

УДК 678.544:536.4

## ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЦЕТАТАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*А. С. Бунтяков, В. М. Аверьянова*

Поведение триацетата целлюлозы при повышении температуры изучено в ряде работ [1, 2]. В то же время относительно поведения частично омыленных ацетатов целлюлозы известно очень мало, хотя изделия из этих полимеров при эксплуатации часто подвергаются термическим воздействиям и поэтому знание процессов, протекающих в них при нагревании, представляется весьма важным.

В данной работе предпринята попытка изучения поведения ацетатов целлюлозы с различным содержанием связанной уксусной кислоты при их нагревании методом ДТА [3]. В литературе отсутствуют систематические исследования производных целлюлозы этим методом, хотя и имеются отдельные работы, в которых приведены термограммы целлюлозы и триацетата целлюлозы с предварительной их расшифровкой [4, 5].

## Экспериментальная часть

Ацетаты целлюлозы (АЦ) с различным содержанием связанной уксусной кислоты были получены из вторичного АЦ ( $M_n = 68 \cdot 10^3$ ) гомогенным ацетилированием уксусным ангидридом в присутствии хлористого цинка в качестве катализатора [6]. При отмыке полученных образцов вместе с кислотой вымывались катионы металлов, что приводило к снижению термостабильности АЦ [7]. Поэтому отмытые образцы обрабатывали 0,5%-ным водным раствором уксуснокислого кальция до приобретения ими одинакового значения зольности (0,1%).

Содержание связанной уксусной кислоты исходного образца (1) и образцов, полученных после ацетилирования (2—7), приведено ниже.

Образец, №	1	2	3	4	5	6	7
Содержание связанный уксусной кислоты, %	54,9	57,7	58,6	59,9	61,2	61,7	62,5

Дифференциальные кривые нагревания образцов получали по разработанной ранее методике [8] на пирометре ФПК-59.

Для расшифровки пиков, получающихся на дифференциальных кривых нагревания АЦ, применяли ряд методов. Кривые потери веса получены на дериватографе марки МОМ (Венгрия). Предельные числа вязкости определяли по обычной методике при  $25^\circ \pm 0,1$  с использованием вискозиметра Уббелоде. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре УРС-50ИМ с использованием фильтрованного никелем  $\text{Cu } K\alpha$ -излучения. Образцы готовили в виде таблеток толщиной 3 мм, спрессованных под давлением 300 кГ/см<sup>2</sup>. ИК-спектры получали на спектрофотометре УР-10. Использовали пленки толщиной 15 мк ( $400-700 \text{ см}^{-1}$ ) и 5 мк ( $700-1100 \text{ см}^{-1}$ ), формование которых проводили из 3%-ных растворов АЦ в уксусной кислоте и пленки триацетата целлюлозы (ТАЦ) из раствора в смеси метиленхлорид-метанол (9 : 1). Пленки сушили в вакууме при  $60-80^\circ$ . Эти же пленки использовали для получения дифрактограмм. ИК-спектры и дифрактограммы образцов отмытых и с введенными катионами  $\text{Ca}^{++}$  не отличались.

Кривые на всех рисунках обозначены в соответствии с нумерацией образцов.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны термограммы образцов АЦ с разным содержанием связанной уксусной кислоты. Для всех кривых на этом рисунке характерен слабый эндотермический пик с минимумом около  $150^{\circ}$ . Как было показано ранее [8], этот пик связан с удалением воды из образца.

Известно, что ТАЦ является кристаллизующимся полимером, у которого температура размягчения лежит в области  $160-180^{\circ}$  и температура кристаллизации около  $200^{\circ}$  [1, 2].

Температура плавления ТАЦ равна  $300^{\circ}$  [5]. Приведенные температуры хорошо согласуются с температурами, указанными на кри-

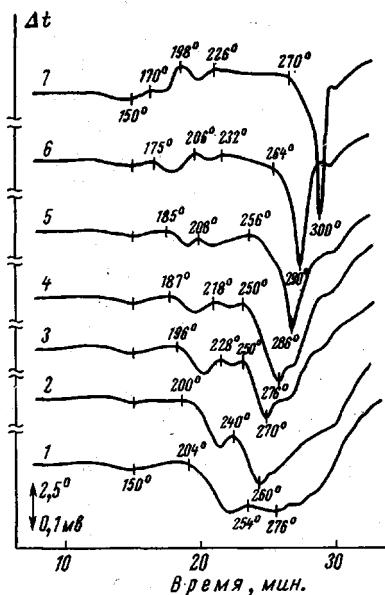


Рис. 1

Рис. 1. Дифференциальные кривые нагревания ацетатов целлюлозы с различным содержанием связанной уксусной кислоты

Рис. 2. Термогравиметрические кривые образцов (номера у кривых) ацетатов целлюлозы

вой 7, полученной для ТАЦ. На этой кривой в области  $170-180^{\circ}$  наблюдается перегиб основной линии. Он связан с размягчением полимера. Минув стеклообразное состояние, ТАЦ получает возможность кристаллизоваться, давая на кривой ДТА экзотермический эффект с максимумом при  $198^{\circ}$ . Плавление ТАЦ сопровождается появлением четкого эндотермического пика при  $300^{\circ}$ .

При уменьшении содержания связанной уксусной кислоты от 62,5 до 55% (образцы 7—1) температура размягчения возрастает от 170 до  $200^{\circ}$ . При этом величина перегиба постепенно увеличивается. Повышение температуры размягчения можно объяснить увеличением меж- и внутримолекулярных водородных связей в АЦ с уменьшением содержания связанной уксусной кислоты.

С увеличением температуры размягчения повышается и температурная область кристаллизации от  $200^{\circ}$  для ТАЦ до  $230^{\circ}$  для АЦ с содержанием связанной уксусной кислоты 58,6%. При более низком содержании связанной уксусной кислоты пик кристаллизации на термограммах не фиксируется.

Температуры плавления образцов 7—2 уменьшаются от 300 до  $260^{\circ}$ . Рассматривая АЦ как сополимер и используя уравнение Флори [9], связывающее температуру плавления сополимера с мольной долей кристаллизующихся звеньев, получили значения энталпии и энтропии плавления ТАЦ, которые оказались равными приблизительно 5 ккал/моль и 9 кал/град·моль соответственно. Полученная величина энталпии плавления несколько выше приведенной в литературе — 3,7 ккал/моль [10].

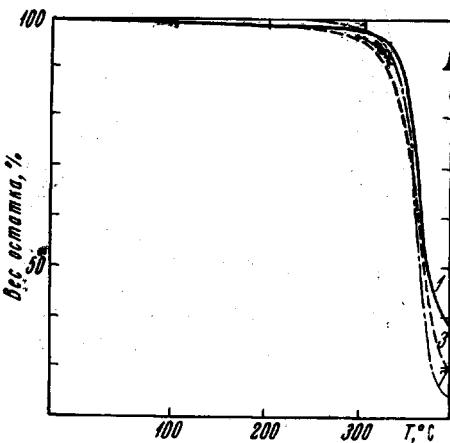


Рис. 2

Экзотермические пики на кривых ДТА выше температур кристаллизации и ниже температур плавления вероятно связаны с рекристаллизацией АЦ.

Для дальнейшего изучения были выбраны 3 образца: образец 1, как исходный вторичный АЦ; образец 3, так как у него еще сохранялась способность к кристаллизации и образец 7 как полностью ацетилированный продукт (триацетат целлюлозы).

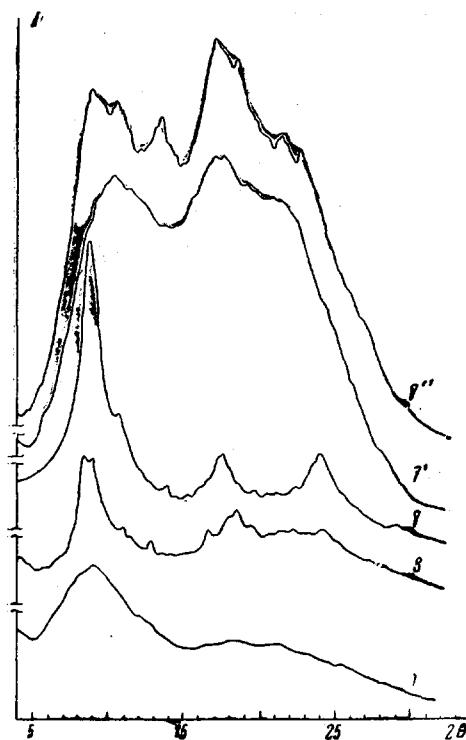


Рис. 3. Дифрактограммы ацетатов целлюлозы:

1, 3, 7 — пленки из уксусной кислоты; 7', 7'' — порошкообразные образцы до и после нагревания

ем летучих веществ и реакциями сшивания цепей. Экзотермические пики, отнесенные нами к процессам кристаллизации, не могут быть приписаны и окислительным процессам, так как проведение экспериментов в азоте не изменяло положение пиков и их интенсивности.

Следует отметить, однако, что вид термограмм АЦ в области температур кристаллизации зависит от предыстории образца. Термограммы порошкообразных образцов дают отчетливые пики размягчения и кристаллизации (рис. 1). Аналогичные термограммы получаются и для пленок ТАЦ, полученных из бинарного растворителя метиленхлорид — метанол (9:1).

Предварительное прогревание порошкообразных образцов и пленок ТАЦ из бинарного растворителя при температурах кристаллизации приводит к термограммам, на которых вплоть до плавления не наблюдается никаких эффектов. Непрогретые пленки АЦ из уксусной кислоты также не показывают заметных эффектов размягчения и кристаллизации.

Различное поведение образца ТАЦ в виде порошка и пленок, полученных из разных растворителей, объясняется тем, что порошкообразный образец (полученный быстрым выливанием ацетилирующей смеси в воду) и пленка ТАЦ из бинарного растворителя аморфны (рис. 3, 4). При прогреве аморфных образцов до температуры кристаллизации ( $200^{\circ}$ ) на ди-

На рис. 2 приведены кривые потери веса образцов 1, 3 и 7. Вплоть до  $300^{\circ}$  в этих образцах изменение веса не превышает 5%, т. е. образование летучих продуктов до этой температуры практически не происходит.

Предельные числа вязкости тех же образцов, нагретых непосредственно в термографической ячейке до температур первого экзотермического пика, незначительно уменьшаются (таблица), а при нагревании образцов до начала плавления предельные числа существенно уменьшаются. Одновременно образцы заметно желтеют. Это заставляет предполагать, что процесс плавления сопровождается деструкцией АЦ.

Среднечисловые молекулярные веса образца 3 до и после нагревания до  $230^{\circ}$  были практически одинаковы ( $53 \cdot 10^3$  и  $54 \cdot 10^3$ ), что исключало протекание реакции сшивания молекул АЦ.

Из приведенных данных следует, что форма термограмм АЦ (рис. 1) не осложнялась удалени-

фрактограммах появляется 7 рефлексов (рис. 3, кривая 7''), характерных для кристаллического ТАЦ II [11], а на ИК-спектрах «кристаллические» полосы 440, 475, 495 и 525  $\text{см}^{-1}$  и полоса 1083  $\text{см}^{-1}$  [12].

Непрогретая пленка образца 7 (рис. 4) из уксусной кислоты уже имеет все эти полосы. Кроме них на спектре присутствуют полосы 508 и 658  $\text{см}^{-1}$  с плечом 665  $\text{см}^{-1}$ , не отмеченные ранее в литературе. Для этого образца характерна дифрактограмма с отчетливыми рефлексами (рис. 3, кривая 7). Следовательно, пленки из уксусной кислоты получаются закристаллизованными и последующее их нагревание приводит лишь к небольшим изменениям кристалличности. Учитывая данные работы [13], можно рассматривать взаимно упорядоченные области, существующие уже в растворе ТАЦ в уксусной кислоте как центры кристаллизации в процессе медленного испарения кислоты при получении пленки.

Разница спектров закристаллизованных пленок ТАЦ, полученных из уксусной кислоты и бинарного растворителя, может свидетельствовать о различной конформации молекул ТАЦ в этих двух растворителях, приведшей в случае получения пленки из уксусной кислоты к специфическим межмолекулярным взаимодействиям и появлению полос 508 и 658  $\text{см}^{-1}$ . Появление этих полос нельзя отнести за счет химических изменений в полимере, так как растворение этой пленки в бинарном растворителе (метиленхлорид — метанол) и получение из этого раствора новой пленки приводило к спектру, характерному для аморфной пленки из бинарного растворителя (рис. 4, кривая 7'). При нагревании этой пленки на спектре появлялись «кристаллические» полосы, но полос поглощения 508 и 658  $\text{см}^{-1}$ , даже при выдерживании пленки в течение 3 час. при 200°, не возникало.

**Пределные числа вязкости АЦ в уксусной кислоте после термической обработки (в скобках указана температура прогрева)**

Образец, №	Пределные числа вязкости	
	до прогрева	после прогрева
1	195	190 (200°); 156 (250°)
3	204	194 (230°); 185 (250°)
7	190	184 (200°); * (270°)

\* Пределное число вязкости не определялось, так как после нагрева до 270° образец растворился не полностью.

сти для последнего меньше. Образец 1, как и дифрактограммы, характерные для аморфного полимера. Последующий прогрев также не вызывает кристаллизации.

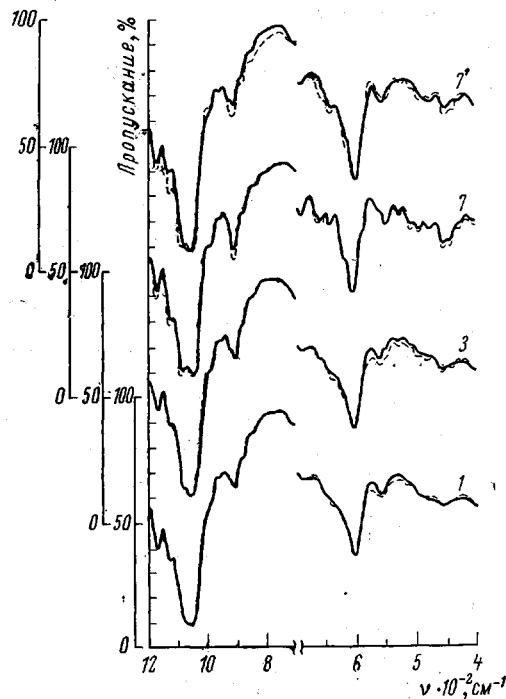


Рис. 4. ИК-спектры ацетатов целлюлозы:  
1, 3, 7 — пленки из уксусной кислоты; 7' — пленки из смеси метиленхлорид — метанол (9 : 1), сплошная кривая — исходные; штриховая — прогретые

Дифрактограммы и ИК-спектры образцов 7 и 3 идентичны, но величина полос и пиков кристаллического характера для аморфного полимера. Последующий прогрев также не вызывает кристаллизации.

## Выводы

1. С помощью метода ДТА определены температурные области размягчения, кристаллизации и плавления ацетата целлюлозы (АЦ) с различным содержанием связанной уксусной кислоты. Показано, что с уменьшением содержания связанной уксусной кислоты температуры размягчения и кристаллизации постепенно увеличиваются, а температуры плавления уменьшаются.

2. Плавление АЦ сопровождается деструкцией образцов.

3. На формирование структуры АЦ важное влияние оказывает термическая предыстория образца и растворитель, из которого образец выделен.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
11 XII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Рыжов, Н. Ф. Бакеев, Т. Б. Коротаева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
2. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, З. З. Галейс, А. М. Курбанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., А9, 2047, 1967.
3. Б. Я. Тейтельbaum, Н. П. Аношина, Успехи химии, 36, 142, 1967.
4. A. Grooto, Rytodynamics, 4, 243, 1966.
5. I. Gillham, R. F. Schwenker, Appl. Polymer Symposia, 1966, № 2, 59; Химия и технология полимеров, 1967, № 9, 41.
6. C. I. Malm, L. J. Tanghe, B. C. Laird, G. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 75, 80, 1953.
7. А. С. Буняков, Н. И. Галкина, В. М. Аверьянова, Пласт. массы, 1969, № 3, 71.
8. А. С. Буняков, В. А. Аверьянова, Сб. Исследование природы и свойств растворов и гелей полимеров, Изд-во Саратовского ун-та, 1968, стр. 82.
9. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 87.
10. R. S. Colborne, J. Appl. Polymer. Sci., 12, 761, 1968.
11. B. S. Sprague, J. L. Riley, H. D. Noether, Text. Res. J., 28, 275, 1958.
12. Р. Г. Жбаков, В. П. Комар, Р. В. Зуева, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., А10, 671, 1968; В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 40.
13. Г. С. Заспинок, Н. Н. Жегалова, Т. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А11, 2168, 1969.

## THERMAL TRANSFORMATIONS IN CELLULOSE ACETATES

A. S. Buntyakov, V. M. Averyanova

### Summary

Thermal transformations in cellulose acetates containing different quantites of combined acetic acid were studied by differentialthermic analysis, thermographic analysis, and roentgen ray diffraction. The temperature ranges of softening, crystallization and melting were determined. It was shown that the structure of the samples depends on the way they were prepared.