учитывая весьма приближенный характер полученных значений индекса порядка, можно считать, что наличие в окислах азота ингибитора деполимеризации и соответственно величина снижения СП целлюлозы в результате обработки не оказывают заметного влияния на степень ее декристаллизации. Как видно из рис. 3, индекс порядка трех упомянутых видов целлюлозы, декристаллизованной в условиях, приводящих к различной степени деполимеризации исходного материала, оказывается приблизительно одним и тем же (0,3), независимо от величины снижения СП. Из литературы известно [13], что в результате 4-часовой обработки хлопковой целлюлозы этиламином при 4 °С и последующей сушки волокна при нормальной температуре (во избежание рекристаллизации) степень кристалличности, определенная по рентгенограммам, снижается с 86 до 30 %.

На основании изложенного можно заключить, что кратковременная обработка высококристаллической природной целлюлозы жидкими окислами азота является быстрым и эффективным способом ее аморфизации. Такая обработка, проведенная в присутствии ингибитора деполимеризации, вызывая декристаллизацию целлюлозы, позволяет в довольно широких пределах регулировать изменение величины средней СП исходного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Staudinger H., Dohle W.— J. prakt. Chem., 1942, v. 161, p. 219.
2. Шарков В. И., Перминова М. И. А. с. 479780 (СССР).
3. Nelson M., O'Connor R.— J. Appl. Pol. Sci., 1964, v. 8, p. 1311.
4. Кленкова Н. И., Кулакова О. И., Медведева И. А. и др.— ЖПХ, 1965, т. 38, с. 1077.
5. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы.— Л., 1976, с. 278.
6. Loeb L., Segal L.— Textile Res. J., 1955, v. 25, p. 516.
7. Капуцкий Ф. Н., Башмаков И. А., Герт Е. В., Бобровский А. П.— ЖПХ, 1976, т. 49, с. 2476.
8. Капуцкий Ф. Н., Бобровский А. П., Герт Е. В., Башмаков И. А.— ЖПХ, 1979, т. 52, с. 900.
9. Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самсонова Т. И.— ЖПХ, 1966, т. 39, с. 176.
10. Геллер А. А., Геллер Э. Б. Практическое руководство по физ. хим. волокнообразующих полимеров.— Л., 1972, с. 30.
11. Молдошев А., Кузнецова Н. Я., Колено В. А.— Изв. АН Кирг. ССР, 1972, № 3, с. 52.
12. Segal L., Greely J., Martin A., Conrad C.— Textile Res. J., 1959, v. 29, p. 786.
13. Роговин З. А. Химия целлюлозы.— М., 1972, с. 83.

Поступила в редакцию
05.03.79.

НИИ ФХП

УДК 661.728.89

Е. М. БОРИСЕНКО, Ф. Н. КАПУЦКИЙ, И. Н. ЕРМОЛЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

Свойства модифицированных целлюлоз поглощать газы и пары находят широкое применение в производстве волокнистых ионообменных материалов. По сравнению с жидкими или твердыми гранулированными поглотителями газов преимущество волокнистых сорбентов заключается в более простом технологическом процессе газоочистки или разделения смеси и большей эффективности. Одним из таких перспективных волокнистых материалов могут быть окисленные целлюлозы, в частности, монокарбоксилцеллюлоза (МКЦ).

Нами исследована способность поглощения аммиака монокарбоксилцеллюлозой и некоторыми ее солями. Изучен состав аммиачных произ-