

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XI

1969

№ 12

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.01:53:661.728.8

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕР СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*В. С. Дожкин, Б. В. Васильев, В. А. Петренко,
М. В. Прокопьева*

Введением в элементарное звено макромолекул целлюлозы различных заместителей методом этерификации, алкилирования и др. можно широко и направленно изменять свойства этого материала [1].

В то же время известно, что свойства полимеров зависят не только от химического строения, но и от структуры.

Для некоторых эфиров целлюлозы было показано, как на их структуру влияет величина и природа заместителя. Причем эти работы относятся к эфирам, содержащим в цепи заместитель одной природы [2, 3]. Однако в последнее время большой интерес приобретают смешанные эфиры, так как введение групп других заместителей расширяет полезные свойства и диапазон технического использования получаемых продуктов.

Интересно было рассмотреть, как будет изменяться структура смешанных эфиров целлюлозы в результате влияния природы и соотношения заместителей.

Объектом исследования был взят ряд ацетилцианэтилцеллюлозы. Для идентификации структуры, возникающей при введении в гомоэфир второго заместителя, был исследован ряд: целлюлоза — цианэтилцеллюлоза (ЦЭЦ).

Объекты и методика эксперимента

Исходным сырьем являлась хлопковая целлюлоза, мерсеризованная 2%-ным водным раствором едкого натра (модуль 1 : 10) при 20°. После отжима проводили обработку акрилонитрилом при заданной температуре в течение 3 час. в щелочной среде. Концентрацию щелочи выбирали в зависимости от необходимости получения ЦЭЦ различной степени замещения. Характеристика полученных образцов ЦЭЦ приведена ниже.

Образец, №	1	2	3	4	5	6
Весовое содержание азота, %	3,35	5,8	7,57	9,25	10,65	12,5
Степень замещения γ (на 100 звеньев)	44,4	86	123	165	207	275

Эти же образцы с целью получения смешанного эфира — ацетилцианэтилцеллюлозы (АЦЭЦ) подвергали ацетилированию уксусным ангидридом. В качестве катализатора использовали хлорную кислоту. Модуль ванны 1 : 10. Продолжительность ацетилирования и температуру поддерживали постоянными, но такими, чтобы конечный продукт имел полную степень замещения ($\gamma = 300$). Затем полимер переосаждали из раствора в смеси метиленхлорида с метанолом (соотношение 9 : 1) и высушивали в вакууме. Ниже приведены характеристики образцов АЦЭЦ.

Образец, №	1	2	3	4	5	6*
Весовое содержание азота, %	2,2	3,15	4,58	5,73	9,35	12,5
Содержание связанной уксусной кислоты, %	51,2	47,1	39,8	34,7	18,1	—
Степень замещения цианэтильными группами γ_N (на 100 звеньев)	46	66	98	123	208	275
Степень замещения ацетильными группами γ_a (на 100 звеньев)	254	234	202	177	92	—

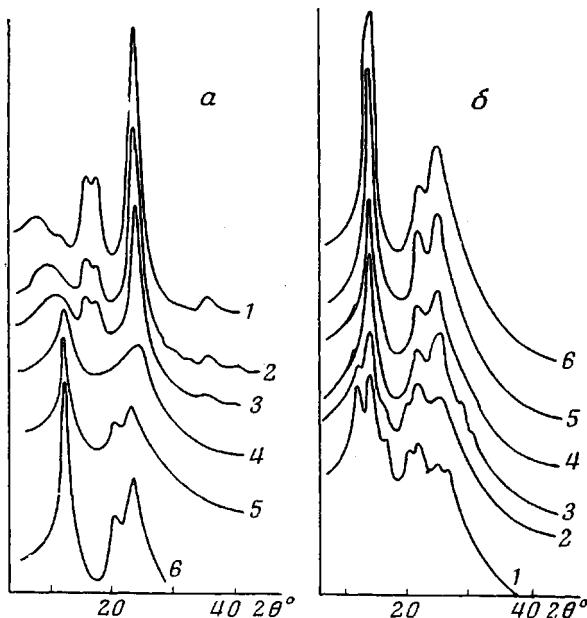
Основным методом оценки структуры полимера был выбран рентгенографический анализ. Исследования образцов проводили как на установке УРС-70, так и на установке УРС-50 ИМ. Режим съемки: CuK_α -излучение, отфильтрованное Ni-фильтром. Напряжение на аноде 40 кв, ток через трубки 12 мА.

Объекты для исследований готовили холодным прессованием предварительно измельченного продукта, что полностью исключало текстурирование образцов.

Экспериментальные данные

Дифракционные кривые образцов в ряду целлюлоза — цианэтилцеллюлоза по мере возрастания содержания азота приведены на рисунке, а. Из рисунка видно, что при содержании азота до 7,57%, т. е. до степени замещения $\gamma = 123$ сохраняется структура целлюлозы с некоторым уменьшением степени ее упорядоченности.

При увеличении содержания азота до 9,25% ($\gamma = 165$) имеет место переход структуры целлюлозы в структуру сильно разупорядоченной



Дифрактограммы образцов в ряду:

а — целлюлоза — ЦЭЦ (цифры у кривых соответствуют номерам образцов для ЦЭЦ); б — ЦЭЦ — АЦЭЦ (цифры у кривых соответствуют номерам образцов для АЦЭЦ)

ЦЭЦ. Причем упорядоченность заметно не улучшается до степени замещения $\gamma = 207$ (содержание азота 10,65%). И только вблизи полного цианэтилирования целлюлозы ($\gamma = 275$) наблюдается резкое улучшение кристаллической структуры полимера. Таким образом, видно, что переход структуры целлюлозы в структуру ЦЭЦ происходит при замещении порядка 45—50% гидроксильных групп на цианэтильные.

* Содержание остаточных гидроксилов $\gamma_{\text{ОН}} = 25$.

Интересно отметить, что и при ацетилировании целлюлозы гетерогенным методом структура целлюлозы сохраняется до степени замещения порядка 45—50% гидроксильных групп [4]. Аналогичные результаты были получены при частичном цианэтилировании хлопкового волокна другими авторами [5]. Однако авторы этой работы не наблюдали скачкообразного изменения степени упорядочения вблизи полной этерификации целлюлозы ($\gamma = 275$), видимо, потому, что их продукты имели максимальную степень замещения ($\gamma = 260$). Правда, ими были получены высокоокристаллические образцы, но только после термообработки образца с $\gamma = 260$ при $175—180^\circ$.

Неожиданные результаты получаются, если в качестве исходного продукта взять ЦЭЦ разной степени замещения и проацетилировать остатки гидроксильных групп так, чтобы общая степень замещения была $\gamma = 300$. Дифрактограммы этих продуктов приведены на рисунке, б. Необходимо отметить, что в ряду смешанных ацетилцианэтиловых эфиров не наблюдается присутствия полностью аморфных продуктов. Из рисунка, б видно, что в смешанном эфире на образцах с малым содержанием цианэтильных групп, а именно с γ_N до 66, наблюдается комплекс рефлексов, характерных для кристаллической структуры триацетата целлюлозы. Одновременно на рентгенограммах этих же образцов присутствуют дифракционные линии, присущие ЦЭЦ. Создается впечатление, что в одном образце как бы содержатся два кристаллических компонента. Это может быть следствием блочного характера реакции цианэтилирования, что при дальнейшем ацетилировании приводит к образованию блоков триацетилцеллюлозы. На образцах с большим исходным содержанием цианэтильных групп при дальнейшем ацетилировании остатков гидроксильных групп наблюдается присутствие только структуры ЦЭЦ. Причем интенсивность рефлексов постепенно увеличивается по мере возрастания содержания цианэтильных групп в исходном образце.

Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, в ряду целлюлоза — ЦЭЦ структура целлюлозы исчезает, а структура ЦЭЦ появляется при степени замещения $\gamma = 150$, т. е. когда примерно половина гидроксилов замещена. Это может быть следствием того, что вначале происходит цианэтилирование только рыхлых, неупорядоченных участков целлюлозы и наружных слоев упорядоченных областей. И только когда начинают цианэтилироваться плотноупакованные области целлюлозы происходит существенное изменение в рентгенограмме, т. е. исчезают целлюлозные рефлексы и появляется структура разупорядоченной цианэтилцеллюлозы. По-видимому, начавшаяся этерификация плотных участков разрыхляет их и это создает возможность кристаллизации бывших рыхлых областей, полностью к этому моменту процианэтилированных. Однако из-за большого объема заместиеля по сравнению с гидроксилом, результатом чего является неоднородность полимера, малая упорядоченность структуры ЦЭЦ сохраняется до больших степеней замещения ($\gamma = 275$). Дальнейшее цианэтилирование приводит к резкому увеличению степени кристалличности получаемого продукта.

Если действительно имеет место предложенный механизм цианэтилирования, то, очевидно, методами этерификации в гетерогенных условиях можно косвенно определять количество высокоупорядоченных участков в целлюлозе. Аналогичные данные были получены в ряде других работ [6, 7].

Напротив, в ряду АЦЭЦ до степени замещения $\gamma_N = 65$ наблюдаются две группы рефлексов, т. е. в смешанном эфире целлюлозы в этом случае присутствуют как бы отдельно участки трицианэтилцеллюлозы и триацетилцеллюлозы. Такая блочная структура смешанного эфира прямо

следует из изложенного выше механизма цианэтилирования. Действительно, если при цианэтилировании замещение идет вначале только по менее упорядоченным участкам целлюлозы, то последние имеют при общей $\gamma = 150$ почти полную степень замещения, т. е. в ЦЭЦ, частично замещенной, имеются полностью замещенные участки макроцепей. Следовательно, при последующем ацетилировании в смешанном эфире образуются практически отдельные блоки ЦЭЦ и триацетата целлюлозы, что и приводит к совместному присутствию обеих групп рефлексов на рентгенограммах.

Далее, в смешанном эфире уже при $\gamma_N = 100$ наблюдается структура только ЦЭЦ, в отличие от ряда целлюлоза — ЦЭЦ, где изменение структуры происходит при этерификации порядка 50%. Это различие, вероятно, объясняется тем, что ацетилирование ведется в условиях, близких к гомогенным. Такой режим растворения проацетилированных плотных участков целлюлозы создает хорошие условия для кристаллизации рыхлых цианэтилированных участков. Создание же таких плотно упакованных «частиц», по-видимому, тормозит кристаллизацию областей, подвергаемых ацетилированию.

Исходя из изложенного, можно предположить, что изменение условий синтеза АЦЭЦ может привести к существенному изменению структуры полимера, а отсюда к изменению его механических и электрических свойств. Можно наметить, по крайней мере, два пути изменения структуры. Можно, очевидно, изменяя условия синтеза, например, проводя гетерогенное ацетилирование, получить АЦЭЦ с аморфными участками ЦЭЦ. Другой возможный путь — вести синтез смешанного эфира через омыление триацетата целлюлозы, что может дать равномерное распределение обоих заместителей по длине макроцепи. И в том и в другом случае следует ожидать изменения свойств АЦЭЦ.

Выводы

1. Исследование изменения структуры в ряду цианэтилцеллюлозы, а также ацетилцианэтилцеллюлозы позволило предложить блочный механизм этерификации целлюлозы в гетерогенных условиях.

2. Исходя из предложенного механизма этерификации целлюлозы, высказано предположение о том, что изменение условий синтеза ацетилцианэтилцеллюлозы может привести к заметному изменению ее свойств.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
9 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953.
2. В. Б. Рыжов, Н. Ф. Бакеев, Т. Б. Коротаева, П. В. Козлов, сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
3. В. Б. Рыжов, Н. Д. Бурханова, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 6, 8, 1964.
4. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952.
5. K. M. Conrad, D. Y. Stanois, P. Nagbrink, I. I. Creely, Text. Res. J., 30, 5, 1960.
6. R. F. Nickerson, Text. Res. J., 21, 195, 1951.
7. B. R. Manjunath, C. Nanjundayya, Text. Res., J., 35, 11, 1965.