

УДК 541.64:539.2

**О ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

*Н. И. Наймарк*

Показано, что наиболее вероятным значением температуры стеклования  $T_c$  триацетата целлюлозы является температура  $\sim 190^\circ$ . Показано, что  $T_c$  эфиров целлюлозы по мере увеличения степени замещения  $\gamma$  изменяется линейно, если у всего ряда продуктов имеется один тип межмолекулярного взаимодействия, и нелинейно, если при изменении  $\gamma$  вид межцепочечного взаимодействия изменяется непропорционально  $\gamma$ .

В литературе приводятся противоречивые данные для температуры стеклования  $T_c$  эфиров целлюлозы, значение которой, например, для триацетата целлюлозы (ТАЦ) колеблется в пределах от 69 до  $189^\circ$  (табл. 1).

Таблица 1  
Температуры стеклования ТАЦ

$T_c, ^\circ\text{C}$	Метод	Лите-ратура	$T_c, ^\circ\text{C}$	Метод	Лите-ратура
186	ДТА	[1]	155	Объемная дилатометрия	[13]
180	Механические потери, модуль жесткости	[1]	175	Механические потери	[13]
	—	[2]	172	ТМК	[13]
105,69			165	»	[14]
177—180	ТМК непрогретого волокна	[3]	180	»	[15]
160	ТМК прогретого волокна	[3]	180	Механические потери	[15]
157	Дилатометрия	[4]	180	Диэлектрические потери	[16]
175—180	ТМК	[5]	170	ДТА	[16]
180	Диэлектрические потери	[6]	155	Дилатометрия	[17]
180	»	[7]	172	Механический динамический метод	[17]
180	ТМК	[8]			
180	»	[9]	140	Изучение темпа деформационного процесса	[18]
160	Дилатометрия	[10]			
162	Линейная дилатометрия	[11]	185	—	[19]
162	Термolumинесценция,	[11]	182	ДТА	[20]
	Радиотермolumинесценция		189	—	[21]
157	ТМК	[12]			

Причины таких расхождений связаны не только со степенью полимеризации (СП) образцов или степенью замещения  $\gamma$ , ибо на одних и тех же образцах ТАЦ в зависимости, например, от их предыстории могут быть получены различные значения  $T_c$ . В этой связи задача данной работы состояла в детальном изучении влияния различных факторов ( $\gamma$ , природы заместителей, предыстории) на  $T_c$  ацетатов (АЦ), ацетобутиратов (АБЦ) и ацетосукцинатов (АСЦ) целлюлозы.

АЦ разной степени замещения получали омылением ТАЦ в гомогенных условиях (вторичные ацетаты) или глубоким омылением ТАЦ (до  $\gamma=150$ ) и последующим ацетилированием до нужного значения  $\gamma$ . АБЦ получали действием на активированную целлюлозу смеси двух ангидридов в среде метиленхлорида. АСЦ получали это-

рификацией свободных гидроксильных групп во вторичных ацетатах целлюлозы янтарным ангидридом. Материалы исследовали в виде пленок и волокон. Пленки из АЦ формовали в зависимости от  $\gamma$  либо из 10%-ных растворов метиленхлорид – этанол (9 : 1 вес.ч.), либо ацетон – этанол (9 : 1 вес.ч.). Продукты имели СП 220. Пленки из АБЦ формовали из 10–12%-ных растворов метиленхлорид – этанол (9 : 1 вес.ч.), пленки из АСЦ – из 15%-ных растворов ацетон – этанол (4 : 1 вес.ч.). Для АБЦ СП 300–350, для АЦС – 190–350. В АСЦ ацетильных групп  $\gamma = 164; 170; 169; 190; 169; 189; 190; 189; 106$ ; для остатков янтарной кислоты – 28; 37; 53; 68; 84; 101; 100; для гидроксильных групп – 108; 93; 78; 42; 47; 10; 10; 5 соответственно.

Волокно из ТАЦ формовали по мокрому способу из уксуснокислотных сиропов в водный раствор уксусной кислоты [22].

ТМК снимали на автоматической установке [23] при скорости нагревания 2 град/мин в режиме постоянного растягивающего напряжения.

Относительную степень ориентации ТАЦ-волокна оценивали по дихроизму полосы поглощения  $2880 \text{ см}^{-1}$  в поляризованном свете на спектрометре ИКС-14 с призмой LiF и приставкой ИПП-12.

Определение плотности ТАЦ-волокна проводили флотационным методом [24]. В качестве флотационной жидкости использовали смесь четыреххлористого углерода и бензола.

Методика снятия ТМК в пластифицирующих жидкостях описана в [25].

### Результаты и их обсуждение

Из работы [3] известно, что волокно ТАЦ, сформованное по мокрому способу, имеет  $T_c = 180^\circ$ . Если это волокно прогреть до  $210^\circ$  и затем быстро охладить,  $T_c$  снижается до  $160^\circ$ , что сопровождается снижением плотности материала образца (табл. 2).

Аналогичное снижение  $T_c$  наблюдается и при прогревании ацетатных пленок, полученных из растворов путем испарения растворителя. Сущест-

Таблица 2

Изменение  $T_c$  и плотности волокон ТАЦ разных степеней ориентации при их прогревании до  $210^\circ$

Дихроизм	$T_c, ^\circ\text{C}$		Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	
	до прогревания	после прогревания	до прогревания	после прогревания
1.30	180	164	1.3059	1.2998
1.40	177	160	1.3068	1.2983
1.48	178	159	1.3075	1.2968

венно отличаются также  $T_c$  пленок АЦ, полученных испарением растворителя с различной скоростью, при этом чем ниже скорость испарения, тем выше  $T_c$ .

Различная  $T_c$  образцов полимера, полученных охлаждением расплава с различной скоростью (или при разной скорости испарения растворителя), есть следствие кинетической природы стеклования. Хорошо известен тот факт, что полимерный образец ниже  $T_c$  тем плотнее, чем медленнее он охлаждался в области температур около  $T_c$ . При этом стеклование его происходит при более низкой температуре [26, 27]. Однако при последующем нагревании (с одинаковой скоростью) более плотно упакованный образец должен расстекловываться при более высокой температуре. В ТАЦ процессы релаксации объема при его переводе (охлаждением или испарением растворителя) из высокоэластического в стеклообразное состояние проходят весьма медленно, поэтому во многих случаях исследователю приходится иметь дело с более или менее иерархическими образцами, существенно разрыхленными по сравнению с идеальной структурой аморфной фазы. Расстеклование таких образцов при нагревании, естественно, происходит при более низкой температуре, а область расстеклования шире, чем у равновесных образцов.

Из изложенного следует, что истинным значением  $T_c$  ТАЦ должен служить верхний температурный предел наблюдаемых в действительности значений  $T_c$ , определяемых при возрастании температуры. На основании данных табл. 1 можно считать, что этот предел лежит вблизи  $190^\circ$ . Существует эмпирическая зависимость между температурой плавления  $T_{\text{пп}}$  и  $T_c$  полимера ( $T_{\text{пп}} / T_c = \text{const}$ ) [28, 29]. Величина этого отношения для разных материалов колеблется в довольно широких пределах, но сохраняет постоянство внутри одного и того же класса полимеров. Для трибутирата и трипропионата целлюлозы константа равна 1,24 [30, 31]. Если для ТАЦ взять значение  $T_c = 190^\circ$ , для него это соотношение также оказывается

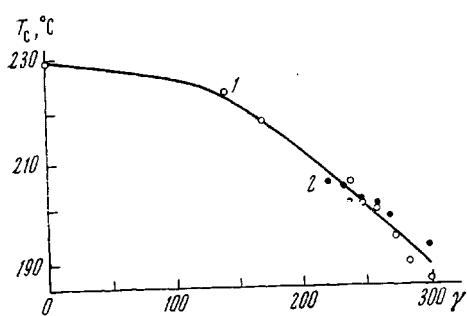


Рис. 1. Зависимость  $T_c$  АЦ от  $\gamma$  для вторичных ацетатов и целлюлозы (1) и ацетатов, омыленных из ТАЦ до  $\gamma=150$  и этифицированных до нужной  $\gamma$  (2)

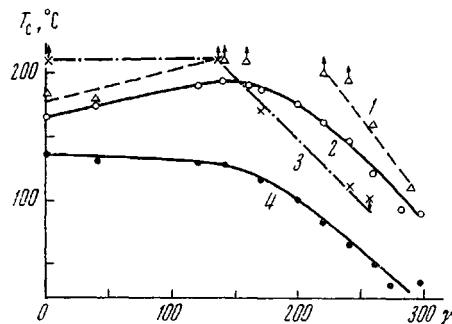


Рис. 2. Зависимость изменения  $T_c$  АЦ от  $\gamma$  в моноэтаноламине (1), этиленгликоле (2), воде (3) и глицерине (4).  $\Delta T_c$  ниже или выше указанной на графике

равным 1,24. Наконец, путем исследования большого числа образцов ТАЦ различной предыстории нами было установлено, что предыстория образца сильно влияет на температуру начала области расстекловования, в то время как верхняя граница этой области практически не смещается. При  $210^\circ$ , когда образец ТАЦ при обычных скоростях нагревания заметно кристаллизуется, уже обнаруживается в чистом виде энтропийная упругость отрезков цепей ТАЦ [3]. Таким образом, область расстекловования равновесного ТАЦ оказывается уже весьма узкой ( $\sim 20^\circ$ ). Все эти соображения свидетельствуют в пользу того, что  $T_c$  равновесного ТАЦ близка к  $190^\circ$ . Не исключено, что специальными приемами (сужение МВР, совершенствование структуры — приближение ее к структуре кристаллической фазы) удается получить образцы ТАЦ с несколько более высокой  $T_c$ , однако существенного ее повышения вряд ли можно ожидать. Нами были подобраны условия (растворитель, концентрация раствора, скорость испарения растворителя), в которых можно получить пленки ТАЦ и АЦ с максимально высокой  $T_c$ . Для пленок ТАЦ, полученных таким способом,  $T_c$  лежит в пределах  $190\text{--}194^\circ$ .

Для целлюлозы использованы данные работ [32, 33]. Из рис. 1 видно, что  $T_c$  изменяется неравномерно: при повышении  $\gamma$  от 0 до 150  $T_c$  снижается всего на  $10^\circ$ , при дальнейшем возрастании  $\gamma$  до 300  $T_c$  снижается еще на  $30^\circ$ . Следует подчеркнуть, что  $T_c$  вторичных ацетатов и ацетатов, полученных глубоким омылением ТАЦ с последующим ацетилированием, совпадают с точностью  $\pm 2^\circ$ . Поэтому можно утверждать, что изменение соотношения первичных и вторичных гидроксильов слабо отражается на изменении  $T_c$  АЦ.

Экспериментальные данные зависимости  $T_c$  от  $\gamma$  (весового соотношения компонентов) хорошо описываются следующим уравнением:

$$T_c = 230 + 20\omega - 60\omega^2, \quad (1)$$

где  $\omega$  — весовая доля компонента ТАЦ в полимере.

Экспериментальные и расчетные данные зависимости  $T_c$  от  $\omega$  и их разность приведены ниже.

$\omega$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$T_c$ эксп., °C	230	230	230	229	228	226	223	218	211	200	190
$T_c$ расч., °C	230	231	232	231	228	225	220	215	208	199	190
$\Delta T_c$	0	-1	-2	-2	0	1	3	3	3	1	0

Следует отметить, что уравнение (1) по своей структуре аналогично уравнению, предложеному Каниром для  $T_c$  сополимеров [34, 35], ибо АЦ для расчетов можно представлять как сополимеры целлюлозы и ТАЦ. Ранее предложенные уравнения для  $T_c$  сополимеров [36–39] экспериментальным данным, приведенным выше, не удовлетворяют.

Для объяснения нелинейного характера изменения  $T_c$  можно выдвинуть следующие соображения. Природа межмолекулярного взаимодействия в целлюлозе и ТАЦ различна: в целлюлозе – это водородная связь между гидроксильными группами, в ТАЦ – диполь-дипольное взаимодействие между остатками уксусной кислоты. Если бы при изменении степени замещения один вид взаимодействия заменялся другим пропорционально соотношению заместителей, следовало бы ожидать в первом приближении равномерного изменения  $T_c$ . Аномальный, резко отличный от линейного ход зависимости  $T_c$  от  $\gamma$  может быть объяснен, если учесть, что между гидроксильной группой и кислородом карбонильной группы остатка уксусной кислоты может также образовываться водородная связь. Поэтому у АЦ в области  $\gamma$  от 0 до 150 возможно существование водородной связи типа  $-\text{OH} \dots \text{OH}-$  и  $-\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ . Если считать, что энергия этих водородных связей в первом приближении одинакова, становится понятным, почему в этой области  $\gamma$  от  $T_c$  изменяется слабо. В области  $\gamma=150\text{--}300$  постепенно меняется природа межмолекулярного взаимодействия: водородные связи постепенно заменяются более слабым диполь-дипольным взаимодействием. Поэтому в этой области  $\gamma$  имеет место интенсивное изменение  $T_c$ . Эфир с  $\gamma=225$  наиболее «дуалистичен»: в нем примерно в одинаковом количестве должны встречаться как диполь-дипольные взаимодействия, так и водородные связи. По-видимому, этим объясняется тот факт, что этот эфир обладает наилучшей растворимостью в ацетоне по сравнению с эфирами более высокой или более низкой  $\gamma$  [40]. Известно также, что АЦ с  $\gamma \approx 225$  лучше других ацетатов растворяется в уксусной кислоте [41].

В пользу такого объяснения свидетельствуют также данные по зависимости снижения  $T_c$  АЦ, находящихся в сорбционном равновесии с глицерином, этиленгликolem, водой иmonoэтаноламином, от  $\gamma$ . Эти жидкости имеют большее сродство к гидроксильным, чем к ацетильным группам. Данные, полученные путем сопоставления ТМК образцов АЦ на воздухе и в соответствующей среде, представлены на рис. 2 вместе с результатами определения снижения  $T_c$  целлюлозы в тех же средах [25].

Из данных рисунка следует, что в области  $\gamma$  от 0 до 150 эффективность снижения  $T_c$  во всех этих средах либо остается почти неизменной, либо даже несколько возрастает. Только в области  $\gamma>150$  с увеличением  $\gamma$  эффективность снижения  $T_c$  начинает уменьшаться, откуда вытекает, что в области  $\gamma$  от 0 до 150 сохраняется один и тот же тип межмолекулярного взаимодействия – водородная связь.

Приведенное объяснение согласуется с данными, полученными для АБЦ и АСЦ.

Смешанные триэфиры АБЦ представляют собой продукты, содержащие близкие по природе заместители – остатки уксусной и масляной кислот. Природа межмолекулярного взаимодействия в этих эфирах одинакова – это диполь-дипольное взаимодействие. Следует ожидать поэтому, что зависимость  $T_c$  от соотношения заместителей в этих эфирах должна быть более простой. Действительно, эта зависимость (как для воздушной среды, так и для этиленгликоля) близка к линейной (рис. 3). Она весьма удовлетворяет

рительно описывается уравнениями, предложенными в [36] и [39], базирующимися на идеях об аддитивности долей свободного объема каждого из компонентов и не предусматривающих возникновения в сополимере (в данном случае в смешанном эфире) специфического межмолекулярного взаимодействия.

В АСЦ имеется остаток янтарной кислоты, включающий в себя карбоксильную группу. Поэтому при замещении гидроксильной группы целлюлозы на сукцинильную группу сохраняется возможность образования водородных связей, при этом, если в смешанном эфире  $\gamma$  по ацетильным

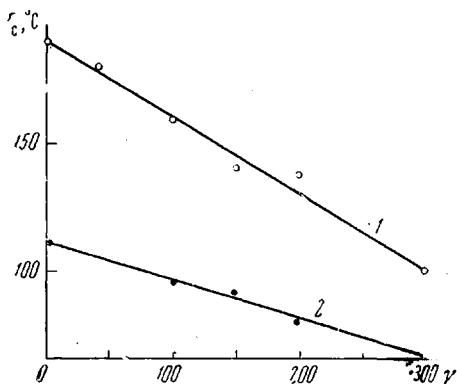


Рис. 3. Зависимость  $T_c$  АБЦ от  $\gamma$  по масляной кислоте (1), то же в среде этиленгликоля (2)

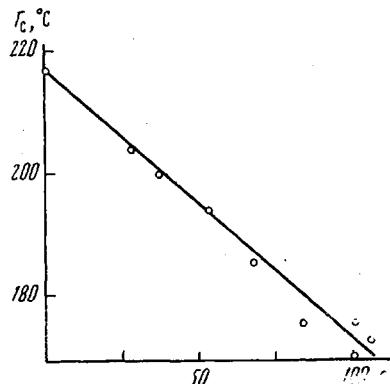


Рис. 4. Зависимость  $T_c$  АСЦ от  $\gamma$  по янтарной кислоте

группам существенно не превышает 150, вклад водородных связей в межмолекулярное взаимодействие должен оставаться высоким даже при предельных  $\gamma$  по сукцинильным группам.

Зависимость  $T_c$  серии АСЦ от содержания сукцинильных групп довольно хорошо описывается прямой линией (рис. 4). Следует отметить, что образцы АСЦ (табл. 2) правомочно рассматривать как единую серию, так как колебаниям в содержании ацетильных групп в этих эфирах соответствуют колебания в  $T_c$  соответствующих ацетатов в пределах  $\pm 2^\circ$ .

Сопоставление  $T_c$  АСЦ и АБЦ той же  $\gamma$  четко выявляет различие в основе межмолекулярного взаимодействия. Водородная связь обеспечивает значительно более интенсивное межмолекулярное, чем диполь-дипольное взаимодействие. Поэтому  $T_c$  АСЦ на  $15^\circ$  выше, чем  $T_c$  АБЦ той же  $\gamma$  (ср. рис. 3 и 4).

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
9 II 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. K. Fellham, M. B. Roller, *Polymer*, **11**, 295, 1971.
2. L. E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers*, N. Y., 1962.
3. Б. А. Фоменко, Л. П. Перепечкин, Б. В. Васильев, Н. И. Наймарк, Высокомолек. соед., **A11**, 1971, 1969.
4. A. Sharpless, F. L. Swinton, *J. Polymer Sci.*, **50**, 153, 1961.
5. В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 167.
6. П. Ф. Веселовский, Высокомолек. соед., **4**, 1617, 1962.
7. В. Г. Тимофеева, Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 174.
8. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **148**, 886, 1963.
9. Е. Ф. Русскова, Диссертация, 1949.
10. В. Г. Тимофеева, В. Д. Зайцева, Г. М. Бартенев, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 181.

11. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, З. З. Галейс, А. М. Курбанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., А9, 2047, 1967.
12. В. Б. Рыжов, Н. Ф. Бакеев, Т. Б. Коротаева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.
13. J. Russel, R. G. Van Krevel, J. Polymer Sci., 25, 77, 1957.
14. В. Б. Рыжов, Диссертация, 1963.
15. K. Nakamura, Chem. High Polymer Japan, 13, 47, 1956.
16. T. P. Woods, Depart. of Phys. Cornell Univ, 1953.
17. А. С. Буняков, В. М. Аверьянова, Высокомолек. соед., А13, 918, 1971.
18. Г. И. Брагинский, А. М. Сталевич, Э. Л. Аким, В. П. Романенко, С. С. Хасиева, Мехника полимеров, 1968, 555.
19. T. Fujimoto, J. Inoue, Chem. High. Polymer Japan, 17, 436, 1960.
20. C. M. Sonagd, P. Nagbrink, A. L. Migrhy, Text. Res. J., 33, 784, 1963.
21. Б. Х. Убайдуллаев, А. А. Геллер, Б. Э. Геллер, Высокомолек. соед., Б14, 382, 1972.
22. Л. П. Перепечкин, Н. И. Наймарк, В. А. Троицкая, Химич. волокна, 1966, № 1, 51.
23. Б. А. Фоменко, Н. И. Наймарк, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.
24. Л. П. Перепечкин, Л. В. Миронова, Химич. волокна, 1965, № 2, 43.
25. Э. Л. Аким, Н. И. Наймарк, Б. В. Васильев, Б. А. Фоменко, Э. В. Игнатьева, Н. Н. Жегалова, Высокомолек. соед., А13, 2244, 1971.
26. A. Covacs, J. Polymer Sci., 30, 131, 1958.
27. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 26, 2204, 1956.
28. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
29. P. G. Beamer, J. Polymer Sci., 9, 470, 1952.
30. A. F. Klarmann, A. W. Galanti, L. N. Sperling, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1313, 1969.
31. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1966, стр. 196.
32. В. А. Карагин, П. В. Козлов, Ван-Най-Чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
33. Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Высокомолек. соед., Б13, 45, 1971.
34. G. Kanig, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 190, 1, 1963.
35. K. X. Illers, Химия и технол. полимеров, 1967, № 5, 98.
36. M. Gordon, J. S. Taylor, J. Appl. Chem., 2, 493, 1952.
37. L. A. Wood, J. Polymer Sci., 28, 319, 1958.
38. E. A. DiMarzio, J. H. Gibbs, J. Polymer Sci., 40, 121, 1959.
39. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 196.
40. Д. Крюгер, Ацетилцеллюлоза, ГОНТИ НКТП, 1938.
41. Л. П. Перепечкин, В. П. Дубяга, Л. В. Миронова, Сб. Химия и технология производных целлюлозы, Владимир, 1971, стр. 143.