

УДК 547.458.81

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ
СТРУКТУРЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*****В. И. Шарков***

По современным представлениям макромолекулы целлюлозы образуют длинные, не имеющие разветвлений, упругие нити, состоящие из остатков *d*-глюкопиранозы, соединенных β -глюкозидными связями в положении 1,4.

Поскольку каждый глюкопиранозный остаток содержит три спиртовых гидроксила, молекула целлюлозы, при степени полимеризации 1000, содержит 3000 гидроксильных групп. Последние экранируют соседние звенья в макромолекуле целлюлозы, определяя ее жесткость и упругость, а также определяют характер взаимной связи между макромолекулами.

Характер взаимного расположения макромолекул целлюлозы в природных и искусственных волокнах и пленках оказывает существенное влияние на их прочность, растяжимость, эластичность, гигроскопичность, реакционную способность, растворимость, склонность к мокрому размолу, прокрашиваемость и многие другие свойства.

К сожалению, о надмолекулярных структурах, обуславливающих эти свойства целлюлозы, мы знаем еще очень мало. Между тем именно в этой области надо искать объяснения процессов, приводящих к получению сверхпрочных целлюлозных волокон, целлюлозы с высокой реакционной способностью и других объектов, имеющих большое промышленное значение.

Многочисленные электронно-микроскопические исследования природных целлюлозных волокон, выполненные за последние 10—15 лет, показали наличие в них тонкой фибриллярной структуры с диаметром элементарных волоконцев, колеблющимся, в зависимости от происхождения препарата, от 70 до 150 Å¹⁻⁵. Однако в последнее время было показано, что микрофибриллы некоторых образцов природной целлюлозы могут быть расщеплены ультразвуком в водной среде на более мелкие микрофибриллы с диаметром ~35 Å^{6, 7}.

Структура искусственных целлюлозных волокон зависит от ряда факторов и в первую очередь от вытяжки⁸⁻⁹. Чем сильнее вытягиваются гидратцеллюлозные волокна при их образовании, тем отчетливее проявляется в них фибриллярная структура. Рентгенографические и электроннографические исследования природных фибрилл дают основание считать, что они построены из макромолекул, расположенных параллельно и вдоль фибрилл^{1, 4}.

Ренби и другие исследователи показали, что при мягком гетерогенном гидролизе природной и регенерированной целлюлозы, микрофибриллы реагируют вдоль главной оси не равномерно^{10, 11}. Создается впечатление, что микрофибриллы построены из непрерывно чередующихся участков, отличающихся различной скоростью гидролиза. После растворения легко гидролизующихся участков, микрофибриллы, под действием ультразвука,

распадаются на короткие обломки веретенообразной формы. Средняя длина макромолекул целлюлозы в этих частицах, или, как их называет Ренби, «мицеллах», определенная в электронном микроскопе, примерно соответствует средней длине остатков молекул целлюлозы, измеренной вискозиметрическим, диффузионным или седиментационным методами.

Это дало возможность оценивать длину трудно гидролизуемых участков макромолекулы целлюлозы с помощью средней степени полимеризации остатка после гидролиза (предельной степени полимеризации), которую определяли по вязкости нитратов или меднокомплексных растворов¹²⁻²².

Следует отметить, что размер трудногидролизуемых участков микрофибрилл не постоянен и зависит от происхождения образца целлюлозы. Так, наблюдения в электронном микроскопе показали, что после мерсеризации или регенерации целлюлозы из раствора, трудногидролизуемые участки микрофибрилл укорачиваются в 2—4 раза^{10, 11}.

Исследования предельной степени полимеризации показали большое различие в надмолекулярной структуре природных и искусственных целлюлозных волокон. Если предельная степень полимеризации древесной целлюлозы составляет 400²³, то в кордных волокнах вязкого происхождения эта величина колеблется от 40 до 20.

Интересно, что при получении сверхпрочных волокон предельная степень полимеризации целлюлозы не возрастает, как можно было бы предполагать, а падает^{24, 25}. Аналогичное явление наблюдается при разложении вискозы в осадительной ванне с возрастающим содержанием солей²⁶. Этот пример показывает, что в природе образуется целлюлоза с большими трудно гидролизуемыми участками, а при получении искусственных гидратцеллюлозных волокон эти же участки имеют в 10—20 раз меньшие размеры.

Исследования последних лет показали, что легко гидролизуемые участки макромолекул целлюлозы значительно быстрее подвергаются окислению²⁷, термическому распаду^{18, 28}, ферментативному гидролизу²⁹, и алкоголизу³⁰.

Гесс и сотрудники³¹ с помощью электронного микроскопа показали, что микрофибриллы, после обработки их иодом, окрашиваются неравномерно, образуя чередующиеся темные и светлые участки. Размеры светлых участков были близки к размерам трудно гидролизуемых «мицелл» Ренби. Был сделан вывод, что темные участки, содержащие иод, являются легко доступным аморфным компонентом целлюлозы.

Аналогичную неравномерность микрофибрилл целлюлозы наблюдал Менли⁷, который предварительно обрабатывал их водным раствором уранилацетата или фосфорновольфрамовой кислотой. После такой обработки в микрофибриллах водоросли Валония была обнаружена «четкообразная» структура, в которой отдельные светлоокрашенные бусы имели овальную форму, шириной 175 Å и длиной от 200 до 400 Å. Между этими образованиями, располагалась темноокрашенная соединительная ткань. Микрофибриллы целлюлозы рами, хлопка и древесной целлюлозы диаметром 35 Å, полученные после энергичной обработки ультразвуком более крупных микрофибрилл, также имели четкообразное строение. Менли высказал предположение, что такая периодичность вдоль оси микрофибриллы может быть следствием образования ее из свернутой в спираль ленты. Однако это предположение еще недостаточно подтверждено, так как измерения лежат на границе разрешающей силы современных электронных микроскопов, а обработка ультразвуком может вызвать дополнительные глубокие изменения в структуре.

Исследования показали, что легко гидролизуемая фракция целлюлозы гидролизуется в 50—60 раз легче чем трудно гидролизуемая³². Однако между двумя этими фракциями нет резкого перехода, что дало основание некоторым исследователям предполагать наличие промежуточной, мезоморфной фракции целлюлозы, гидролизуемость которой лежит между указанными выше пределами¹⁴.

В последнее время было показано, что плотность трудно гидролизуемой фракции целлюлозы значительно больше, чем легко гидролизуемой, причем эта плотность не одинакова у разных типов целлюлозы^{33, 34}.

Было также найдено, что чем больше плотность трудногидролизуемой фракции целлюлозы, тем меньше скорость гетерогенного гидролиза и алкоголиза ее^{33, 34}. Измерение истинного удельного веса целлюлозы в процессе гидролиза показало, что легко гидролизуемая фракция частично уплотняется и ее реакционная способность уменьшается³⁵. Это явление объясняется разрывом в процессе гидролиза напряженных участков макромолекул и образованием более плотной структуры.

Эффект уплотнения целлюлозы в присутствии воды подвергался разносторонним исследованиям. Было показано, что целлюлоза, регенерированная из ее производных, например ацетата³⁶, или ксантогената²⁶, обычно в безводной среде образует рыхлые структуры с низким удельным весом и легко подвергается этанолизу и гидролизу. Под влиянием смачивания водой такие образцы целлюлозы быстро уплотнялись, а их реакционная способность снижалась.

Особенно большой эффект уплотнения наблюдался при смачивании водой рыхлой целлюлозы, полученной сухим размолотом в специальных мельницах^{37—40}.

Изучению процесса уплотнения легкорреагирующей целлюлозы способствовало в последнее время применение вместо гидролиза метода алкоголиза^{30, 35, 38—42} и диоксанолиза^{35, 43}. Это изменение методики расщепления целлюлозы позволило в значительной степени уменьшить уплотнение ее, и таким образом ограничить искажающее влияние уплотнения на определение количества легко реагирующей части целлюлозы^{35, 38} и предельную степень ее полимеризации⁴⁴. Одновременное применение гидролиза и алкоголиза для исследования различных образцов целлюлозы позволило количественно оценить процесс самоуплотнения целлюлозы при расщеплении ее в полярных жидкостях^{23—35}.

Как сказано выше, макромолекулы целлюлозы в природных и искусственных микрофибриллах образуют вдоль главной оси чередующиеся уплотненные и разрыхленные участки — флуктации, которые, по-видимому, обусловлены стремлением длинных макромолекул целлюлозы к взаимной ориентации в условиях дегидратации сильно набухших структур с нарушенной ориентацией. Участки макромолекул между плотными, ориентированными участками их должны аккумулировать взаимную неравномерность расположения цепей, что должно проявляться в образовании в этих участках более рыхлой, менее ориентированной и поэтому более доступной для реагентов структуры. Вполне возможно, что размер ориентированных и рыхлых участков вдоль микрофибрилл зависит от исходной ориентации макромолекул, возникающих в условиях формирования образца. Чем выше ориентация в исходном набухшем образце, тем крупнее должны образоваться плотные высокоориентированные (кристаллически) участки и тем относительно меньше будет участков с рыхлым (аморфным) строением и наоборот.

Исследования предельной степени полимеризации различных образцов целлюлозы показали, что размеры плотных ориентированных и легко реагирующих участков зависят от способа и условий регенерации целлю-

лозы²⁶. Так, например, присутствие в осадительной ванне сульфата натрия, сернокислого цинка и особенно модификаторов, способствует получению из вискозы целлюлозы с большим количеством рыхлых участков и малыми размерами плотных, ориентированных участков. Двухванный способ регенерации целлюлозы еще более усиливает этот эффект.

Наоборот, вытяжка увеличивает количество труднореагирующей фракции за счет повышения содержания ориентированных участков макромолекул³⁵. Этот эффект еще более усиливается при набухании гидратцеллюлозных волокон, например в водной щелочи⁴⁴. Таким образом, размер плотных и рыхлых участков в целлюлозе зависит от ее происхождения и может в определенных пределах регулироваться.

Большой интерес представляет изучение стабильности флуктуаций вдоль микрофибрилл целлюлозы. Этот вопрос в последнее время удалось осветить с помощью метода, основанного на обмене водорода гидроксильных групп целлюлозы на дейтерий или тритий.

Ранее было показано, что при погружении целлюлозы в тяжелую воду, водород гидроксильных групп, расположенных в рыхлых участках макромолекул целлюлозы, легко обменивается на дейтерий^{45, 46}.

Водород гидроксильных групп плотных участков в этих условиях не обменивался. Сэпал и Мэсон^{47, 48} для определения подвижности этого равновесия многократно попеременно смачивали образцы целлюлозы окисью дейтерия или окисью трития, а затем высушивали их. Оказалось, что при числе обработок от 100 до 200 практически все водороды гидроксильных групп целлюлозы обмениваются на дейтерий или тритий. В то же время соотношение между плотной и рыхлой частью оставалось постоянным. Дейтерий и тритий, проникающие в плотноупакованные участки макромолекул, теряли свою доступность и не обменивались с обычным водородом при однократной обработке.

Это наблюдение, по мнению Сэпала и Мэсона, указывает на то, что флуктуации макромолекул в микрофибриллах не являются постоянными образованиями, и при попеременном смачивании водой и высушивании целлюлозы плотные и рыхлые участки в микрофибриллах способны перемещаться вдоль их оси. Интересно, что с повышением степени набухания целлюлозы и температуры воды скорость замещения водорода в плотноупакованных участках соответственно увеличивается.

Таким образом, описанные выше периодические уплотнения в пучках макромолекул целлюлозы не являются стабильными.

Особый интерес с точки зрения надмолекулярной структуры целлюлозы представляет природа связей между соседними макромолекулами.

Еще в 1926 г. Спонслер и Доре, а затем Хиггинс и Парк, по аналогии с другими гидроксилсодержащими соединениями, высказывали предположение о том, что гидроксильные группы соседних макромолекул целлюлозы должны образовывать водородные связи. Однако только в 1940 г. Эллис и Бат⁴⁹ впервые с помощью метода ИК спектров показали, что практически все гидроксилы целлюлозы связаны между собой водородными связями. Этот вывод в дальнейшем был подтвержден многими исследователями и в настоящее время он не вызывает сомнений.

Необходимо, однако, учитывать, что небольшая часть гидроксильных групп, расположенных на внешней и внутренней поверхности целлюлозных волокон или пленок, геометрически должна остаться свободной. Прямое определение этих гидроксильных групп по Церевитинову и Чугаеву с помощью $MgI\dot{C}H_3$ в среде диэтилового эфира⁵⁰ показывает, что количество свободных, доступных реактиву Гриньяра гидроксильных групп в целлюлозных волокнах составляет 5% от их общего количества. Остальные гидроксилы, по-видимому, связаны внутри- или межмолекулярными водородными

ми связями. Энергия этих связей колеблется от 2—3 до 6—7 ккал/г-моль и зависит от взаимного расстояния гидроксильных и пространственных затруднений.

Чем ближе располагаются гидроксилы соседних макромолекул целлюлозы, тем прочнее возникающие между ними водородные связи. На этом основании термодинамический метод был бы наилучшим методом оценки энергии сцепления соседних молекул в единице объема целлюлозы. К сожалению, мы еще не имеем таких методов и поэтому интенсивность водородных связей приходится измерять косвенным путем. Чаще всего для этой цели используют ИК спектры.

Как известно, колебаниям свободных спиртовых гидроксильных групп отвечает полоса поглощения $3570\text{--}3580\text{ см}^{-1}$. При возникновении водородных связей между гидроксильными группами появляются полосы поглощения в области $3550\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, при этом, чем прочнее водородная связь, тем больше отклонение от полосы поглощения свободных гидроксильных групп. Рассмотрение получаемых спектров показывает, что в препаратах целлюлозы содержится широкий набор полос поглощения в области водородных связей⁵¹. Это указывает на наличие различных по интенсивности водородных связей, определяющих свойства образца целлюлозы. Отсюда возникает возможность характеризовать водородные связи между макромолекулами с помощью методов измерения, которые основаны на косвенном показателе: способности определенных реагентов проникать в толщу целлюлозы с разрывом этих связей.

Наиболее распространенным и простым методом этого рода является определение сорбции воды из воздуха при определенной относительной влажности его. Отношение количества поглощенной целлюлозой влаги к количеству влаги, поглощенной в тех же условиях хлопковой целлюлозой, обозначается как «доступность». Было показано, что величина доступности зависит от структуры целлюлозы и не зависит от относительной влажности воздуха⁵².

Поскольку при небольшой относительной влажности воздуха поглощение из него воды осуществляется путем связывания спиртовыми гидроксильными группами целлюлозы на доступной поверхности образца, то количество поглощенной воды позволяет оценивать размер этой поверхности. При этом необходимо учитывать, что молекулы воды, проникая в капилляры целлюлозы, способны разрывать слабые водородные связи и проникать в толщу целлюлозы, вызывая ее набухание. Таким образом, под «доступностью», измеряемой по поглощению влаги, необходимо понимать не только поверхность в сухом образце, но и поверхность, которая образуется вследствие набухания^{53–57}.

Рентгенографические исследования показали, что вода поглощается рыхлой частью целлюлозы и не проникает в толщу плотно упакованных участков макромолекул.

Для определения интенсивности межмолекулярного взаимодействия в целлюлозе широко применяют способы измерения набухания и особенно растворения ее. Эти методы основаны на предположении, что в раствор в первую очередь переходят макромолекулы, наименее прочно связанные друг с другом. Для дифференцированной оценки прочности водородных связей применяют методы обработки исследуемых препаратов целлюлозы растворителями с постепенно возрастающей энергией растворения. Это позволило определять условный спектр прочности водородных связей для разных препаратов целлюлозы⁵⁸.

Необходимо, однако, учитывать повышение растворимости целлюлозы при снижении степени ее полимеризации, тем не менее решающим, по-видимому, является межмолекулярное взаимодействие.

Сюда относятся методы, основанные на набухании и растворении целлюлозы в этилендиаминах и его комплексах с медью, кадмием и цинком, в медноаммиачном растворе, в растворе железовинного комплекса, в водных растворах щелочей, цинкаты натрия, в четвертичных аммониевых основаниях, роданистом кальция, хлоралгидрате, хлористом цинке, концентрированной серной и фосфорной кислотах и т. д.⁵⁹⁻⁶⁷

Важные результаты были получены также с помощью измерения скорости реакции целлюлозы в гетерогенных условиях. Так, например, Никерсон, Штамм, Тройц и другие^{68, 69} применили метод частичного формилирования целлюлозы муравьиной кислотой при разных температурах и концентрациях.

В 1953 г. нами совместно с Корольковым и Гармановой⁷⁰, а затем Резвиrom и Шпалдингом⁷¹ для этой же цели была применена реакция окисления сухой целлюлозы газообразной двуокисью азота или раствором ее в четыреххлористом углероде. Здесь можно также упомянуть гидролиз, этанолиз и т. д.

Интенсивность связей между макромолекулами пытались оценивать по количеству тепла, выделяющегося при мерсеризации целлюлозы щелочами возрастающей концентрации⁵⁸; по изменению рентгенограммы целлюлозы (в результате перехода от целлюлозы I к целлюлозе II) после обработки ее щелочами возрастающей концентрации^{72, 73}, по скорости снижения степени полимеризации целлюлозы при ее легком гидролизе⁷⁴ и т. д. При применении этих методов получали данные, характеризующие интенсивность бокового порядка во всей массе целлюлозы, т. е. в плотных и рыхлых участках.

Для оценки интенсивности бокового порядка только в плотных участках некоторые исследователи применили двухступенчатую обработку целлюлозы: вначале легкий гидролиз или этанолиз для разрушения рыхлых участков, а затем — растворение остатка в водных растворах едкого натра повышающейся концентрации^{75, 76}.

Перечисленные выше методы позволяли оценить неоднородность энергии боковой связи в разных препаратах целлюлозы и охарактеризовать ее с помощью гистограмм. Эти методы оценки неоднородности целлюлозы в последнее время часто используются для ее характеристики.

Необходимо, однако, учитывать неоднородность волокон целлюлозы, вызываемую их различным анатомическим строением, а также присутствием спутников целлюлозы, оказывающих влияние на ее растворимость и набухание.

Особый интерес представляет выяснение фазового состояния целлюлозы.

В настоящее время среди исследователей наиболее распространено представление о наличии в целлюлозе двух фаз: аморфной и кристаллической. При этом аморфную фазу отождествляют с рыхлой, легко доступной частью целлюлозы, а кристаллическую — с плотной, ориентированной и обладающей низкой реакционной способностью частью. Такое представление о полимере обычно связывают с наличием границы раздела двух фаз. Необходимо, однако, отметить, что наличие этой границы еще не доказано, и по-видимому, маловероятно. В связи с этим, ряд исследователей считает возможным существование в целлюлозе также мезоморфного или переходного состояния, характерного для пограничной области между аморфными и кристаллическими участками. Характерно высказывание Марка⁷⁷, который относит целлюлозу к стереорегулярным полимерам, жесткость которых обусловлена жесткостью самих глюкопиранозных колец и сильными межмолекулярными связями. Последние при параллельном расположении молекул способствуют об-

разованию кристаллоподобных пачек или агрегатов. Применяемые термины «кристаллит» или «кристаллизация» используют для характеристики некоторых объемов целлюлозной системы, в которых достигается состояние, характеризующееся наличием трехмерного порядка, который приближается в некотором отношении к порядку, имеющему место в кристаллах обычных низкомолекулярных веществ, таких как сахар, малеиновый ангидрид и т. д. Однако кристаллические области в целлюлозе не имеют правильной формы, характерной для обычных кристаллов. У них гораздо меньше размеры и они гораздо более дефектны. Кристаллические участки здесь связаны с неупорядоченными, аморфными областями посредством цепей, проходящих сквозь те и другие области. Таким образом, между упорядоченными (кристаллическими) областями, в которых молекулы уложены параллельно друг другу, и неупорядоченными (аморфными) участками не наблюдается резкой границы. Ряд исследователей разделяет представление о целлюлозе как однофазной кристаллической системе с большим количеством нарушений⁷⁸. В отдельных участках такой структуры степень дефектности может достигать такой величины, когда состояние вещества в них можно рассматривать как аморфное. В природных микрофибриллах, вдоль их длины, участки с высокой и низкой степенью ориентации регулярно чередуются, образуя четкообразную структуру. Соотношение между этими участками, как указывалось выше, зависит от происхождения образца.

В регенерированной целлюлозе, не имеющей микрофибриллярной структуры, также наблюдается чередование участков с различной степенью ориентации, но в менее строгой последовательности.

Приведенные варианты строения целлюлозы близки между собой и исходят из общего представления о наличии дефектных кристаллических структур в целлюлозе.

Многочисленные рентгеноструктурные исследования целлюлозы, особенно выполненные в последние годы⁷⁹⁻⁸¹, надежно подтвердили наличие в ней упорядоченных областей, в которых существует трехмерный порядок, с определенными размерами элементарной ячейки.

Степень взаимной ориентации макромолекул целлюлозы, измеряемая с помощью дифракции рентгеновских лучей колеблется в широких пределах у различных образцов целлюлозы. По исследованиям Ренби⁸², эта ориентация достигает высокой степени у животной и бактериальной целлюлозы и постепенно снижается у хлопковой и особенно древесной целлюлозы (рис. 1). Раздавливание и особенно сухой размол снижают степень ориентации природной целлюлозы^{39, 83, 84}.

Степень ориентации сильно вытянутых гидратцеллюлозных волокон значительно выше, чем изотропных волокон. Однако интенсивность взаимодействия (водородные связи) между макромолекулами у природных и регенерированных целлюлоз различаются, судя по разной способности к набуханию и растворению, весьма сильно. Природные волокна отличаются значительно более мощным взаимодействием макромолекул. Например, растворимость природных целлюлоз в 10%-ном водном растворе едкого натра обычно не превышает 10—20% в то время, как регенерированная целлюлоза в виде волокон и пленок растворяется в тех же условиях на 40—90%.

Энергия взаимодействия макромолекул у полинозных волокон значительно больше, чем у сверхпрочных кордных волокон. Различие в характере упаковки макромолекул проявляется и в ряде других свойств. Например, природные целлюлозы имеют большую плотность (1,55—1,60), чем гидратцеллюлозные волокна и пленки (1,495—1,530)³⁵, медленнее гидролизуются⁸⁵⁻⁸⁶ и этанолизуются³³.

Указанные выше особенности надмолекулярной структуры целлюлозы подтверждают существование разновидностей ее, отличающихся высокой энергией связи (природные волокна) и низкой энергией связи (гидратцеллюлозные волокна). Каждая разновидность может иметь различ-

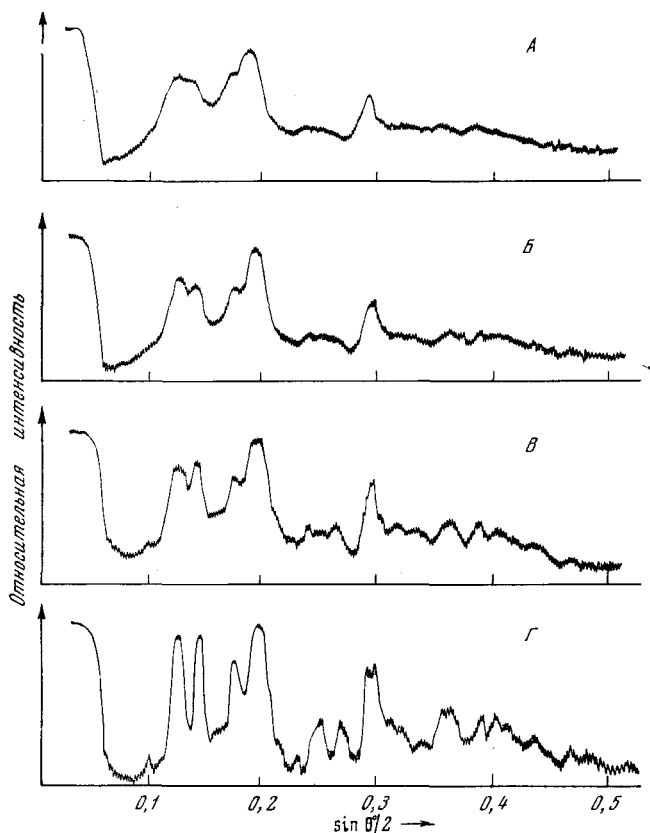


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы природной целлюлозы различного происхождения: А — древесная целлюлоза; Б — хлопковая; В — животная (туницин); Г — из водорослей Вало́ния⁸²

ную степень взаимной ориентации макромолекул. Рентгенограммы этих двух основных типов целлюлозы различны, что указывает на различное пространственное расположение макромолекул в трехмерной решетке. Эти два типа целлюлозы получили наименование: целлюлозы I и целлюлозы II.

Необходимо отметить, что приведенное деление целлюлоз по интенсивности боковых связей и строению элементарной ячейки до некоторой степени условно, так как известны случаи относительно прочной боковой связи у целлюлозы II (например у полинозных волокон).

В настоящее время известны также целлюлоза III и целлюлоза IV⁸⁷⁻⁸⁸, последняя образуется из целлюлозы II при ее нагревании. В старых работах указывалось на превращение в этих условиях целлюлозы II в целлюлозу I, однако в позднейших исследованиях^{87, 88} это не подтвердилось. В последнее время описана новая, пятая модификация целлюлозы (целлюлоза X)^{89, 90}.

Наиболее изучена элементарная ячейка природной целлюлозы или целлюлозы I^{89, 91-96}. Эта ячейка имеет моноклинную форму с размерами $a=8,35$ Å; $b=10,3$ Å; $c=7,9$ Å; угол $\beta=84^\circ$, объем 672 Å³.

Веллард⁹⁷, недавно исследовавший большое количество различных природных целлюлоз, показал, что размеры их элементарной ячейки колеблются в сравнительно небольших пределах. У мерсеризованных природных и высокоориентированных регенерированных целлюлоз обнаружена моноклинная ячейка целлюлозы II, имеющая размеры: $a=8,02$ Å; $b=10,3$ Å; $c=9,03$ Å; и угол $\beta=62,8^\circ$ ^{91-96, 98-100}.

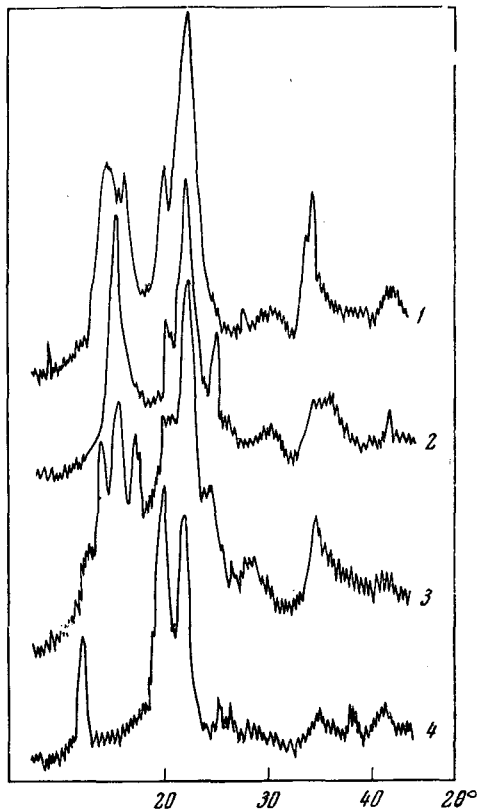


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы различных модификаций целлюлозы: 1 — целлюлоза I; 2 — целлюлоза IV; 3 — целлюлоза X; 4 — целлюлоза II. По оси ординат отложена интенсивность поглощения, а по оси абсцисс — двойной угол (2θ)⁹⁶

Целлюлоза III получается при обработке природной целлюлозы в безводном жидком аммиаке^{101, 102} или этиламин¹⁰³.

Элементарная ячейка ее имеет следующие размеры: $a=7,74$ Å; $b=10,3$ Å; $c=9,90$ Å; угол $\beta=58^\circ$.

Целлюлоза IV, получающаяся при нагревании целлюлозы II в воде или глицерине при высоких температурах⁸⁷, имеет размеры элементарной ячейки: $a=8,12$ Å; $b=10,3$ Å; $c=9,03$ Å; и угол $\beta=$

Целлюлоза X, новая и еще мало изученная модификация, была получена путем регенерации природной целлюлозы из ее растворов в 40,3%-ной соляной или 85%-ной фосфорной кислотах^{89, 90}.

Интересно отметить, что только целлюлоза III может быть превращена в исходную природную целлюлозу I, чего не удалось до сих пор осуществить с целлюлозами II, IV и X¹⁰⁴.

Все эти модификации целлюлоз дают различные интерференционные картины на рентгенограммах (рис. 2), что является, по-видимому, следствием различной конфигурации элементарной ячейки⁹¹⁻⁹⁶.

Таким образом, у целлюлозы наблюдается полиморфизм. Интересно,

что в природе образуется только целлюлоза I, не полученная еще в лабораториях.

Для доказательства кристалличности целлюлозы исследовали двойное лучепреломление^{105, 106}, магнитную анизотропию¹⁰⁷, флуоресценцию¹⁰⁸ и пьезоэлектрический эффект¹⁰⁹⁻¹¹¹ у различных образцов целлюлозы.

На кристаллическую структуру в высокоориентированных целлюлозах указывает расщепление (дихроизм) полос поглощения в ИК спектрах¹¹², а также рентгенограммы истинных кристаллов олигосахаридов — продуктов глубокого расщепления целлюлозы (от целлобиозы до целлогексаозы). В последнем случае¹¹³ после ацетоллиза целлюлозы и

последующей хроматографии на колонке из целлита были выделены и после омыления идентифицированы хорошо кристаллизующиеся олигосахариды со степенью полимеризации от 2 до 7. Начиная со степени полимеризации 4 и выше, рентгенограммы олигосахаридов были практически идентичны рентгенограмме целлюлозы II. Необходимо отметить, что тщательное хроматографическое разделение олигосахаридов исключало попадание в эти фракции более длинных цепочек. Таким образом, типичные кристаллы высших олигосахаридов целлюлозы, полученные из водных растворов, давали рентгенограммы, характерные для одной из модификаций целлюлозы, также образующейся только в присутствии воды (целлюлоза II).

Рентгенографический метод, обнаруживающий в целлюлозе наличие участков с различной степенью ориентации, широко используется для качественной и количественной оценки степени ее кристалличности^{95, 114–117}.

Необходимо, однако, отметить, что этот метод количественной оценки степени кристалличности целлюлозы имеет в значительной степени условный характер и пользоваться им необходимо с большой осторожностью.

Так, например, сравнение рентгенограмм гидратцеллюлозных волокон¹¹⁸ до и после удаления из них легкогидролизуемой (аморфной) фракции, показало практически одинаковое содержание в них «кристаллической» фракции, в то время как надо было бы ожидать после гидролиза значительного увеличения содержания последней. В других работах¹¹⁹, наоборот, наблюдалось небольшое увеличение кристалличности различных целлюлоз при их мягком гидролизе.

Для определения степени кристалличности целлюлозы использовались различные физические и химические методы. Одни из них основаны на удалении аморфной фракции при гидролизе разбавленными кислотами^{120–125}, или окислении иодной²⁶ или хромовой¹²⁶ кислотами. В других методах степень кристалличности определяют по сорбции воды^{127, 128}, по скорости обмена водородов гидроксильных групп на дейтерий^{45, 46} или тритий^{47, 48}, по плотности кристаллических и аморфных участков^{106, 129}, по тепловому эффекту смачивания¹³⁰, по сорбции иода из водных растворов^{131, 132}, по обмену водорода гидроксильных аморфных участков на таллий в растворах этилата таллия¹³³ или на натрий в растворах натрия в жидком аммиаке¹³⁴.

Отдельную группу составляют методы, основанные на разной скорости этерификации аморфной и кристаллической фракции при ацетилировании¹³⁵ и формилировании^{136–138}.

Необходимо отметить, что все эти методы не дают ясного представления о степени кристалличности, а указывают лишь на плотность упаковки, степень ориентации и интенсивность межмолекулярных связей. Это надо учитывать при оценке получаемых данных. Таким образом, в настоящее время мы не располагаем надежными методами определения степени кристалличности целлюлозы.

Это, по-видимому, объясняется, с одной стороны, отсутствием четкой границы между кристаллическими и не кристаллическими участками и, с другой стороны, — неправильным отождествлением многими исследователями понятий «кристаллические» и «плотные» участки, тогда как не все плотноупакованные и труднодоступные участки должны быть кристаллическими.

Из всех перечисленных выше методов, по-видимому, наиболее пригоден для определения степени кристалличности целлюлоз рентгеновский метод, однако и им следует пользоваться с большой осторожностью.

Другая точка зрения на фазовое состояние целлюлозы основана на предположении о ее аморфном строении. Основоположителем этой теории в нашей стране является Каргин. На протяжении многих лет он со своими учениками систематически обосновывает и отстаивает представление о целлюлозе как об аморфном полимере, с анизотропным строением¹³⁹⁻¹⁴⁹. Он считает, что четкие картины рентгеновского рассеяния, полученные для ряда растительных волокон, неправильно были расценены рядом авторов как доказательство кристаллического строения полимера. По мнению Каргина и его сотрудников¹⁴⁶, необходимо разграничивать элементы упорядоченности, создаваемые взаимным расположением цепей и порядком, возникающим при кристаллизации полимера.

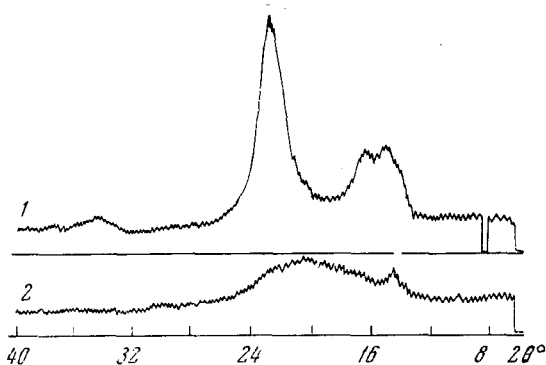


Рис. 3. Порошковые рентгенограммы природной хлопковой целлюлозы до (1) и после (2) сухого размола³⁹

В последнем случае возникают дополнительные связи без существенного изменения порядка в расположении макромолекул, причем доля этих связей невелика по сравнению с упорядоченностью в ориентированных образцах.

Для определения фазового состояния целлюлозы Каргин и его сотрудники использовали метод, основанный на существовании зависимости ширины интерференций от длины волны применяемого луча в системах с дальним порядком. Для

этой цели они изучали интерференции целлюлозы, полученные при отражении рентгеновских лучей (длина волны 1,54 Å) и пучка электронов (длина волны 0,05 Å). Поскольку такая зависимость ими не была обнаружена, был сделан вывод об аморфном строении целлюлозы.

К сожалению, метод электронографии в применении к целлюлозе имеет серьезные недостатки и поэтому полученные данные вызвали возражения у некоторых исследователей⁸¹.

В пользу аморфного строения целлюлозы говорит также наблюдение за изменением рентгенограмм изотропной вязкой пленки при постепенном ее растяжении. Было показано, что при появлении признаков высокой степени ориентации пленки в рентгенограммах ее не проявлялось новых интерференций, которые можно было бы отнести за счет кристаллизации целлюлозы¹⁴¹. Эти эксперименты подтверждают отсутствие фазового перехода от аморфного состояния к кристаллическому при наличии у этих двух состояний разных интерференций, что пока не удалось подтвердить.

В этом отношении интересна картина изменения рентгеновских интерференций у природных или высокоориентированных искусственных целлюлозных волокон при их сухом размоле. В этих условиях характерные для природных целлюлоз интерференции полностью исчезают (рис. 3) без появления новых^{39, 83, 84}, хотя целлюлоза сохраняет большинство своих свойств (переход в аморфное состояние). При обработке водой размолотой целлюлозы из высокоориентированного вязкого волокна исходная рентгенограмма волокна частично восстанавливается.

Разрабатывая теорию аморфного строения целлюлозы, Каргин, Козлов и Ван Най-Чан¹⁴⁵ пытались изменить у целлюлозы температуру

стеклования, т. е. точку перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое путем введения пластифицирующих добавок. У аморфных полимеров в этих условиях наблюдается снижение температуры стеклования. Проведенные опыты с добавкой к целлюлозе в качестве пластификаторов триэтилфениламоний гидроксида подтвердили наличие снижения этой точки. Отсюда был сделан вывод, что целлюлоза всегда находится в стеклообразном состоянии.

Михайлов и Файнберг¹⁵⁰ пытались установить наличие фазового перехода у целлюлозных волокон с различной степенью ориентации путем измерения интегральных теплот растворения их в триэтилфениламмоний-гидроксида. При этом не было обнаружено заметной разницы в величине теплового эффекта. Это было истолковано как доказательство аморфного состояния целлюлозы во всех исследованных образцах.

В 1962 г. эти же исследователи, определяя теплоемкость изотропных и высокоориентированных целлюлозных волокон не обнаружили заметной разницы, что также было истолковано как доказательство аморфного строения целлюлозы¹⁵¹.

Перечисленные выше экспериментальные данные, полученные Каргиным и его учениками дали им основание сделать вывод о том, что волокно целлюлозы является твердым по агрегатному, но жидким по фазовому состоянию телом, анизодиаметрические молекулы которого ориентированы. Следовательно, волокно целлюлозы является анизотропной жидкой фазой равновесному состоянию которой отвечает полностью дезориентированная структура.

В нормальных условиях этот процесс задержан фиксированной структурой¹⁴⁴.

В более поздних работах Каргин с сотрудниками¹⁵², изучая с помощью электронного микроскопа надмолекулярную структуру вискозных сверхпрочных кордных волокон, обнаружили в них наличие «упорядоченных», но не имеющих внутреннего совершенства «структурных форм». Так же указывалось, что наличие в целлюлозе высокой упорядоченности не вызывает сомнений. Это представление об аморфной структуре целлюлозы, содержащей участки со значительной степенью упорядоченности находится в соответствии с высказанным ранее¹⁵³ представлением о том, что в аморфных целлюлозах развернутые цепи образуют пачки (рои), причем отдельные макромолекулы проходят через несколько пачек.

Эти соображения в значительной степени сближают современные представления о целлюлозе, принимаемые сторонниками как кристаллической, так и аморфной гипотез.

Расхождения между сторонниками кристаллической и аморфной гипотез, по-видимому, в значительной степени являются результатом различной терминологии при характеристике очень близких физических представлений.

Теперь спорным по существу является вопрос о том, как правильное назвать признаваемую всеми «пачку»: плохим кристаллом или высокоориентированным аморфным образованием?

Прошедшие в нашей печати дискуссии^{78, 154–159} показали, что этот вопрос в настоящее время не может быть решен однозначно из-за отсутствия надежных методов исследования.

Окончательное решение, по-видимому, может быть достигнуто при исследовании искусственно полученного кристалла целлюлозы с четко очерченными гранями, отнесенного к определенной кристаллографической системе. Если такой кристалл будет иметь дифракционную картину и другие свойства, близкие к свойствам высокоориентированной

природной и регенерированной целлюлозы, то это будет говорить в пользу кристаллического строения целлюлозы. Если свойства их будут разными, — кристалличность целлюлозы будет недоказанной. В связи с этим большой интерес представляют работы по получению кристаллов линейных полисахаридов: амилозы^{160, 161}, инулина, маннана^{162–164}, ксилана^{164–167} и особенно целлюлозы¹⁶⁷. Кристаллы целлюлозы плоские, ромбической формы были получены из водных растворов низкомолекулярной ацетилцеллюлозы путем медленного омыления ее в слабощелочной среде.

Исследования этих кристаллов методом рентгенографии и электронографии показали, что они представляют собой систему параллельных пластинок, в которых макромолекулы располагаются перпендикулярно

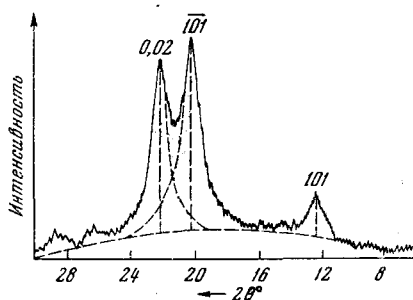


Рис. 4. Рентгенограмма кристаллического порошка целлюлозы II¹⁶⁷

к их плоскости. Толщина пластинок колеблется в пределах 100 Å, т. е. она во много раз меньше, чем длина молекул целлюлозы, из которых образуется кристалл. Аналогичное строение пластинчатых кристаллов было подтверждено также и для амилозы¹⁶⁰. Это явление, известное для многих кристаллизующихся высокополимеров линейного строения^{169–172}, проявляется и в случае целлюлозы^{167, 168}. Такое строение кристаллов линейных полимеров можно объяснить, если предположить, что цепи полимера на грани кристалла делают крутой поворот на

180° и снова укладываются в решетку. Таким образом, описанные выше кристаллы образуются в результате складывания длинных макромолекул в плоскости, перпендикулярной плоскости пластинок. В настоящее время Менли^{168–173} получил кристаллы ацетилцеллюлозы аналогичного строения. Путем омыления этих кристаллов в водной среде была получена целлюлоза, имеющая поликристаллическую структуру со сложенными макромолекулами¹⁷⁴.

Рентгенографические исследования полученных Ренби кристаллов целлюлозы показали наличие интерференций, положение и интенсивность которых оказались такими же, как и у высокоориентированных гидратцеллюлозных волокон (целлюлоза II), никаких новых интерференций не появилось (рис. 4).

Интересно, что до 50–60% всех гидроксильных групп в этих кристаллах легко обмениваются в тяжелой воде на дейтерий, т. е. они ведут себя как обычная целлюлоза. Так же как у обычных гидратцеллюлозных волокон и пленок кристаллы целлюлозы, полученные в области температуры 30–90°, образуют целлюлозу II, а в области 120–150° — целлюлозу IV.

В пользу существования кристаллов целлюлозы свидетельствует также приведенная выше работа Вольфрама и Джексона¹¹³, где авторы установили, что продукты частичного гидролиза целлюлозы — от целлотетраозы до целлогептаозы в кристаллическом состоянии давали рентгенограммы, типичные для целлюлозы II.

Аналогичная зависимость была установлена Уистлером¹⁷⁵ для линейных молекул ксилана. Отличие состояло только в том, что совпадение рентгенограммы кристаллического ксилана наблюдалось начиная с кристаллического гексасахариды.

Приведенные примеры показывают, что кристаллические образования в целлюлозе II имеют рентгенограмму, аналогичную рентгенограмме ориентированной регенерированной целлюлозы. Если эти образования

принять за кристаллы полимера (целлюлозы), а для этого есть достаточно оснований, то мы должны признать наличие аналогичной кристалличности в волокнах и пленках регенерированной целлюлозы. Этот вывод, по-видимому, можно распространить и на природные волокна.

Обнаружение складчатой структуры макромолекул в толще различных полимеров, имеющих кристаллическую природу, привело к необходимости предполагать возможность аналогичных образований и в толще регенерированной целлюлозы. В природных микрофибриллах предполагается продольное расположение макромолекул, а в микрофибриллах регенерированных целлюлоз — существование сложенных и развернутых макромолекул в различных соотношениях.

Оставалось неясным, как пачки или кристаллические образования (мицеллы), построенные из сложенных макромолекул, могут образовывать достаточно прочные волокна? По этому поводу¹⁷² было высказано предположение, что часть макромолекул одним концом входит в одну, а другим концом в другую пачку, обеспечивая этим взаимную связь вдоль волокна.

В отличие от этого, некоторые исследователи¹⁶⁰ рассматривают микрофибриллы как трубки, образованные спирально свернутой сплошной лентой, в которой макромолекулы целлюлозы располагаются перпендикулярно оси ленты в сложенном состоянии, как в кристаллах. Необходимо, однако, отметить, что эти предположения требуют еще серьезной проверки.

Приведенные выше экспериментальные материалы дают основание рассматривать природную и высокоориентированную регенерированную целлюлозу как линейный полимер, образующий попеременно участки с высокой и слабой ориентацией. Высокоориентированные участки близки по своей структуре к кристаллическим образованиям, характерным для ряда линейных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. G. Ranby, TAPPI, **35**, 53 (1952); Makromol. Chem., **13**, 40 (1954).
2. R. Bartunek, Das papier, **12**, 14 (1958).
3. H. Dolmetsch, Melliand Textilber., **45**, 12 (1964).
4. A. Frey-Wyssling, Experientia, **9**, 181 (1953).
5. А. Е. Васильев, Ботанич. журн., **51**, 990 (1966).
6. K. Müllethaler, Beih. Ztschr. Schweiz. Forst-wirtsch., **30**, 55 (1960).
7. R. S. Manly, Nature, **204**, 1155 (1964).
8. А. И. Меос, М. К. Вишнякова, М. Думитриу, Ж. хим. волокна, **1964**, 43.
9. L. M. Welch, W. E. Roseveare, H. Mark, Ind. Eng. Chem., **38**, 580 (1948).
10. B. G. Ranby, E. Ribí, Acta Chem. Scand., **3**, 649 (1949); **6**, 12 (1950).
11. B. G. Ranby, Diss. Uppsala, 1952.
12. S. M. Mukherji, K. I. Woods, Biochim. Biophys. Acta, **10**, 499 (1955).
13. W. B. Achwal, E. H. Daruwalla, G. M. Nabar, Subramaniam, J. Polymer Sci., **35**, 93 (1959).
14. R. F. Nickerson, I. A. Habrle, Ind. Eng. Chem., **39**, 1507 (1947).
15. W. E. Roseveare, Text. Res. J., **18**, 114 (1948).
16. H. Staudinger, M. Sorkin, Ber., **70**, 1565 (1937).
17. В. К. Низовкин, Д. М. Хай, А. В. Крулнова, Ж. гидролиз. пром., **1**, № 5, 3 (1948).
18. В. И. Шарков, А. Е. Норина, О. А. Добуш, Сб. тр. ВНИИГС, **3**, 41 (1950).
19. L. Jørgensen, Acta Chem. Scand., **4**, 185 (1950).
20. O. A. Battista, Ind. Eng. Chem., **42**, 502 (1950).
21. O. A. Battista, S. Coppick, Text. Res. J., **17**, 419 (1947).
22. I. Linderot, Svensk papperstidn., **59**, 37 (1956).
23. Е. Д. Перминов, В. И. Шарков, Материалы научно-техн. конф. Лесотехн. акад., Ленинград, **4**, 16 (1966).
24. D. N. Tylor, N. S. Wooding, J. Soc. of Dyers and Color., **74**, 280 (1958).
25. O. A. Battista, S. Coppick, I. A. Howsmon, F. F. Morehead, N. A. Sisson, Ind. Eng. Chem., **48**, 333 (1956).

26. В. И. Шарков, А. В. Крупнова, Т. А. Щеглова, Ж. хим. волокна, **1961**, № 5, 37.
27. G. Goldfinger, H. Mark, S. Siggia, Ind. Eng. Chem., **35**, 1083 (1943).
28. О. А. Дмитриева, Н. П. Потапова, В. И. Шарков, ЖПХ, **37**, 1583, 2083 (1964).
29. K. Selby, Adv. in Enzymic Hydrolysis of Cellul. and Related Mater, Oxford, 1963.
30. В. И. Шарков, И. И. Корольков, А. В. Крупнова, ЖПХ, **27**, 319 (1954).
31. K. Hess, Das papier, **11**, 553 (1957).
32. В. И. Шарков, Химия и физикохимия высокомогл. соед. М., **1952**, стр. 132.
33. В. И. Шарков, В. П. Леванова, Высокомол. соед., **5**, 729 (1963).
34. В. И. Шарков, В. П. Леванова, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 18.
35. В. И. Шарков, В. П. Леванова, Высокомол. соед., **1**, 730, 1027, 1035 (1959).
36. В. И. Шарков, О. В. Крупнова, Ж. хим. волокна, **1960**, № 5, 26.
37. Д. В. Жарковский, С. М. Липатов, Изв. АН БССР, **1952**, 169.
38. В. И. Шарков, И. И. Корольков, Е. Н. Гарманова, Ж. гидролизн. пром., **1956**, № 1, 6; ЖПХ, **32**, 2586 (1952).
39. В. И. Шарков, В. П. Леванова, ЖПХ, **33** 2563 (1960).
40. А. К. Болотова, В. И. Шарков, Сб. тр. ВНИИГС, № 12, 71 (1964).
41. И. И. Корольков, В. И. Шарков, В. П. Леванова, Там же, № 5, 21 (1956).
42. В. И. Орлов, В. И. Шарков, Изв. ВУЗов, Лесной журн., **1965**, № 3, 141.
43. В. И. Шарков, И. И. Корольков, В. П. Леванова, Сб. тр. ВНИИГС, № 5, 67 (1956).
44. В. И. Шарков, И. И. Корольков, Е. Н. Гарманова, ЖПХ, **30**, 1668 (1957).
45. V. I. Frilette, I. Hanl, H. Mark. J. Am. Chem. Soc., **70**, 1107 (1948).
46. J. Mann, H. J. Marinau, Trans. Faraday Soc., **52**, 481, 487, 492 (1956); Appl. Chem., **4**, 204 (1954).
47. O. Sepall, S. G. Mason, Canad. J. Chem., **39**, 1934, 1944 (1961).
48. A. R. G. Lang, S. G. Mason, Там же, **38**, 373 (1960).
49. J. W. Ellis, J. Butt, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2859 (1940).
50. В. И. Шарков, Тр. Ин-та лесох. проблем Латв. АН, **8**, 23 (1955).
51. B. G. Ranby, J. Soc. Text. Cell. Ind. Japan, **19**, 695 (1963).
52. См. K. Ward, Text. Res. J., **20**, 363 (1950).
53. В. Базилевич, Технич. информ. по итогам научно-исслед. работ, Лесотехн. академии, Ленинград, **1954**, № 7, 18.
54. П. Н. Одинцов, Изв. Латв. АН, **1957**, № 6, 61.
55. П. И. Эриньш, канд. диссертация, Рига, Ин-т химии древесины, 1962.
56. П. Н. Одинцов, П. И. Эриньш, Изв. Латв. АН, **1961**, 113, 263.
57. Н. И. Кленкова, Г. П. Ивашкин, ЖПХ, **36**, 398 (1963).
58. R. H. Marchessault, I. A. Howsmon, Text. Res. J., **27**, 30 (1957).
59. P. Paulusma, D. Vermaas, J. Polymer Sci., **59**, 487 (1963).
60. А. Н. Быков, Хим. волокна, **1963**, № 5, 32.
61. A. Marschall, Ientg. Kunstseide, **22**, 215 (1940); **24**, 462 (1942).
62. O. Eisenhut, Cellulosechemie, **19**, 49 (1941).
63. T. Timell, Svensk Kem. Tid., **60**, 125 (1949).
64. R. E. Glegg, Text. Res. J., **21**, 143 (1951).
65. Л. П. Выродова, В. И. Шарков, Сб. тр. ВНИИГС, **12**, 40 (1964); **13**, 6 (1965).
66. L. Jayme, W. Verburg, Reyon-Zellwolle, **32**, 193 (1954).
67. Е. Г. Папинянц, В. И. Шарков, см. ²³, **4**, 45 (1966).
68. R. F. Nickerson, Text. Res. J., **21**, 195 (1951).
69. H. Troitzsch, Met. Serv. Chim. Etat., **38**, 59 (1953).
70. В. И. Шарков, И. И. Корольков, Е. Н. Гарманова, Ж. гидролизн. пром., **6**, № 3, 4 (1953).
71. W. E. Roseveare, D. W. Spaulding, Ind. Eng. Chem., **47**, 2172 (1955).
72. B. Ranby, H. F. Mark, Svensk papperstidn., **58**, 374 (1955).
73. B. Ranby, Makromolek. Chem., **13**, 40 (1954).
74. O. A. Battista, S. Coppick, I. A. Howsmon, F. F. Morehead, W. A. Sisson, Ind. Eng. Chem., **48**, 333 (1956).
75. H. Maeda, J. Soc. Text., Cell. Ind. Japan., **12**, 6 (1956).
76. T. Jurugi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Sect., **58**, 27 (1955).
77. Г. Ф. Марк, Ж. ВХО им. Менделеева, **10**, 203 (1965).
78. В. И. Шарков, Высокомол. соед., **2**, 1747 (1960).
79. А. И. Китайгородский, Д. Я. Цванкин, Там же, **1**, 269, 279 (1959).
80. Sogo Hojo, Masaru Watanabe, Nature, **181**, 326 (1958).

81. А. Л. Зайдес, И. Г. Стоянова, ДАН, **80**, 213 (1951); **92**, 601 (1953); **107**, 711 (1956).
82. B. Ranby, Handbuch der pflanzenphysiologie, **6**, 268 (1958).
83. O. Ellefsen, Wang Lund, R. O. Tonessen, K. Oien, Norsk skogind., **11**, 284, 347 (1957).
84. O. Ellefsen, K. Kringstadt, B. Andvord, B. G. Tonessen, Там же, **18**, 419 (1964).
85. В. И. Шарков, В. С. Муромцева, Г. Д. Парамонова, ЖПХ, **21**, 1037 (1948).
86. В. И. Шарков, Г. Д. Парамонова, М. Н. Кликашова, ЖПХ, **21**, 1073 (1948).
87. L. Segal, Text. Res. J., **24**, 861 (1954).
88. A. Jullander, B. Ranby, Svensk papperstidn., **61**, 680 (1958).
89. O. Ellefsen, I. Gjønnes, N. Norman, Norsk Skogindustrie, **13**, 411 (1959).
90. O. Ellefsen, N. Norman, J. Polymer Sci., **58**, 769 (1962).
91. K. H. Meyer, L. Misch, Helv. Chim. Acta, **20**, 232 (1937).
92. K. H. Meyer, L. Misch, N. P. Badenhuizen, Helv. Chim. Acta, **22**, 59 (1938).
93. S. T. Gross, G. I. Clark, Ztschr. Krist., **99**, 357 (1938).
94. H. Kjessig, Ztschr. Elektrochem., **54**, 320 (1950).
95. I. Gjønnes, N. Norman, H. Viervoll, Acta Chem. Scand., **12**, 489 (1958).
96. O. Ellefsen, K. Kringstadt, Faserforsch. u. Textiltechn., **15**, 582 (1964).
97. H. I. Wellard, J. Polymer Sci., **13**, 471 (1954).
98. R. K. Andress, Ztschr. phys. Chem., **2**, 380 (1929).
99. A. Burgeni, O. Kratky, Там же, **4**, 401 (1929).
100. H. Kissig, R. K. Andress, Там же, **2**, 380 (1929).
101. K. Hess, R. Gundermann, Ber., **70**, 1788 (1937).
102. S. Sakurada, Koll. Ztschr., **77**, 346 (1936).
103. L. Segal, L. Loeb, J. J. Greely, J. Polymer Sci., **13**, 193 (1954).
104. A. I. Barri, F. C. Peterson, A. I. King, J. Am. Chem. Soc., **58**, 33 (1936).
105. E. Klein, K. Bosarge, J. polymer Sci., **A1**, 515 (1963).
106. P. H. Hermans, Contribut. to the physics of Cell. Fibres, Amsterdam, 1946.
107. L. Loeb, L. A. Welo, Text., Res. J., **23**, 251 (1953).
108. A. Rousset, H. Lochet, I. Darrine, C. r., **237**, 37 (1953).
109. В. А. Баженов, Тр. Ин-та леса АН СССР, **9**, 281 (1953).
110. В. А. Баженов, докт. диссертация, Лесотехнический Ин-т, М., 1960.
111. А. В. Шубников, Пьезоэлектрические текстуры, Изд. АН СССР, 1946.
112. M. Tsuboi, J. polymer Sci., **25**, 159 (1957).
113. M. L. Wolfrom, I. C. Dacons, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5331 (1952).
114. O. Ant-Wuorinen, A. Visapaa, Tied. Valion tekn. tutkimuslaitos, 1962, 15.
115. W. Kast, L. Flaschner, Koll. Ztschr., **3**, 6 (1948).
116. P. C. Tsien, Text. Res. J., **19**, 330 (1949).
117. H. Krassig, W. Kitchen, J. polymer Sci., **51**, 123 (1961).
118. O. Ant-Wuorinen, Тр. Ин-та технических исследований в Хельсинки, 1956, вып. 6.
119. I. I. Mc-Klown, N. I. Lyness, J. polymer Sci., **47** 9 (1961).
120. R. F. Nickerson, Ind. Eng. Chem., **33**, 1022 (1941); **34**, 85, 1149, 1480 (1942).
121. R. F. Nickerson, Y. A. Habrie, Ind. Eng. Chem., **37**, 1115 (1945); **38**, 299 (1946).
122. M. Nelson, C. Conrad, Text., Res. J., **18**, 149, 155 (1948).
123. C. Conrad, A. J. Scroggie, Ind. Eng. Chem., **37**, 592 (1945).
124. W. E. Roseveare, Там же, **44**, 168 (1952).
125. A. Scharples, Trans. Faraday Soc., **53**, 1003 (1957).
126. R. E. Glegg, Text., Res. J., **21**, 143 (1951).
127. R. Jeffries, J. Appl. polymer Sci., **8**, 1213 (1964).
128. J. A. Howson, Text. Res. J., **19**, 152 (1949).
129. И. И. Корольков, В. И. Шарков, Е. Н. Гарманова, ДАН, **109**, 1140 (1956).
130. Magne, Portas, Wakcham, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1896 (1947).
131. L. E. Hessler, R. E. Power, Text., Res. J., **24**, 822 (1954).
132. K. Schwertasser, Mellind Textilber., **12**, 457 (1931); **13**, 536 (1932); **14**, 73 (1933); **20**, 433 (1939); **22**, 1 (1941); **31**, 188, 764 (1950); Faserforsch. u. Textiltechn., **3**, 87, 251, 449, 477 (1952).
133. A. G. Assaf, R. H. Haas, C. B. Purves, J. Am. Chem. Soc., **66**, 59 (1944).
134. T. Timell, Svensk Kem. Tidskr., **60**, 125 (1949).
135. K. Hess, K. Trogus, Ztschr. phys. Chem., **15**, 157 (1931—32).
136. R. F. Nickerson, Text. Res. J., **21**, 195 (1951).
137. H. Tarkov, A. Stamm, J. Phys. Chem., **56**, 266 (1952).
138. R. H. Marchessault, I. A. Howson, Text., Res. J., **27**, 30 (1957).

139. V. A. Kargin, V. L. Karpov, Z. G. Pinsker, *Acta Physicochim. USSR*, **7**, 646 (1937).
140. В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, *ЖФХ*, **14**, 312 (1940); **15**, 1011 (1941).
141. В. А. Каргин, Н. В. Михайлов, *ЖФХ*, **14**, 195 (1940).
142. В. А. Каргин, П. В. Козлов, *Ж. Кинофотохимпром*, **1940**, № 4, 40.
143. Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, В. М. Бухман, *ЖФХ*, **14**, 205 (1940).
144. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, *Усп. химии*, **24**, 785 (1955).
145. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-Чан, *ДАН*, **130**, 356 (1960).
146. В. А. Каргин, Г. С. Маркова, *ДАН*, **117**, 427 (1957).
147. В. А. Каргин, В. Л. Карпов, Ю. С. Липатов, Г. С. Маркова, Т. А. Корсунская, *ДАН*, **101**, 707 (1955).
148. В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, В. А. Каргин, *Высокомолекуляр. соед.*, **6**, 1167 (1964).
149. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Там же, **1**, 1204 (1959).
150. Н. В. Михайлов, Э. Э. Файнберг, *ДАН*, **109**, 1160 (1956).
151. Н. В. Михайлов, Э. Э. Файнберг, *Высокомолекуляр. соед.*, **4**, 230 (1962).
152. В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, В. А. Каргин, Там же, **6**, 1167 (1964).
153. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. С. Слонимский, *Коллоидн. журн.*, **19**, 131 (1957).
154. В. И. Шарков, *Ж. гидролиз. пром.*, **1952**, № 4, 4.
155. В. А. Каргин, *Высокомолекуляр. соед.*, **2**, 466 (1960).
156. З. А. Роговин, Там же, **2**, 1588 (1960).
157. А. А. Конкин, А. Г. Серков, Там же, **3**, 1610 (1961).
158. С. М. Липатов, Там же, **3**, 1608 (1961).
159. А. Л. Зайдес, И. Г. Стоянова, Там же, **3**, 321 (1961).
160. R. S. J. Manley, *J. polymer Sci.*, **2A**, 4503 (1964).
161. R. W. Kerr, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2735 (1940).
162. A. Jundt, *TAPPI*, **34**, 89, 91, 92 (1951).
163. Косинзима Тэудо, *J. Japan Wood Soc.*, **9**, 132 (1963).
164. M. Herio, R. Imamura, *J. polymer Sci.*, **2A**, 638 (1964).
165. C. T. Bishop, *Canad. J. Chem.*, **31**, 793 (1953).
166. K. L. Whistler, Chen-Chan-Tu, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 645 (1953).
167. B. Ranby, R. W. Noe, *J. polymer Sci.*, **51**, 337 (1961).
168. R. S. I. Manly, *Nature*, **189**, 390 (1961).
169. A. Keller, *Polymer (London)*, **3**, 393 (1962).
170. J. Schuz, *Das papier*, **16**, 713 (1962).
171. R. Bonart, R. Hosemann, *Makromolek. Chem.*, **39**, 105 (1960).
172. R. Hosemann, *Polymer (London)*, **3**, 349 (1962).
173. R. S. I. Manly, *J. Polymer Sci.*, **1A**, 1875 (1963).
174. R. S. I. Manly, Там же, **1A**, 1893 (1963).
175. R. L. Whistler, Chen-Chan-Tu, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 645 (1953).

Ленинградская ордена Ленина
Лесотехническая академия
им. С. М. Кирова