

П. В. КОЗЛОВ, Е. В. ГЕРТ

## О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 V 1971)

Многочисленные работы по исследованию фазовых превращений эфиров целлюлозы выполнены в основном на триэфирах. Аналогичных данных для частично замещенных эфиров очень мало, и они весьма противоречивы. Так, авторы работ (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) указывают на отсутствие кристаллизации уже у частично омыленного триацетата с  $\gamma = 2,80$  (в среднем 2,8 ацетильных группы на глюкозидный остаток), в то время как из ранних сообщений (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>) следует, что ацетаты целлюлозы с  $\gamma = 2,30$  способны в определенных условиях кристаллизоваться и давать рентгенограмму триэфира. При частичном омылении триэфиров целлюлозы нарушается регулярное строение макромолекул, которое, как известно, является одним из условий, необходимых для кристаллизации. В связи с этим систематические структурные исследования таких жесткоцепных систем представляют общий научный интерес и они необходимы, поскольку именно частично замещенные эфиры целлюлозы находят широкое практическое применение.

В данной работе сообщаются некоторые результаты исследования кристаллизации неполных ацетатов целлюлозы, полученных частичным омылением соответствующих триэфиров. Эксперименты по термической обработке показали, что ацетаты целлюлозы-I, т. е. полученные в гетерогенных условиях с сохранением волокнистой структуры природной целлюлозы, способны кристаллизоваться в процессе отжига при 225°С в атмосфере аргона во всем исследованном (от  $\gamma = 2,95$  до  $\gamma = 2,23$ ) интервале составов. На рис. 1 приведены дифрактограммы прогретых образцов триацетата (кривая 2) и 2,23-ацетата целлюлозы-I (кривая 3), а также, для сравнения, неотожженного триэфира-I (кривая 1). Отжиг в этих условиях тех же полимеров, но пересажденных и обладающих в силу этого структурой типа II (<sup>5</sup>) не приводит к кристаллизации уже при  $\gamma = 2,80$  (кривые 4, 5). Термообработка пересажденных образцов при 270—280°, т. е. вблизи их температуры плавления, также не сопровождается заметной кристаллизацией эфиров с  $\gamma < 2,70$ . С другой стороны, вторичные по составу ацетаты целлюлозы-II, полученные по любой технологии, хорошо кристаллизуются в присутствии полярных жидкостей при температурах намного ниже температуры стеклования ненабухшего сополимера (кривые 6 и 7).

Поскольку при омылении триацетатов целлюлозы-I в гетерогенных условиях регенерируется целлюлоза-I, а триацетатов-II в любых условиях — целлюлоза-II (<sup>6</sup>), то причины различного поведения неполных эфиров с двумя типами структуры при нагревании должны быть связаны с характером внутри- и межмолекулярного взаимодействий в природной и регенерированной целлюлозах. Авторы работы (<sup>8</sup>) при изучении и.к. спектров аморфной и высокоупорядоченной целлюлозы I и II и на основании анализа аналогичных данных более ранних работ (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>) пришли к выводу, что целлюлоза-II в отличие от природной обладает более прочной системой внутри- и межмолекулярных Н-связей, возникающей при

регенерации за счет поворота глюкозидных остатков вокруг 1-4  $\beta$ -глюкозидной связи. Принимая во внимание эти данные, можно предположить, что в случае частично замещенных ацетатов целлюлозы-II тепловой энергии оказывается недостаточно для разрыва водородных связей и обеспечения необходимой для кристаллизации подвижности участков макромолекул. Блокировка Н-связей молекулами полярной жидкости облегчает сегментальную подвижность в таких сополимерах и приводит к их кристаллизации при сравнительно низких температурах. Из всего сказанного следует, что ацетаты целлюлозы, содержащие в среднем до 80 ОН-групп на 100 глюкозидных остатков (т. е.

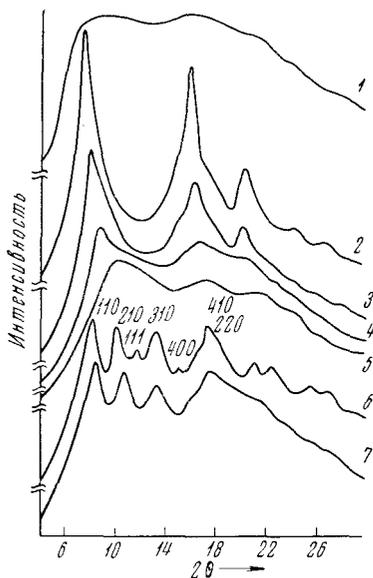


Рис. 1

Рис. 1. Диффрактограммы ацетатов целлюлозы (АЦ), полученных по гетерогенной (гет.) и гомогенной (гом.) технологии: 1 — ТАЦ-I ( $\gamma = 2,95$ ) исходный; 2 — ТАЦ-I ( $\gamma = 2,95$ ) отожженный; 3 — АЦ-I ( $\gamma = 2,23$ ) отожженный; 4 — гет.АЦ-II ( $\gamma = 2,84$ ) отожженный; 5 — гет.АЦ-II ( $\gamma = 2,84$ ) исходный; 6 — гет.АЦ-II ( $\gamma = 2,36$ ), набухший в этиловом спирте и прогретый при  $140^\circ$  в запаянной ампуле; 7 — гом.АЦ-II ( $\gamma = 2,20$ ), набухший в смеси диметилформамид — бензол (1 : 15) и прогретый при  $80^\circ$

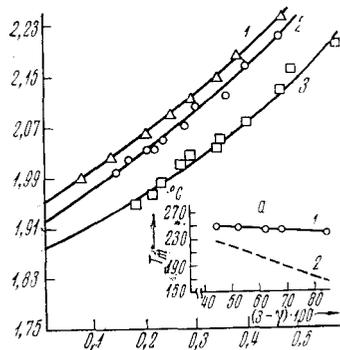


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $1/T_m \cdot 10^3$  от объемной доли трихлорэтилфосфата: 1 — гом.АЦ ( $\gamma = 2,15$ ); 2 — гом.АЦ ( $\gamma = 2,56$ ); 3 — гет.АЦ ( $\gamma = 2,23$ ). а — зависимость  $T_m$  от  $(3 - \gamma) \cdot 100$ : кривая 1 построена по данным эксперимента, 2 — рассчитана по формуле Флори

до  $\gamma = 2,20$ ), сохраняют способность кристаллизоваться, а фазовый переход в данном случае может быть лишь кинетически затруднен.

Относительно причин кристаллизации таких систем также не существует единого мнения. Наряду с данными об участии в кристаллизации только трехзамещенных звеньев (<sup>8</sup>) имеются указания на совместную кристаллизацию различных звеньев эфира целлюлозы (<sup>11</sup>, <sup>12</sup>). Справедливость той или иной интерпретации устанавливается теорией кристаллизации сополимеров, разработанной Флори. Трудность применения последней в случае ацетатов целлюлозы связана с низкой термостабильностью эфиров, исключающей непосредственное определение температур плавления, поэтому для их оценки приходится прибегать к известному методу понижения температуры плавления при набухании (<sup>11</sup>). Соответствующие зависимости обратной температуры плавления некоторых ацетатов целлюлозы от объемной доли введенного в них трихлорэтилфосфата приведены на рис. 2. Как видно, гомогенно приготовленные эфиры обладают более низкими температурами плавления, чем их гетерогенно полученные аналоги, причем температура плавления последних, как было установлено, слабо

зависит от типа структуры. В соответствии с теорией Флори повышение температуры плавления при одинаковом составе сополимера должно быть связано не со статистическим распределением заместителей в макромолекулах, а с блочным. Частичное гомогенное омыление триацетатов полисахаридов, согласно данным работы (<sup>10</sup>), приводит к статистическому распределению заместителей. На рис. 2а представлена зависимость температуры плавления гомогенно полученных вторичных ацетатов целлюлозы от среднего количества ОН-групп на 100 глюкозидных остатков. Как видно, температура плавления вторичных эфиров слабо зависит от состава. Пунктирная линия соответствует точкам, рассчитанным по формуле Флори для статистических сополимеров (<sup>11</sup>). В расчете использовали  $T_m = 300^\circ$  и

Таблица 1

d, Å		Индекс	d, Å	
ТАЦ-1 $\gamma = 2,95$	АП-1 $\gamma = 2,36$		ТАЦ-2 $\gamma = 2,95$	АП-2 $\gamma = 2,20$
11,45	11,20	110	10,35	10,04
6,10	6,09	210	8,30	8,18
5,49	5,51	310	6,58	6,55
4,87	4,89	(410) (220)	5,16	—
4,34	—	320	4,74	—
3,96	—	600	4,14	4,09
3,69	3,69	(520) (430)	3,75	—
3,35	3,35	(422) (032)	3,28	3,25
3,02	—	(522) (232)	3,03	—
2,59	2,59	004	2,60	2,57

$\Delta H_m = 3700$  кал/моль (<sup>13</sup>). Мольную долю тризамещенных звеньев оценивали как  $(\gamma/3)^3$ . Рассчитанная кривая должна отражать зависимость температуры плавления от состава, когда кристаллизуются лишь тризамещенные звенья, а частично замещенные выполняют роль нарушителей. Как видно из рисунка, экспериментальные точки лежат выше расчетных и не экстраполируются к температуре плавления гомополимера. Для синтетических статистических сополимеров, в которых кристаллизуется лишь один тип звеньев, картина, как правило, обратная: экспериментальные температуры плавления завышены по сравнению с теоретическими (<sup>14</sup>, <sup>15</sup>), что связано с невозможностью точного определения температуры плавления сополимеров из-за резкого падения степени кристалличности при приближении к ней. Экспериментальная и теоретическая кривые в этом случае пересекаются в точке плавления гомополимера. Таким образом, в соответствии с теорией частично замещенные звенья не исключаются из кристаллов, несмотря на различие эфирных и гидроксильных групп в размерах, полярности и химической природе входящих в них связей, а сокристаллизуются с тризамещенными, повышая температуру плавления эфира.

В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния полностью и частично замещенных эфиров. Как видно, нарушение регулярного строения макромолекул может вносить некоторые изменения в решетку, особенно в случае гомогенно полученных продуктов, хотя в общем рентгеновская картина рассеяния сохраняет структуру, соответствующую триацетату целлюлозы.

Представляют также интерес полученные нами данные по морфологии кристаллических образований, возникающих при кристаллизации ацетатов целлюлозы из разбавленных растворов в нитрометане с добавками или без добавок *n*-бутанола. На рис. 3 показана кристаллическая структура эфиров различной степени замещения. Как следует из электронно-микроскопических снимков, частично замещенные ацетаты целлюлозы способны образовывать пластинчатые кристаллы, морфологически подобные кристаллам триацетата (<sup>9</sup>). Наряду с монокристаллами часто образуются дендриты и сферолитоподобные фибриллярные снопы. Сферолиты вторичного ацетата целлюлозы были получены из 1% раствора сополимера в смеси диоксана и *n*-бутанола.

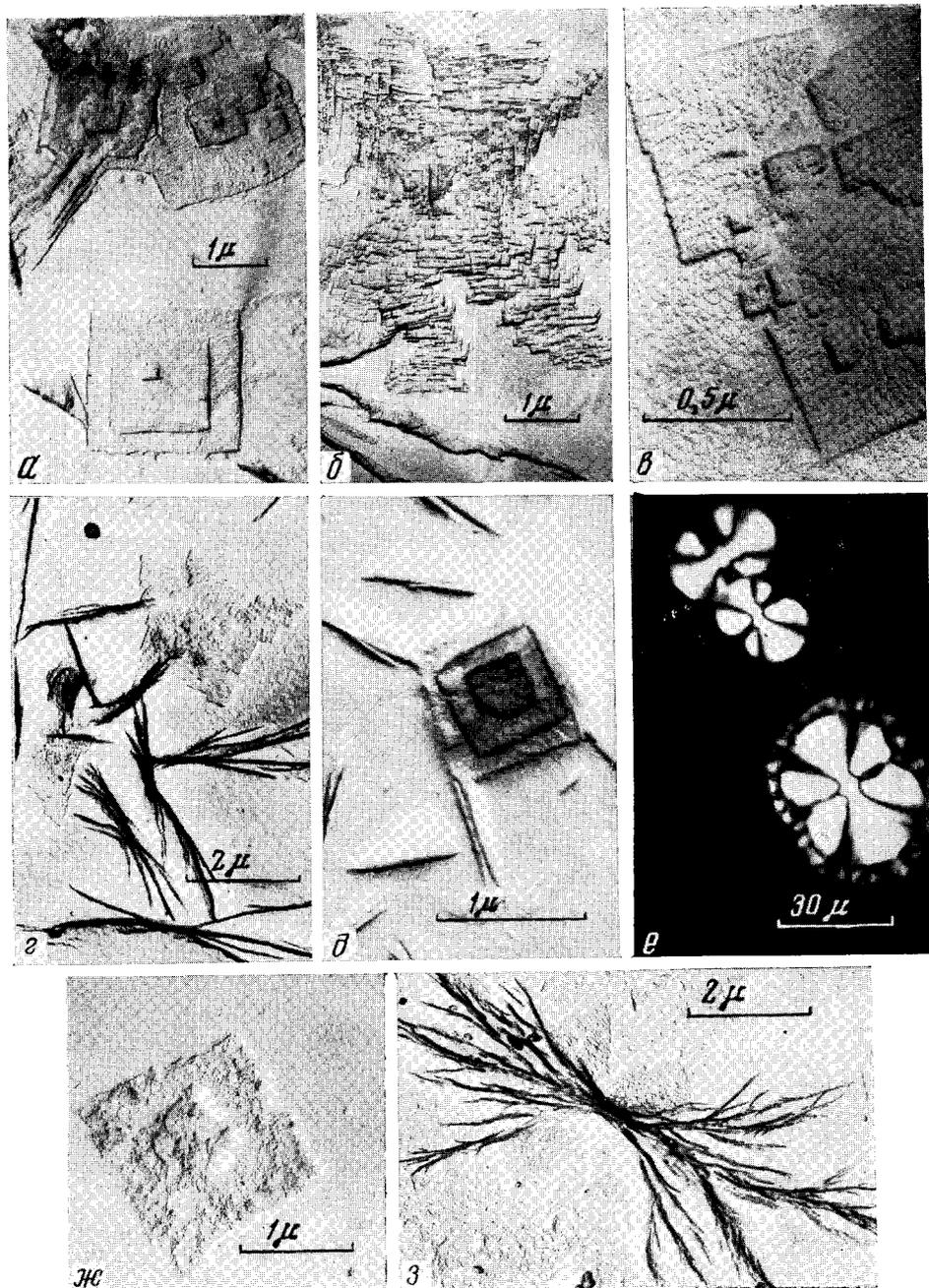


Рис. 3. Типичная морфология кристаллической структуры ацетатов целлюлозы: *a* — Гом. ТАЦ ( $\gamma = 3,00$ ); *b* — Гет. АЦ ( $\gamma = 2,80$ ); *c* — Гет. АЦ ( $\gamma = 2,47$ ); *d* — Гет. АЦ ( $\gamma = 2,47$ ); *e* — Гом. АЦ ( $\gamma = 2,40$ ); *e* — Гом. АЦ ( $\gamma = 2,20$ ); *ж* — Гом. АЦ ( $\gamma = 2,30$ ); *з* — Гом. АЦ ( $\gamma = 2,47$ )

Таким образом, в работе исследована кристаллизация ацетатов целлюлозы со степенью замещения от  $\gamma = 3,00$  до  $\gamma = 2,20$ , рассмотрена структура, морфология кристаллических образований и причины кристаллизации эфиров с достаточно высоким нарушением регулярности их макромолекул.

В заключение выражаем искреннюю благодарность проф. Н. Ф. Бакееву за постоянный интерес к работе и полезные дискуссии.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
10 V 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Н. Далева, П. В. Козлов, К. Д. Димов, *Высокомолек. соед.*, **Б9**, 568 (1967). <sup>2</sup> П. В. Козлов, М. И. Родионова и др., *Высокомолек. соед.*, **Б10**, 635 (1968). <sup>3</sup> G. Centola, *Atti, accad. Lincei*, **14**, 881 (1936). <sup>4</sup> D. Vermaas, R. H. Hermans, A. Weidinger, *J. Polym. Sci.*, **2**, 406 (1947). <sup>5</sup> B. S. Sprague, J. L. Riley, H. D. Noether, *Text. Res. J.*, **28**, 275 (1958). <sup>6</sup> C. Y. Liang, R. H. Marschessault, *J. Polym. Sci.*, **37**, 385 (1959). <sup>7</sup> J. Mann, H. J. Marrinan, *J. Polym. Sci.*, **32**, 357 (1958). <sup>8</sup> M. L. Nelson, R. T. O'Connor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 3311 (1964). <sup>9</sup> G. N. Patel, R. D. Patel, *Polymer*, **10**, 932 (1969). <sup>10</sup> E. Husemann, M. Reinhardt, M. Kafka, *Makromol. Chem.*, **41**, 184 (1960). <sup>11</sup> L. Mandelkern, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3206 (1951). <sup>12</sup> By. F. Harper, *J. Text. Ins.*, **41**, 381 (1950). <sup>13</sup> R. S. Colborne, *J. Appl. Pol. Sci.*, **12**, 761 (1968). <sup>14</sup> M. J. Richardson, P. J. Flory, I. B. Jackson, *Polymer*, **4**, 221 (1963). <sup>15</sup> L. Mandelkern, *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 1392 (1959).