

УДК 661.728.89+678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗУЕМОСТИ НЕКОТОРЫХ
ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

В. Б. Рыжов, Н. Д. Бурханова, П. В. Козлов

Ранее сообщалось о результатах работ по исследованию кристаллизации некоторых сложных эфиров целлюлозы [1, 2]. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования кристаллизуемости некоторых простых эфиров целлюлозы.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были использованы следующие простые эфиры целлюлозы *: триметилцеллюлоза (ТМЦ), триэтилцеллюлоза (ТЭЦ) и трифенилметиловый эфир целлюлозы (тритилцеллюлоза — ТЦ).

Тритильтцеллюлоза отличается от остальных объектов исследования тем, что она не является трехзамещенным эфиром целлюлозы. Однако вследствие того, что замещение идет в основном по первичной ОН-группе [3], в каждом звене содержится одна эфирная группа и поэтому данный эфир целлюлозы следует считать регулярным, что является, как известно, одним из необходимых условий кристаллизации полимеров.

Характеристика простых эфиров целлюлозы

Эфир целлюлозы	[η]	Элементарный состав, %				Замещение, %	
		углерод		водород		вычислено	найдено
		вычислено	найдено	вычислено	найдено		
Триметил-	1,0 в толуоле	52,90	52,80	7,84	7,96	45,60	45,60
Триэтил-	2,3 в бензоле	58,53	58,40	8,34	5,05	54,87	54,79
Тритил-	0,45 в хлорофор- ме	74,25	73,49	5,90	5,95	64,10	63,57

Очистку препаратов осуществляли путем переосаждения их из растворов. ТМЦ растворяли в толуоле при 75° и осаждали петролейным эфиром. После промывания на фильтре осадок высушивали до постоянного веса в вакууме при 20°. ТЭЦ переосаждали дистилированной водой из раствора в смеси ледяной уксусной кислоты и метанола (9 : 1). Осадок промывали водой и высушивали в вакууме до постоянного веса при 20°. ТЦ переосаждали петролейным эфиром из раствора в хлороформе и высушивали в вакууме при 80°.

Все препараты подвергали элементарному органическому анализу. Для оценки молекулярного веса были определены предельные числа вязкости. Для контроля присутствия примесей свободных кислот определяли кислотное число; во всех слу-

* Выражаем искреннюю благодарность О. П. Козьминой за любезно предоставленные образцы простых эфиров целлюлозы.

чаях свободная кислота обнаружена не была. Результаты идентификации продуктов приведены в таблице. Из результатов, приведенных в таблице, следует, что три-метил- и триэтилцеллюлоза представляют собой трехзамещенные простые эфиры целлюлозы. В случае ТЦ мы имеем также регулярный однозамещенный эфир.

Методы исследования

Исследование кристаллизации простых эфиров целлюлозы осуществляли термомеханическим, рентгенографическим, оптическим и электронномикроскопическим методами, как это имело место в работе [2].

Термомеханические испытания проводили на весах Каргина в следующем режиме: переменная нагрузка 0,08 и 30 кГ/см² при времени воздействия — 10 сек. Скорость повышения температуры составляла 2 и 0,5 град/мин. Как было показано в работе [4], для каждого полимера существуют определенные оптимальные условия прессования, при которых возникает однородная структура, т. е. возникает истинная монолитизация образца. Для монолитизации образцов в наших опытах время выдержки при температуре прессования длилось 10—15 мин. при давлении 3500 кГ/см². При этом определяли оптимальную температуру прессования для каждого из эфиров целлюлозы на основании результатов предварительных термомеханических испытаний.

Для исследования в оптическом микроскопе образцы пленок формовали на стеклянной подложке испарением (в некоторых случаях под покровным стеклом) при различных (20—80°) температурах горячих и холодных растворов. Готовые пленки подвергали тепловой обработке различной длительности (1—50 час.).

Препарирование объектов для исследования в электронном микроскопе проводили по стандартной методике, описанной ранее [2]. Объекты из растворов с концентрацией 0,001—0,1% наносили на коллоксилиновую и кварцевую подложки. Растворы высушивали на воздухе и оттеняли германием и окисью вольфрама.

Результаты исследования и их обсуждение

Триметицеллюлоза. Результаты термомеханических испытаний представлены на рис. 1. Как видно из кривых, при температуре в области 90° начинается повышение деформируемости образца, соответствующее

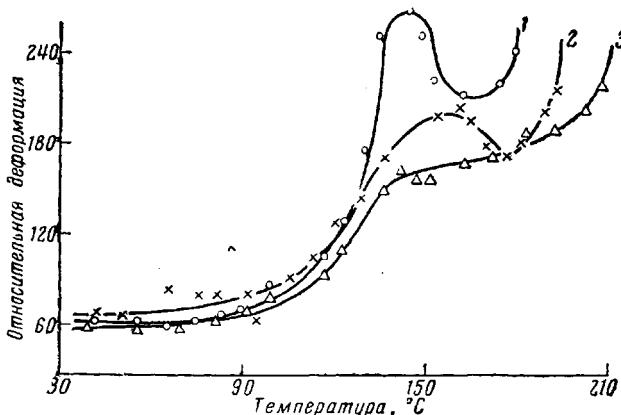


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры для триметицеллюлозы:
1 — первое измерение; 2 — второе; 3 — третье

переходу в высокоэластическое состояние. После достижения максимума при температуре в области 140—160°, деформируемость начинает падать. Дальнейшее повышение температуры переводит образец в вязко-текущее состояние. Кривая 1 характерна для всех образцов ТМЦ, спрессованных при температурах ниже 140°. В том случае, когда температуру прессования повышали до 180°, вид термомеханической кривой 3 несколько отличался от кривых 1—2. Как это было подробно рассмотрено в работе [2], максимум на кривой 1 обязан протеканию в полимере кристаллизационных процессов. При повторном испытании того же самого образца (кри-

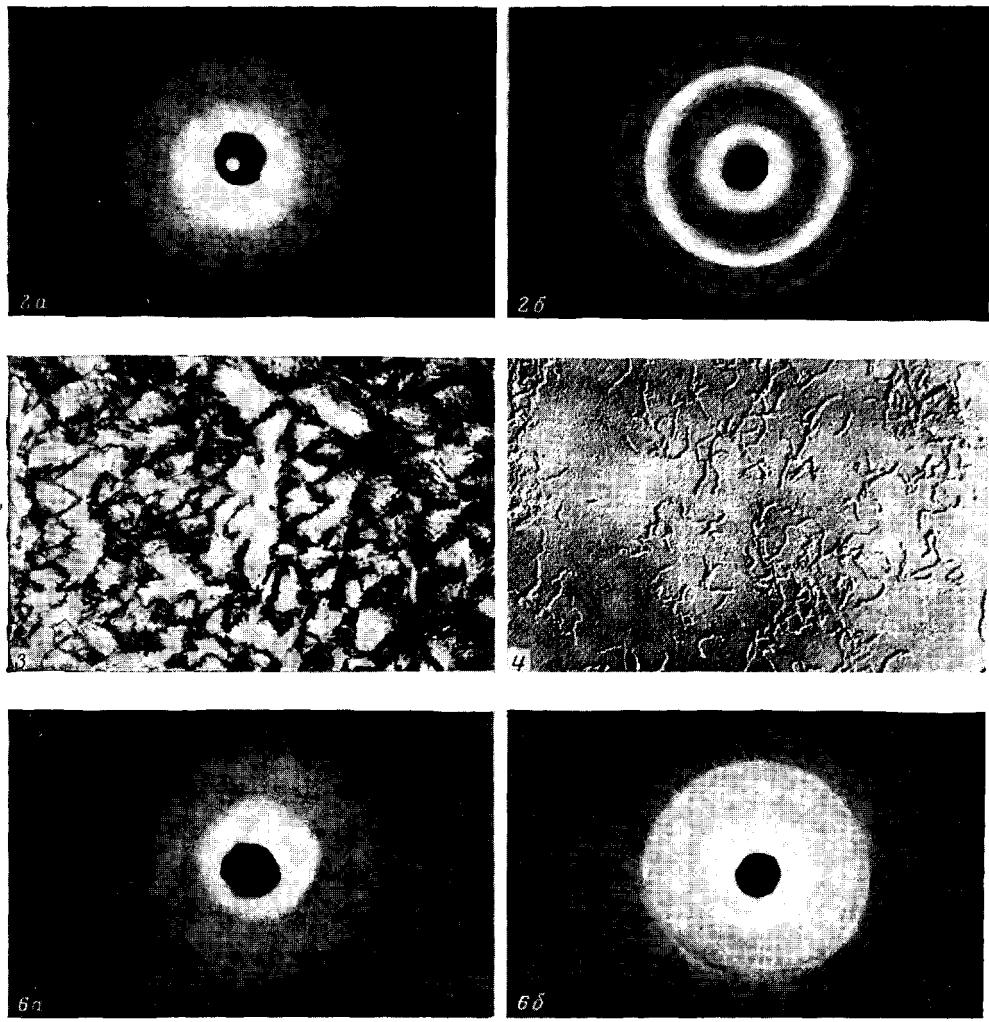


Рис. 2. Рентгенограммы исходной (а) и закристаллизованной (б) ТМЦ

Рис. 3. Поликристаллическая структура ТМЦ из раствора ($\times 400$)

Рис. 4. Электронномикроскопический снимок ТМЦ из раствора в толуоле.

Оттенено германием ($\times 30\ 000$)

Рис. 6. Рентгенограммы исходной (а) и закристаллизованной (б) ТЭЦ

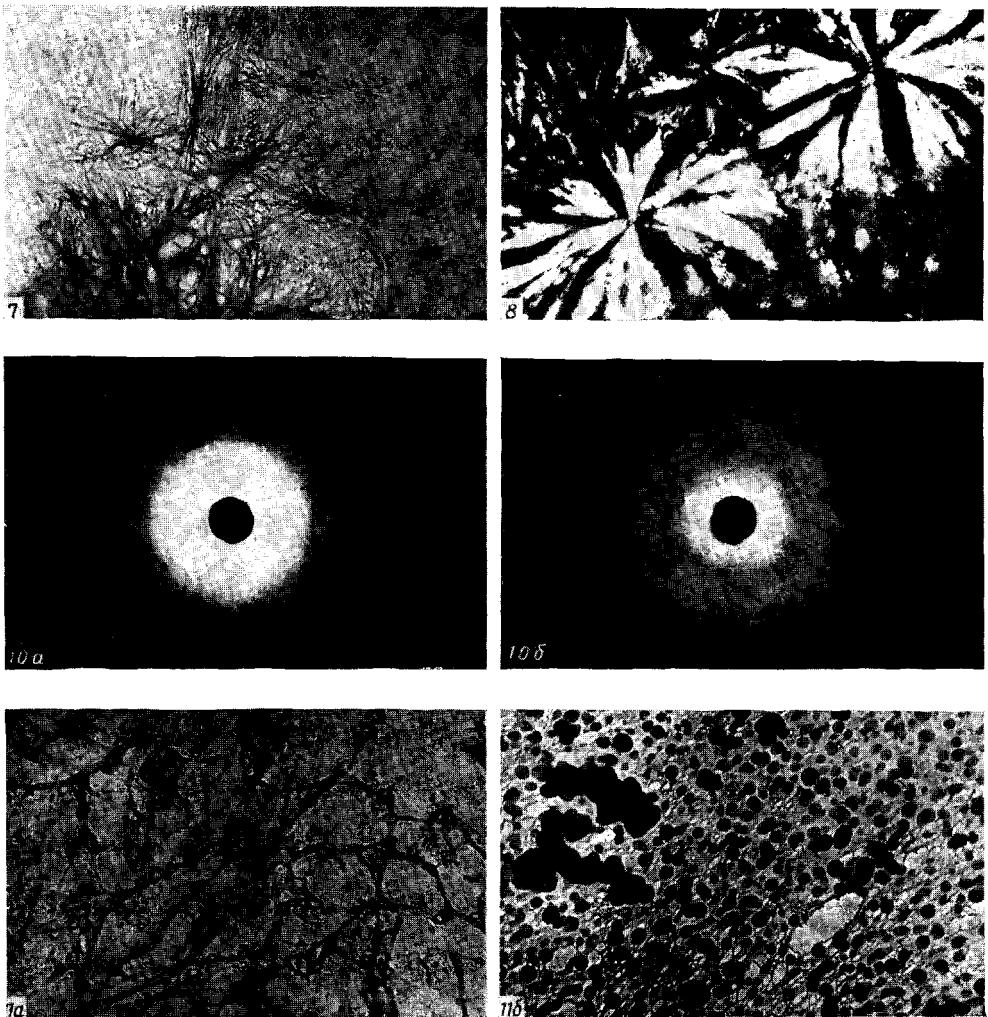


Рис. 7. Электронномикроскопический снимок ТЭЦ из раствора в ксиоле.
Оттенено германием ($\times 30\,000$)

Рис. 8. Сферолиты ТЭЦ из раствора. Поляризованный свет ($\times 400$)

Рис. 10. Рентгенограммы исходной (а) и прогретой (б) ТЦ

Рис. 11. Электронномикроскопические снимки ТЦ из раствора в смеси хлороформа и метанола:
а — соотношение 2 500 : 1; б — 1 000 : 1. Оттенено германием ($\times 30\,000$)

вая 2) максимум уменьшался, что свидетельствует о повышении глубины кристаллизации в результате вторичного термомеханического воздействия на полимер.

В то же время наблюдаемый сдвиг температуры перехода в вязко-текущее состояние при повторном испытании указывает на более совершенную упаковку кристаллических образований. Известно, что в зависимости от совершенства кристаллических структур температура их плавления повышается. Изменения, происходящие в структуре, обнаруживаемые термомеханическим методом, фиксировали рентгеноструктурным методом в различных температурных точках. На рис. 2, а и б приведены рентгенограммы ТМЦ, из которых рис. 2, а характеризует аморфный продукт, а рис. 2, б показывает появление четких дополнительных дифракционных колец, свидетельствующих об образовании кристаллических структур после прогрева ТМЦ выше 140°.

Кристаллизация ТМЦ может быть определена и при помощи оптического микроскопа. В результате кристаллизации ТМЦ из 2%-ных растворов в смеси метиленхлорида и метанола получаются прочные мутные пленки, рентгенограммы которых идентичны рентгенограмме на рис. 2, б. Из 0,05%-ных растворов при медленном испарении под покровным стеклом с одновременным повышением температуры до 60° и выдерживании затем при этой температуре в течение одного часа получаются мелкие удлиненные структурные образования, показывающие двулучепреломление в поляризованном свете. Эти образования со временем разрастаются по всей поверхности, сочетаясь в поликристаллические структуры (рис. 3).

На рис. 4 представлены электронномикроскопические фотографии ТМЦ из растворов в толуоле.

Исходя из характера термомеханической кривой для ТМЦ и низкой температуры стеклования продукта (~ 90°), можно заключить, что, по-видимому, макромолекулы ТМЦ достаточно гибки. Гибкость их сохраняется и при образовании первичных надмолекулярных образований (пачек), которые хорошо наблюдаются в электронном микроскопе (рис. 4). Сочетание таких закристаллизованных первичных надмолекулярных образований приводит к образованию рассмотренных выше поликристаллических структур (рис. 3).

Триэтилцеллюлоза. В качестве второго объекта исследования была использована трехзамещенная этилцеллюлоза, обладающая наибольшей жесткостью молекул из всех исследованных простых эфиров целлюлозы. Высокая асимметрия формы статистических клубков молекул полимеров в разбавленных растворах является критерием термодинамической жесткости их. По данным оптических исследований растворов этилцеллюлозы в этилацетате и бромоформе, асимметрия формы ее цепей в 20 раз превышает асимметрию «нормального» гауссова клубка [6], что характеризует достаточно высокую жесткость молекул этого полимера. В то же время известно, что именно жесткоцепные высокомолекулярные соединения наиболее склонны к образованию неравновесных высокоупорядоченных надмолекулярных структур.

Впервые возникновение высокоупорядоченных надмолекулярных образований в триэтилцеллюлозе было рассмотрено Гессом [7], показавшим возможность получения сферолитных кристаллических структур в этом эфире целлюлозы. Однако вызывали сомнение точность определения степени замещения и величина молекулярного веса препаратов этилцеллюлозы, исследованных Гессом. Степень замещения оценивалась им по растворимости продукта в уксусной кислоте, хотя в настоящее время известно, что в этих условиях могут растворяться этилцеллюлозы с меньшей степенью замещения.

Результаты термомеханического исследования триэтилцеллюлозы приведены на кривых рис. 5. Как видно из рисунка, при двухкратном испытании одного и того же образца (кривая 1 — первое испытание, кривая 2 —

второе), в области 90° наблюдается незначительное, но хорошо воспроизведенное увеличение деформируемости, что связано, по-видимому, с появлением подвижности вторичных надмолекулярных структур фибриллярного типа. В соответствии с работами [8—9], указанная точка определяет температуру стеклования полимера в широком понимании характеристики этой температурной области. Появление некоторой подвижности фибриллярных надмолекулярных образований позволяет им осуществить более плотную упаковку, в результате чего при дальнейшем повышении температуры происходит небольшое, но строго воспроизводимое ожесточение вещества.

Предложенная интерпретация данного участка термомеханической кривой хорошо подтверждается рентгенограммами, снятыми с ТЭЦ в температурных точках 100 и 120° . На рентгенограммах были обнаружены те же, что и для исходной триэтилцеллюлозы, два диффузных кольца, отличающиеся, однако, повышенной четкостью и уменьшенной толщиной. Отсутствие новых дополнительных колец на рентгенограммах, что обычно доказывает появление новых плоскостей симметрии, свидетельствует об отсутствии протекания в продуктах кристаллизационных процессов, во всяком случае за тот промежуток времени (1 час) нагревания образцов и при тех температурах, которые были использованы в данных опытах. Следовательно, это связано с повышенной упорядоченностью аморфных структурных элементов в полимере. Дальнейшее повышение температуры при тер-

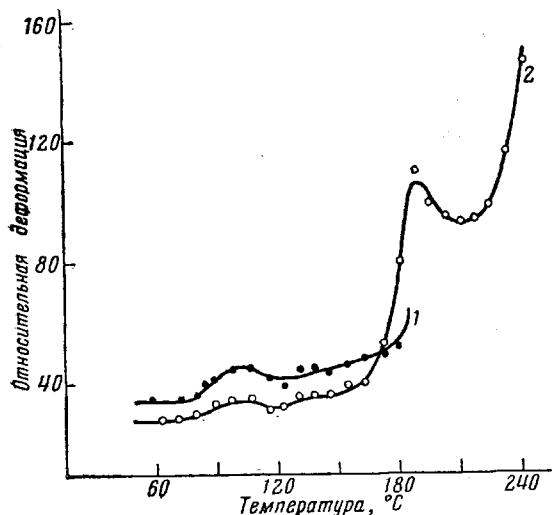


Рис. 5. Зависимость деформируемости ТЭЦ от температуры:

1 — первое измерение; 2 — второе

тически для жесткоцепных полимеров, протекают крайне медленно и не достигают высоких степеней структурных превращений.

Наконец, дальнейшее повышение температуры в процессе термомеханических испытаний приводит к некоторому уменьшению деформируемости образца, связанному с образованием кристаллических структур и последующим их плавлением, т. е. с переходом эфира целлюлозы в вязко-текучее состояние. Одновременно наступает также химическое разложение продукта. На рентгенограммах эфира, прогретого в указанной температурной области, наблюдается исчезновение четких колец; они становятся размытыми, что свидетельствует о разрушении достигнутой в процессе кристаллизации упорядоченной структуры вещества.

На рис. 7 приведены электронномикроскопические фотографии струк-

турных элементов исходного и закристаллизованного продукта, причем кристаллизационные процессы, как это момеханических испытаниях ТЭЦ не изменяет по существу деформируемости образцов вплоть до температурной области 160 — 180° , в которой деформируемость резко растет. Эта область, по-видимому, является областью размягчения (стеклования) ТЭЦ; появление подвижности цепных молекул полимера обеспечивает возможность протекания в нем кристаллизационных процессов. Поэтому в этой же области температур происходит и кристаллизация, что характеризуется появлением новых тонких колец на рентгенограмме продукта. На рис. 6, а и б показаны рентгенограммы исходного и закристаллизованного продукта, причем кристаллизационные процессы, как это

турных элементов триэтилцеллюлозы, возникающих при испарении ее растворов в ксиоле. При малых весовых концентрациях продукта (0,001 %) в исходном растворе наблюдаются четкие стержнеподобные образования, с поперечными размерами их ~ 250 Å. Повышение концентрации (до 0,01—0,1 %) приводит к упаковке этих стержнеподобных элементов в спноподобные образования без изменения исходной формы первичных элементов. Указанные образования становятся зародышами растущих сферолитов. Сферолиты, видимые в оптическом микроскопе (рис. 8), были получены при медленном испарении растворов триэтилцеллюлозы в смеси уксусной кислоты и метанола (9 : 1). На приведенном снимке хорошо видно, что сферолиты триэтилцеллюлозы относятся к радиальному морфологическому типу. Как известно из работ [10, 11], возникновение радиального и кольцевого морфологических типов сферолитов определяется кинетическими условиями их роста. Регулируя скорость охлаждения расплава или скорость испарения растворителя из раствора полимера, возможно получить тот или иной тип сферолитной структуры для одного и того же полимера. Однако широкое использование этих возможностей для триэтилцеллюлозы всегда приводило к возникновению сферолитов лишь одного радиального типа.

Из этого следует, что для жесткоцепных полимеров, по-видимому, образование радиальной формы структуры сферолитов является предпочтительным и что кольцевая форма структуры кинетически маловероятна. На примере триэтилцеллюлозы это хорошо иллюстрируется характером структурных элементов ее, состоящих из стержнеподобных образований, укладка которых в сферолитные структуры удобна при формировании сферолитов радиального типа.

Монозамещенный трифенилметиловый эфир целлюлозы (тритилцеллюлоза). ТЦ не является трехзамещенным эфиrom, однако в нем сохраняется регулярность цепи. Неполное замещение, по-видимому, происходит вследствие стерических препятствий к замещению у вторичных OH-групп. Большие размеры трифенилметильной группы приводят также к тому, что макромолекулы ТЦ в «хорошем» растворителе должны быть достаточно выпрямлены, что может быть оценено динамооптическими методами. Значительная скелетная жесткость и наличие свободных OH-групп, по-видимому, должны приводить к высокой температуре стеклования.

На рис. 9 приведены результаты термомеханических испытаний ТЦ. Как видно из кривой 1, после незначительного монотонного повышения деформируемости, в области 200° наблюдается максимум деформируемости, после которого происходит деструкция образца. Максимум в области 200° может возникать следующим образом. Незначительное повышение деформируемости сопровождается, по-видимому, деструктивными процессами, максимальная скорость которых достигается при 180—200°. При этой же температуре реализуется и полная подвижность цепей эфира, соответствующая высокоэластичному состоя-

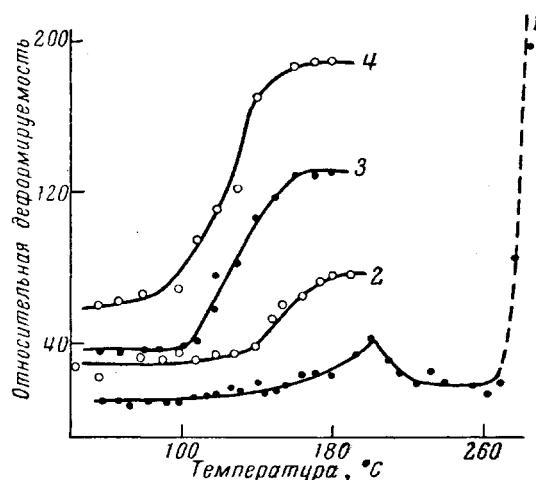


Рис. 9. Зависимость деформируемости ТЦ от температуры:

1 — исходная; 2—4 — с добавкой дибутилфталата 11, 13 и 15% соответственно

нию. Совпадение температур разложения и стеклования может быть установлено при исследовании пластифицированного продукта.

На рис. 9 приведены также результаты термомеханических испытаний образцов ТЦ, содержащих различные количества дибутилфталата как пластификатора (кривые 2, 3, 4). Экстраполируя температуру стеклования пластифицированных образцов на нулевое содержание пластификатора, можно определить, что температура стеклования ТЦ лежит в области 190—200°. Неполное замещение сохраняет, по-видимому, температуру химического разложения ТЦ почти на том же уровне (180°), что и для чистой целлюлозы [9]. Вследствие этого для ТЦ не реализуется (без разложения) высокоэластическое состояние, что не позволяет осуществить процесс кристаллизации в конденсированном состоянии. Рентгенограммы исходного и подвергнутого тепловой обработке до 160° образца ТЦ свидетельствуют об отсутствии кристаллических структур (рис. 10, а и б).

Наличие объемистых заместителей, способствующих разрыхлению упаковки молекул полимера, препятствует кристаллизации ТЦ и из раствора. В этом случае выявляется невыполнимость конформационного условия кристаллизации вследствие стерического фактора, так же, как это отмечалось для аналогичных низкомолекулярных веществ [13]. При всех исследованных условиях получения и термической обработки пленки ТЦ не обладают кристаллической структурой. Электронномикроскопическое исследование показало, что ТЦ в «хороших» растворителях не выявляет структуры пленки. При прибавлении в раствор незначительного количества нерастворителя возникают фибриллярные структуры, а при меньшей концентрации раствора образуются правильные глобулы (рис. 11, а и б).

Таким образом, как следует из экспериментальных результатов, у ТЦ не соблюдается два из трех условий [2], необходимых для фазового перехода в конденсированном продукте — кинетического и конформационного. Это приводит к тому, что ТЦ всегда существует в аморфном состоянии.

Выводы

1. При помощи термомеханического, рентгенографического и оптического методов, а также электронномикроскопического исследования определены возможности кристаллизации триметил-, триэтил- и тритицеллюлозы.

2. Показано, что температура стеклования триметил- и триэтилцеллюлозы лежит ниже температуры их химического разложения, вследствие чего для них может быть реализована подвижность цепей, необходимая для протекания процессов кристаллизации.

3. Показано, что у тритицеллюлозы не реализуется высокая эластичность, вследствие чего ТЦ всегда аморфна в конденсированном состоянии, а невыполнимость конформационного условия не позволяет также кристаллизоваться этому продукту и из раствора.

4. Производные природных полимеров подчиняются тем же закономерностям кристаллизации, которые установлены для синтетических полимеров: кристаллизация возможна при выполнении кинетического, конформационного условий и условия регулярности их макромолекул.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30 IX 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, О. П. Козьмина, Ван Най-чан, Чжоу Энь-ло, Т. А. Славецкая, Докл. АН СССР, 139, 1149, 1961.
2. В. Б. Рыжов, Н. Ф. Бакеев, Т. Б. Коротаева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 139.
3. В. Helferich, Advances Carbohydr. Chem., 3, 1948, 79.

4. Л. А. Игонин, Ю. А. Овчинников, С. А. Аржаков, Докл. АН СССР, **120**, 1062, 1958.
 5. С. А. Аржаков, Е. И. Рылов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., **1**, 1351, 1959.
 6. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., **2**, 808, 1960.
 7. К. Hess, A. Müller, Liebigs Ann. Chem., **455**, 205, 1927.
 8. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **148**, 886, 1963.
 9. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, **110**, 805, 1956.
 10. П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, Ли Пан-тун, А. С. Кафтанова, Высокомолек. соед., **21**, 421, 1960.
 11. Ли Пан-тун, А. С. Кафтанова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., **3**, 1734, 1961.
 12. З. А. Роговин, В. А. Каргин, Т. А. Финкельштейн, Текст. пром-сть, **8**, 9, 1950.
 13. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, М., 1955, стр. 133.
-

THE CRYSTALLIZABILITY OF SOME CELLULOSE ETHERS

V. B. Ryzhov, N. D. Burkhanova, P. V. Kozlov

Summary

The ability of trimethyl-, triethyl- and tritylcellulose to undergo crystallization has been investigated by thermomechanical, X-ray and optical methods. It has been shown that the glass temperature of trimethyl- and triethylcellulose lies below their chemical degradation temperature, so they may acquire the chain flexibility necessary for the crystallization process. High elasticity does not occur with tritylcellulose and in the condensed phase it is always in the amorphous state. The non-realizability of the correct conformation does not permit crystallization of this substance also from solution. Naturally occurring polymers obey the same rules in crystallization as do synthetic polymers, crystallization being possible if kinetic, conformational and regularity conditions are fulfilled.