

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1966

Том VIII

№ 6

УДК 661.728.85+678.01:53

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРИБУТИРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*П. В. Козлов, М. И. Родионова*

Исследование процессов кристаллизации некоторых триэфиров целлюлозы показало, что фазовые переходы в этих продуктах осуществляются на основе известных закономерностей, установленных для синтетических высокомолекулярных соединений [1].

Несомненно, достаточно жесткие цепные молекулы триэфиров целлюлозы вносят особенности в кинетику кристаллизационных процессов. Это обстоятельство затрудняет как изучение процессов кристаллизации, так и получение высших форм кристаллических структур. Однако по мере увеличения размеров остатков органических кислот в их гомологическом ряду наблюдается уменьшение температур стеклования ( $T_c$ ) триэфиров целлюлозы. Во всяком случае, это хорошо иллюстрируется на примерах триацетата и трипропионата целлюлозы, у которых температуры стеклования, определенные по перегибу термомеханических кривых, равны 170 и 140° соответственно [2]. Представляло интерес исследовать термомеханические свойства и процессы кристаллизации следующего представителя в ряду сложных триэфиров целлюлозы — трибутиратца целлюлозы (ТБЦ).

Методика исследования

ТБЦ был очищен путем многократного переосаждения и-гексаном из раствора в бензоле. Переосажденный продукт промывали на фильтре и высушивали до постоянного веса в вакуумном шкафу при 30°. Затем он был подвергнут элементарному органическому анализу и была определена его характеристическая вязкость  $[\eta]$ . Эти данные приведены ниже:

Содержание, %: Найдено С 57,98; Н 7,64; связанный кислоты 78,46.  
Вычислено С 60,6 Н 8,10; связанный кислоты 80,43.

Количество замещенных групп на 100 звеньев ( $\gamma$ ) 292;  $[\eta]$  ацетонового раствора — 1,5

По известному соотношению между характеристической вязкостью и молекулярным весом [3] был определен молекулярный вес ТБЦ:  $[\eta] = 4,80 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,88}$ , где  $M = 128\,300$ .

Термомеханические испытания проводили на динамометрических весах с нагрузкой 100 г при времени воздействия на образец, равном 15 сек. Скорость повышения температуры в разных опытах изменяли в пределах от 5 до 1 град/мин.

Образцы в виде таблеток готовили прессованием 0,250 г продукта при давлении 1000 кГ/см<sup>2</sup> и температуре 170°.

Рентгеновскую съемку проводили на установке УРС-55 с использованием СиК $\alpha$ -излучения, при режиме работы трубки 45 кВ и 10 ма.

Оптические исследования образцов осуществляли в оптическом микроскопе МИН-8 и в электронном микроскопе УЕМ-5У при ускоряющем напряжении 80 кВ и прямом электронномикроскопическом увеличении в 35 000 раз.

Для исследования в оптическом микроскопе образцы ТБЦ в виде пленок готовили при 20° на зеркальном стекле испарением бензольного и ацетонового растворов. Затем пленки подвергали тепловой обработке при 130 и 200°.

Образцы для электронномикроскопических исследований готовили путем паньсения на коллоксилиновую подложку бензольных растворов ТБЦ ряда концентраций, от 0,1 до 0,0001 %. Объекты были оттенены окисью вольфрама.

### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты термомеханических испытаний приведены на рис. 1. Кривые 1 и 2 свидетельствуют о типичном поведении аморфизованного полимера, кристаллизующегося в процессе термомеханических испытаний. Различие в величинах максимумов термомеханических кривых можно

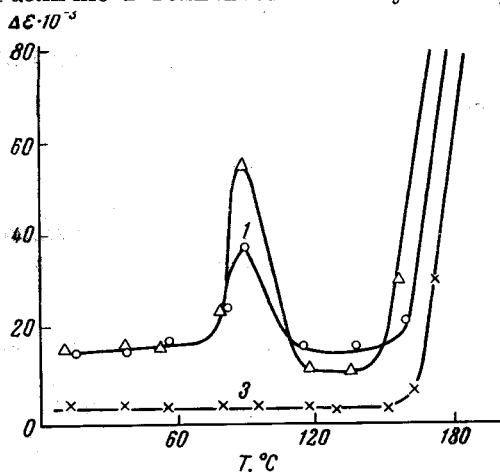


Рис. 1. Термомеханические кривые трибутилборацеллюлозы:

1 — скорость нагревания 1 град/мин; 2 — скорость нагревания 5 град/мин; 3 — образец прогрет до 200°

82°, если определение  $T_c$  осуществлять кривых.

Фазовые превращения, протекающие при термической обработке в процессе термомеханических испытаний, определяли также рентгенострук-

### Рентгеноструктурная характеристика кристаллического ТБЦ

Номера колец на рентгенограмме	Радиусы колец на рентгенограмме, мкм	Межплоскостные расстояния, Å	Интенсивность колец на рентгенограмме
1	1,1	30,91	Слабая
2	1,6	21,21	»
3	1,8	18,84	Средняя
4	2,0	17,01	»
5	2,4	14,12	Слабая
6	3,3	10,31	Средняя
7	5,5	6,19	Сильная
8	7,4	4,59	Очень сильная
9	8,1	4,28	Средняя
10	9,3	3,66	Слабая

турным методом. На рис. 2, а приведена рентгенограмма исходного аморфизованного ТБЦ. При нагревании выше  $T_c$  полимера в образце протекают процессы кристаллизации, что доказывается появлением на рентгенограмме ряда новых интерференционных колец (рис. 2, б).

объяснить тем, что при повышении температуры со скоростью 1 град/мин (кривая 1) процессы кристаллизации успевают протекать более полно, чем при скорости повышения температуры 5 град/мин (кривая 2).

При повторных испытаниях одного и того же аморфизированного образца максимумы кривых воспроизводятся. Наконец, кривая 3, снятая с таблеток, прогретых при 200° в течение 4 час., типична для закристаллизованного полимера, подвергнутого воздействию сравнительно небольших нагрузок в процессе термомеханических испытаний.

Следовательно, уже термомеханические характеристики ТБЦ указывают на его кристаллизуемость в температурной области выше температуры стеклования. Последняя составляет по перегибу термомеханических

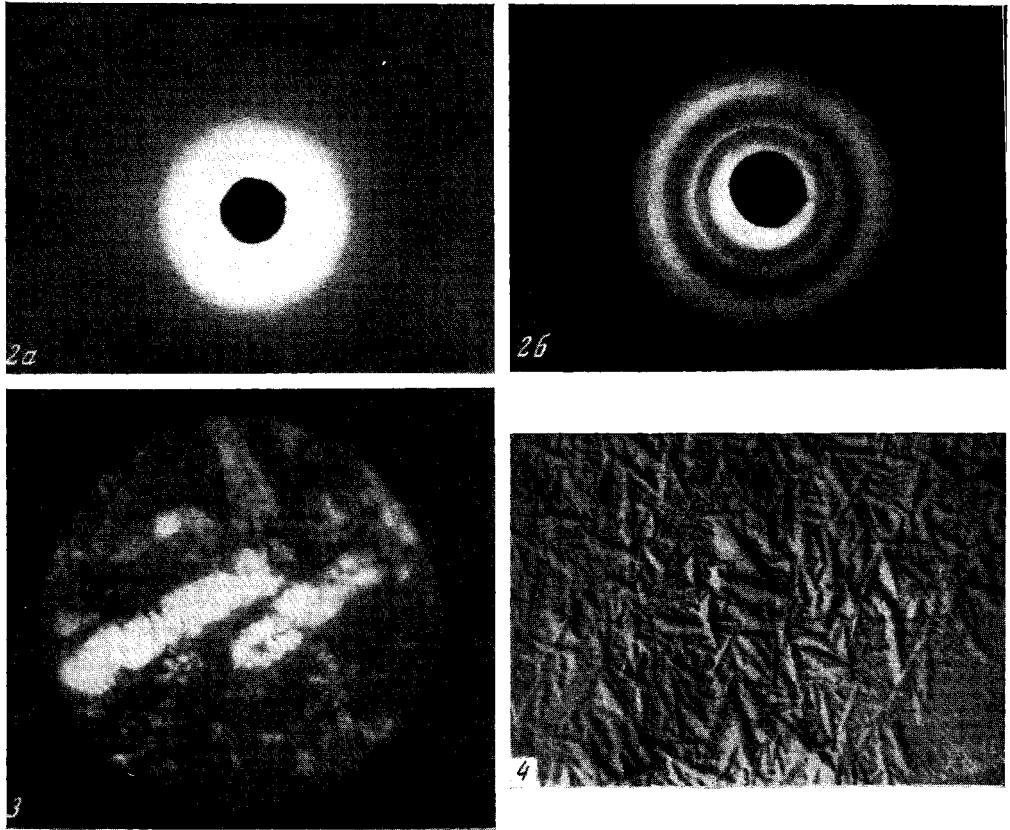


Рис. 2. Рентгенограммы: *a* — исходного образца ТБЦ, *б* — прогретого при 200°

Рис. 3. Пленка ТБЦ, сформованная путем испарения растворителя из бензольного раствора и отожженная при 200° в течение 4 час. ( $\times 400$ ), поляризованный свет

Рис. 4. Электронномикроскопический снимок фибрилл ТБЦ ( $\times 3500$ ), оттенено окисью вольфрама, концентрация раствора 0,001%

Межплоскостные расстояния и интенсивность интерференционных колец, полученных для кристаллического ТБЦ, приведены в таблице.

Фазовые превращения в полимерах могут быть обнаружены также методом ИК-спектроскопии. Спектры ИК-поглощения ТБЦ до и после его термической обработки уже были приведены в работе [4]. Спектр закристаллизованного продукта по сравнению со спектром аморфного характеризуется общим увеличением интенсивности всех полос поглощения в области  $400-700 \text{ см}^{-1}$ , тенденцией к увеличению поглощения в области  $1100-1800$  и  $2800-3100 \text{ см}^{-1}$ , избирательным увеличением интенсивности полос поглощения  $435, 520, 950 \text{ см}^{-1}$  и, наконец, появлением новой полосы  $835 \text{ см}^{-1}$ . Появление новой полосы поглощения, возникающей только в результате прогрева образца и исчезающей после растворения и повторного формования пленки, по-видимому, характеризует переход полимерных молекул к таким конформациям, которые определяют протекание кристаллизационных процессов. Поэтому в соответствии с подобными изменениями ИК-спектров в триацетате целлюлозы, обнаруженных Никитиным и Михайловой [5], можно полосу  $835 \text{ см}^{-1}$  назвать кристаллической полосой поглощения трибутиратов целлюлозы.

При исследовании образцов ТБЦ в виде тонких пленок в поляризационном микроскопе в скрещенных николях было обнаружено, что при определенных режимах кристаллизации возникают крупные, строго ограниченные макрокристаллические светящиеся образования наряду с более мелкими поликристаллическими структурами (рис. 3). Четырехкратное их затухание при вращении предметного столика вокруг оси характеризует, по-видимому, тот факт, что такие макроструктуры являются результатом сращивания сферолитных образований.

Наконец, на электронномикроскопических снимках (рис. 4) были получены отдельные кристаллические фибриллы, причем с изменением концентрации растворов изменялось лишь число подобных фибрилл, размеры которых оставались постоянными.

### Выводы

С помощью термомеханического, рентгенографического, ИК-спектроскопического, микроскопического и электронномикроскопического методов было показано, что ТБЦ является кристаллизующимся полимером. Температура стеклования, определенная по перегибу термомеханической кривой, составляет  $82^\circ$ . Для характеристики кристаллической структуры ТБЦ были определены межплоскостные расстояния и интенсивности интерференционных колец.

На основании термомеханических испытаний показано, что ТБЦ обладает большей гибкостью макромолекул по сравнению с трипропионатом и особенно триацетатом целлюлозы. Показано, что при испарении бензольных растворов ТБЦ процессы структурообразования завершаются на стадии образования устойчивых по размерам асимметричных фибрилл. В то же время в конденсированном состоянии возникают крупные кристаллические образования, являющиеся, по-видимому, результатом сращивания сферолитных структур.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
19 V 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, Докл. АН СССР, **130**, 356, 1960; П. В. Козлов, Г. И. Брагинский, Химия и технология полимерных пленок, Изд. Искусство, 1965, стр. 174.
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. F. L and e l, J. D. F e r g u s o n, J. Phys. Chem., **59**, 658, 1955.
4. P. Г. Ж б а н к о в, В. П. К о м а р, М. И. Р од и о н о в а, П. В. К о з л о в, Высоко-молек. соед., **8**, 157, 1966.
5. В. Н. Н и к и т и н, Н. В. М и х а й л о в а, Сб. Ц е л л и о л о з а и ее производные, Изд АН СССР, 1963, стр. 40.

---

## TO THE CRYSTALLIZATION OF CELLULOSETRIBUTYRATE

*P. V. Kozlov, M. I. Rodionova*

### S u m m a r y

The crystallization of cellulosetributyrate and the morphology of the crystals were studied by means of thermomechanic, X-ray, IR, microscopic and electronmicroskopic methods. The thermomechanical glass transition temperature was 82° C. At conditions of experiments cellulosetributyrate gives stable in size asymmetrical crystalline fibrillas in solutions and large well shaped crystalline formations which are the results at spherulites inoculation in films at heating above glass temperature.