

УДК.676.2.03

Е. Г. Шлык, аспирант; А. Д. Алексеев, доцент; Г. М. Горский, профессор

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ РАЗМОЛА

The article examines the influence of the beating degree of cellulose on the degree of crystallizing on fibres.

Для изучения надмолекулярной структуры целлюлозы и ее изменения в процессе размола был использован метод инфракрасной спектроскопии, который позволяет получить новые представления о характере внутримолекулярных взаимодействий в целлюлозе. Цель спектроскопических исследований – определение детальной структуры кристаллических областей в целлюлозе – представляет собой очень сложную проблему. В первую очередь необходимо выяснить следующие вопросы: отнесение полос, ориентация цепей, степень кристалличности.

В качестве объекта исследования для получения информации о влиянии размола на изменение надмолекулярной структуры целлюлозы была выбрана сульфитная беленая целлюлоза хвойных пород, которая имеет широкое практическое применение. Для устранения возможности рекристаллизации при сушке размолотые целлюлозы инклюдировали, вытесняя воду неполярным органическим растворителем.

В работе изучены образцы инклюдированной целлюлозы со степенью помола 14, 27, 42, 57 и 70 °ШР (°ШР – градус Шоппер-Риглера). Размол технической целлюлозы осуществлялся на центробежном размалывающем аппарате конструкции ЦНИИБ. Инклюдирование проводили толуолом с последующей сушкой при комнатной температуре. Для получения ИК-спектров взяты образцы целлюлозы массой 0,003 ($\pm 1\%$)г, таблетированные в КВг. ИК-спектры были получены на приборе Specord 75 IR.

С целью установления изменения надмолекулярной структуры целлюлозы нами сопоставлены спектры образцов с различной степенью помола (рис. 1).

Относительно четко проявляется полоса 1639 см^{-1} в спектре целлюлозы, которую относят к валентным колебаниям НОН и которую целесообразно использовать для измерения количества влаги в образце (см. рис. 1). Примечательно, что в образцах инклюдированной целлюлозы содержание влаги практически одинаково, что позволяет производить количественную оценку изменения межмолекулярных водородных связей (рис. 2). Анализ ИК-спектров показал отсутствие полосы $694\text{--}699\text{ см}^{-1}$, которая обусловлена внеплоскостными деформационными колебаниями СН-групп бензольного кольца, т.е. присутствие толуола не было обнаружено.

Спектры рассмотренных образцов целлюлозы с различной степенью помола характеризуются широкими интенсивными полосами в области частот валентных колебаний ОН-групп, включенных в водородную связь, – $3250\text{--}3550\text{ см}^{-1}$. Анализ этих спектров, позволяет сделать вывод, что в процессе размола целлюлозы с последующим сохранением структуры и благодаря ее инклюдированию количество связанных ОН-групп уменьшается (рис. 2).

Зависимость поглощения колебаний функциональных групп от степени помола представлена на рис. 2.

Наибольший интерес с точки зрения изучения структуры и определения степени кристалличности целлюлозы представляют интенсивные полосы в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, относимые соответственно к валентным колебаниям групп CH_2 и CH , и полосы валентных деформационных (1372 см^{-1}) и сегментных ножничных (894 см^{-1}) колебаний СН-групп.

Известно, что интенсивность полос CH_2 -групп значительно превосходит интенсивность полос CH -групп. Вследствие сильного взаимодействия этих групп с близлежащими структурными элементами, как правило, трудно разделить частоты валентных колебаний CH_2 - и CH -групп, которые могут варьироваться в зависимости от объекта в достаточно широких пределах (рис. 2). Эти полосы поглощения были использованы для определения изменения степени кристалличности.

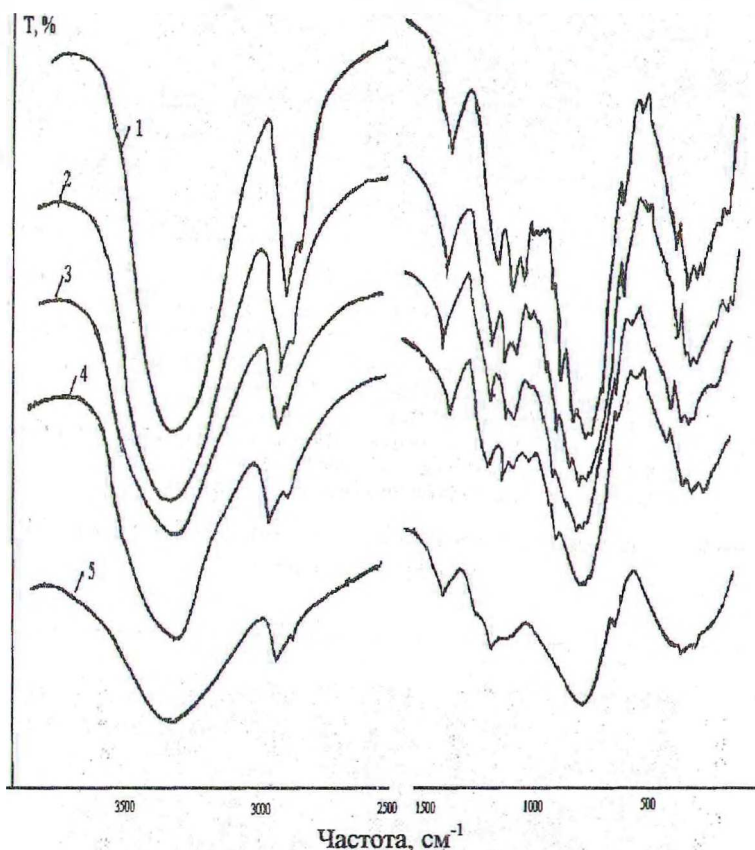
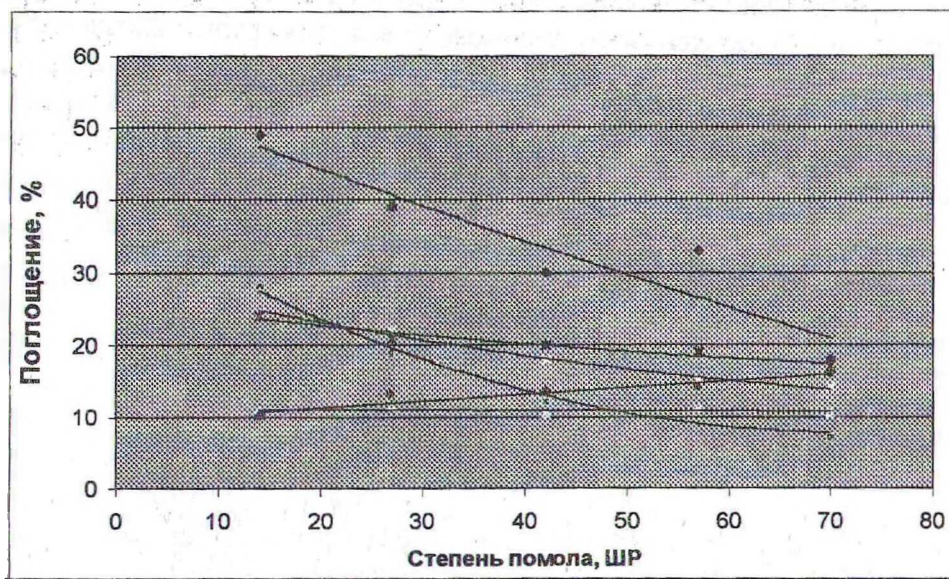


Рис. 1. ИК-спектры целлюлозы с различной степенью помола:
 T – поглощение, %; 1 - 14⁰ШР; 2 - 27⁰ШР; 3 - 42⁰ШР; 4 - 57⁰ШР; 5 - 70⁰ШР

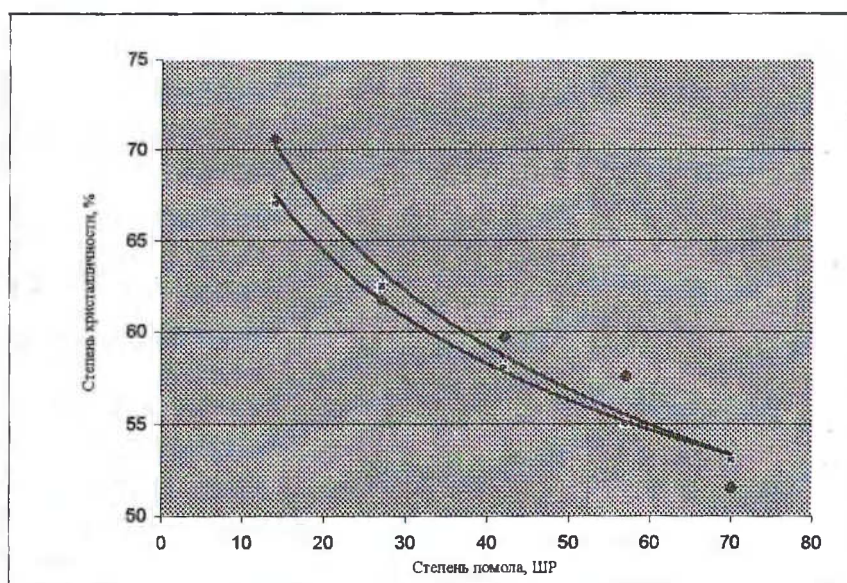
Определение «индекса кристалличности» целлюлозы проводили по двум методам: О'Коннора и Нельсона [1], Путиева и Ташпулатова [2].

Метод О'Коннора и Нельсона позволяет вычислить степень кристалличности путем отношения поглощения при 1372 см^{-1} (деформационные колебания CH -групп) к поглощению при 2900 см^{-1} (валентные колебания CH -групп). Применение этого метода для исследования указанных образцов целлюлозы иллюстрируют данные, приведенные на рис. 2. Выбор первой из указанных полос основан на предположении, что деформационные колебания групп CH не зависят от присутствия воды и монотонно изменяются при изменении степени упорядоченности. Полоса 2900 см^{-1} мало зависит от изменения степени кристалличности и поэтому может служить внутренним стандартом, учитывающим различия в условиях приготовления образца. Анализ ИК-спектров по методу О'Коннора и Нельсона показывает, что степень кристалличности целлюлозы изменяется от 67% (степень помола 14⁰ ШР) до 53% (степень помола 70⁰ ШР), что иллюстрирует рис. 3.



- ♦ валентные колебания связанных ОН-групп (3250-3550 см⁻¹)
- деформационные колебания СН₂-групп (1372 см⁻¹)
- Δ валентные колебания НОН (1639 см⁻¹)
- × сегментные ножничные колебания СН-групп в кристаллической части (1430 см⁻¹)
- * деформационные колебания СН₂-групп (2900 см⁻¹)
- ♣ валентные колебания СН-групп в аморфной части (894 см⁻¹)

Рис. 2. Зависимость поглощения колебаний функциональных групп целлюлозы от степени помола



- ♦ определение степени кристалличности методом Путиева и Ташпулатова
- ♣ определение степени кристалличности методом Нельсона и О'Конора

Рис. 3. Изменение степени кристалличности целлюлозы в процессе размола

Метод, предложенный Путиевым и Ташпулатовым, основан на оценки степени кристалличности, или надмолекулярной упорядоченности, целлюлозы путем использования отношения интенсивностей полос 1430 и 894 см^{-1} в ИК-спектрах этих соединений. Полагают [3], что полоса 894 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями C_1H групп в аморфной фазе целлюлозы. Области полосы 1430 см^{-1} относятся к сегментным ножничным колебаниям CH_2 групп в кристаллической фазе. Расчет степени кристалличности осуществлялся путем отношения поглощения при 1430 см^{-1} к сумме ординат 894 и 1430 см^{-1} . Результаты изменения степени кристалличности целлюлозы в процессе размола показаны на рис. 3.

Анализ данных с помощью этого метода показал, что степень кристалличности целлюлозы при размоле изменяется от 70% (степень помола 14°ШР) до 51% (степень помола 70°ШР).

При сопоставлении кривых (рис. 3) видно, что значения индекса кристалличности, рассчитанного по двум методам, различается незначительно ($\pm 2\%$).

Анализ полученных спектров дает основание полагать, что путем физической деструкции целлюлозы (размоле) межмолекулярные связи в ее кристаллической области ослабевают, а частично, вероятно, разрушаются вследствие нарушения упорядоченности в расположении цепей, а следовательно, к увеличению количества аморфной части в образце за счет ее кристаллической части. Такой вывод вытекает при сопоставлении полос поглощения ИК-спектров, соответствующих валентным колебаниям CH -групп, отвечающим за аморфную и кристаллическую части целлюлозы.

Выводы

1. В процессе размола сульфитной беленой целлюлозы хвойных пород происходит разрушение ее надмолекулярной структуры.

2. Разрушение надмолекулярной структуры сопровождается уменьшением степени кристалличности с $67\text{-}70\%$ (14°ШР) до 52% (70°ШР), накоплением аморфной части и уменьшением количества связанных OH -групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иликин В.П. Физико-механические свойства целлюлозных волокон. – М: Лесная пром-сть, 1969.

2. Целлюлоза и ее производные/ Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. – М.: Мир, 1974. – Т1.

3. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972.