

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Иванчев, Т. А. Толпигина, А. И. Присяжнюк, В. И. Галибей, Высокомолек. соед., Б12, 466, 1970.
 2. Т. А. Толпигина, В. И. Галибей, С. С. Иванчев, Высокомолек соед., А14, 1027, 1972.
 3. А. А. Демин, Г. Д. Рудковская, Л. В. Дмитренко, Л. А. Овсянникова, Т. А. Соколова, Г. В. Самсонов, И. Н. Никонова, Высокомолек. соед., А16, 2706, 1974.
 4. Г. Д. Рудковская, И. Н. Никонова, И. А. Барановская, В. А. Белов, Т. А. Соколова, Высокомолек. соед., А17, 13, 1975.
 5. А. Е. Woodward, G. Smets, J. Polymer Sci., 17, 2751, 1955.
 6. J. W. Breitenbach, H. Edelhauser, Пат. США 2927102, 1960; Chem. Abstrs, 55, 11936c, 1961; Пат. США 3016370, 1962; Chem. Abstrs, 56, 118119h, 1962.
-

УДК 541.64:547.458.81

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

**Г. И. Блейвас, Б. А. Фоменко, Б. В. Васильев,
Н. И. Наймарк, М. В. Прокофьева, И. В. Парфенов,
Л. Б. Иванникова, О. Г. Тараканов**

Этилцеллюзоза (ЭЦ) — один из наиболее известных представителей класса простых эфиров целлюзы. Подобно многим производным целлюзы, ЭЦ является жесткоцепным полимером [1, 2], способным кристаллизоваться, что обнаруживается рентгенографическим [3, 4], ИКС- [5], термомеханическим [3], электронно- и оптикомикроскопическим методами [3, 6, 7]. Несмотря на большой интерес исследователей к этому полимеру, в литературе практически отсутствуют данные о влиянии степени замещения гидроксильных групп и характера распределения заместителей на структуру и свойства ЭЦ, а известные работы в этой области [8] касаются лишь распределения заместителей внутри элементарного звена целлюзы.

В работе исследовали влияние степени замещения γ и способа получения ЭЦ на ее структуру и характер распределения заместителей по длине макромолекулы (что эквивалентно распределению по объему). Под степенью замещения подразумевается число групп заместителя, приходящихся на 100 ангидроглюкозных звеньев целлюлозной макромолекулы.

Условия получения ЭЦ

Образец	Этилирующий агент	T, °C	Концентрация NaOH, %	NaOH:целлюза (мол. доли)	Давление, кГ/см ²	Примечание
ЭЦ-I	C ₂ H ₅ Cl	135	50	12:1	22	Без рециркуляции C ₂ H ₅ Cl
ЭЦ-II	C ₂ H ₅ Cl	130	50	6:1	5	С рециркуляцией C ₂ H ₅ Cl

Исследовали две серии препаратов ЭЦ. Условия их получения приведены в таблице. Дифрактограммы снимали на установке УРС-50ИМ с таблеток весом 200 мг, диаметром 10 мм и толщиной 2 мм, спрессованных при комнатной температуре под давлением 10–12 кГ/см². Условия получения дифрактограмм, как в работе [9]. Для рентгенографических исследований образцы, имеющие обычно после синтеза аморфное строение, отжигали при 180° в течение 20 мин. для повышения упорядоченности строения.

Термомеханические измерения проводили на автоматическом приборе [10] со скоростью подъема температуры 2 град/мин в режиме penetрации. Образцы готовили

в виде таблеток, спрессованных при комнатной температуре и давлении 35–40 кГ/см². Для снятия термомеханических кривых (ТМК) в пластифицирующих жидких средах из ЭЦ-І формовали пленки. Пленки отливали через щелевую фильтру на стекло с последующим испарением растворителя. В качестве растворителя использовали смесь бензол – этанол в различных соотношениях (по мере увеличения степени замещения ЭЦ уменьшали концентрацию этанола). ТМК в пластифицирующих средах снимали в режиме одноосного растяжения на том же приборе, что и на воздухе (зажимная длина образца 10 мм, ширина 5 мм). Перед включением нагревателя образец выдерживали в среде при исходной температуре 30 мин. Контрольные опыты показали, что более длительное выдерживание (до 72 час.) не изменяет формы ТМК.

На рис. 1 (а, б) приведены рентгенограммы препаратов ЭЦ-І и ЭЦ-ІІ с различными степенями замещения. На рентгенограммах присутствуют

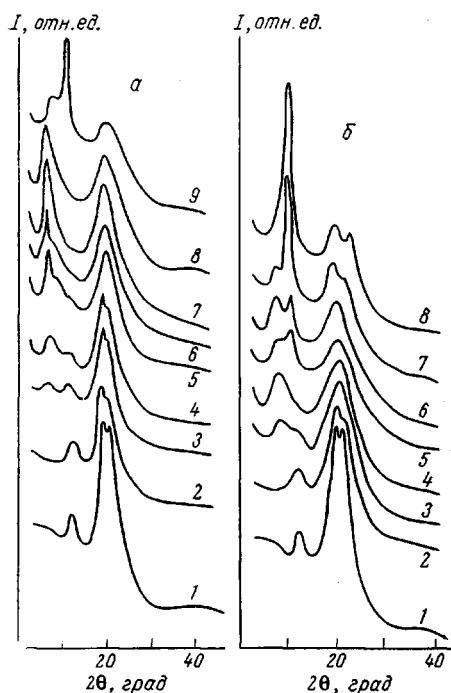


Рис. 1. Рентгенограммы отожженных образцов ЭЦ-І (а) и ЭЦ-ІІ (б) разных степеней замещения:

а — целлюлоза II (1), 29 (2), 45 (3), 91 (4), 129 (5), 159 (6), 185 (7), 229 (8), 270 (9);
б — целлюлоза II (1), 25 (2), 84 (3), 140 (4), 180 (5), 219 (6), 251 (7), 283 (8)

последовательностей непрореагировавших ангидроглюкозных звеньев и, с другой стороны, образования длинных последовательностей полностью этилированных глюкозидов, т. е. участков макромолекул с регулярной структурой. Длина указанных последовательностей должна быть достаточной для образования областей полимера, проявляющих себя в структурном отношении как отдельная фаза.

Исходя из такого представления и данных рис. 2, можно заключить, что более неравномерное распределение этоксильных заместителей имеет место при $\gamma < \sim 150$ в образцах ЭЦ-І, а при больших γ — в образцах ЭЦ-ІІ.

Различия в структуре препаратов ЭЦ-І и ЭЦ-ІІ подтверждаются результатами анализа ТМК. Типичные ТМК для ЭЦ-І и ЭЦ-ІІ приведены на рис. 3. ТМК образцов $\gamma \geq 270$ характерны для кристаллических полимеров, что выражается чрезвычайно малой деформацией в области температур размягчения. На ТМК препаратов с промежуточными γ (~ 180) для ЭЦ-І наблюдается единственный переход, что говорит о достаточной од-

три группы рефлексов, характерных для целлюлозы [11], триэтилцеллюлозы [12] и частично замещенной ЭЦ с характерным рефлексом при угле дифракции $2\theta = 7^\circ$. Результаты качественного фазового анализа исследуемых препаратов, полученные рентгенографическим методом, представлены в виде схемы, приведенной на рис. 2. Схема наглядно показывает как области существования гомоэфира, например этилцеллюлозы, так и области наличия смеси ЭЦ-фазы и целлюлозы II или ЭЦ и триэтилцеллюлозы (ТЭЦ).

Из рис. 2 видно, что в образцах серии ЭЦ-І целлюлоза II присутствует в заметно большем диапазоне степени замещения, чем в образцах серии ЭЦ-ІІ. С другой стороны, рентгенограммы указывают на то, что ТЭЦ-компонент появляется в ЭЦ-ІІ при значительно меньших γ по сравнению с ЭЦ-І. Такие различия в фазовом составе полимеров, имеющих в среднем одинаковый химический состав, могут быть связаны только с различиями в распределении заместителей по длине макромолекулы. Неравномерное распределение заместителей означает прежде всего повышение вероятности существования длинных

последовательностей непрореагировавших ангидроглюкозных звеньев и, с другой стороны, образования длинных последовательностей полностью этилированных глюкозидов, т. е. участков макромолекул с регулярной структурой. Длина указанных последовательностей должна быть достаточной для образования областей полимера, проявляющих себя в структурном отношении как отдельная фаза.

Исходя из такого представления и данных рис. 2, можно заключить, что более неравномерное распределение этоксильных заместителей имеет место при $\gamma < \sim 150$ в образцах ЭЦ-І, а при больших γ — в образцах ЭЦ-ІІ.

Различия в структуре препаратов ЭЦ-І и ЭЦ-ІІ подтверждаются результатами анализа ТМК. Типичные ТМК для ЭЦ-І и ЭЦ-ІІ приведены на рис. 3. ТМК образцов $\gamma \geq 270$ характерны для кристаллических полимеров, что выражается чрезвычайно малой деформацией в области температур размягчения. На ТМК препаратов с промежуточными γ (~ 180) для ЭЦ-І наблюдается единственный переход, что говорит о достаточной од-

нородности состава материала. Для ЭЦ-II в области температур $\sim 100^\circ$ на ТМК четко выражен переход, связанный с размягчением триэфира, а при температурах $170-180^\circ$ прослеживается размягчение ЭЦ с неполной степенью замещения. Низкозамещенные образцы как ЭЦ-I, так и ЭЦ-II показывают на ТМК переходы при температурах $\sim 100^\circ$ и $220-240^\circ$. Первый переход указывает на присутствие триэфира даже при низких γ ($20-30$), второй переход, несомненно, относится к размягчению целлюлозы [13, 14].

Характерные точки, определяющие, согласно ТМК, границы физического состояния ЭЦ во всем диапазоне степеней замещения, приведены на рис. 4. Видно, что с увеличением γ температура стеклования ЭЦ понижается.

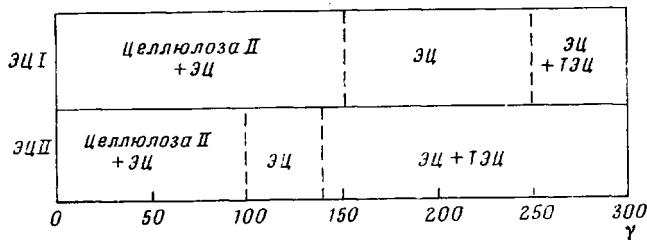


Рис. 2. Схема фазового состава образцов ЭЦ-I и ЭЦ-II в зависимости от γ . Пунктирными линиями обозначены примерные границы, при которых происходит изменение фазового состава ЭЦ

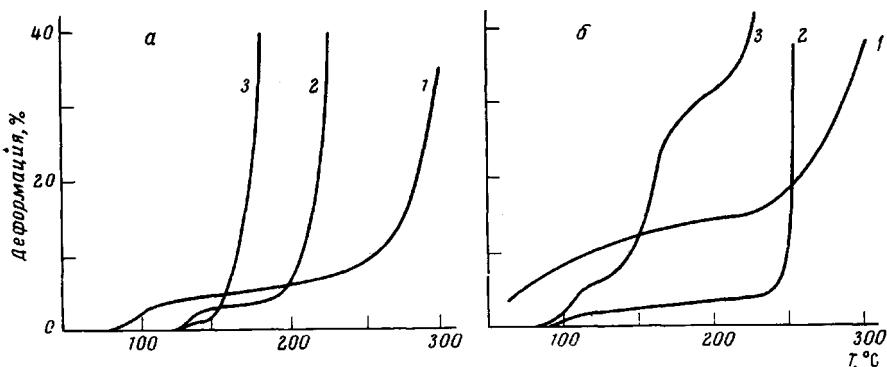


Рис. 3. Типичные ТМК препаратов ЭЦ-I (а) и ЭЦ-II (б) разных степеней замещения:

а: 25 (1), 284 (2), 180 (3); б: 26 (1), 283 (2), 178 (3)

ется. При экстраполяции этой зависимости к $\gamma=300$ получаем $T_c \approx 100^\circ$, что позволило ранее идентифицировать этот температурный переход с T_c триэфира. Для образцов ЭЦ-I наличие триэфира проявляется, по термомеханическим данным, до $\gamma \sim 100$ и при $\gamma \geq 270$, в то время как для ЭЦ-II — во всем исследованном диапазоне степени замещения.

На ТМК ЭЦ-II при $\gamma > 140$ появляется область — плато, что указывает на кристаллизацию материала в процессе снятия ТМК. Кроме того, образцы ЭЦ-II с $\gamma > 140$ обнаруживают на ТМК переход в области $\sim 200^\circ$, который связан, по-видимому, с плавлением ТЭЦ-компоненты и началом деструкции. Этот переход не обнаруживается на ТМК образцов ЭЦ-I до $\gamma=280$, что можно объяснить отсутствием достаточно длинных последовательностей (в виде отдельной фазы) ТЭЦ в этих препаратах. Такое объяснение соответствует изложенной выше интерпретации распределения заместителей в ЭЦ.

Приведенные результаты показывают, что способ получения ЭЦ (как, по всей вероятности, и любого другого производного целлюлозы) оказывает существенное влияние на структуру получаемого полимер-аналога. Не-

равномерность распределения заместителей в ЭЦ-II с $\gamma > 140$ связана, несомненно, с ухудшением доступности частично замещенной ЭЦ к дальнейшему этилированию. Можно предположить, что это ухудшение связано с удалением в процессе рециркуляции таких побочных продуктов этили-

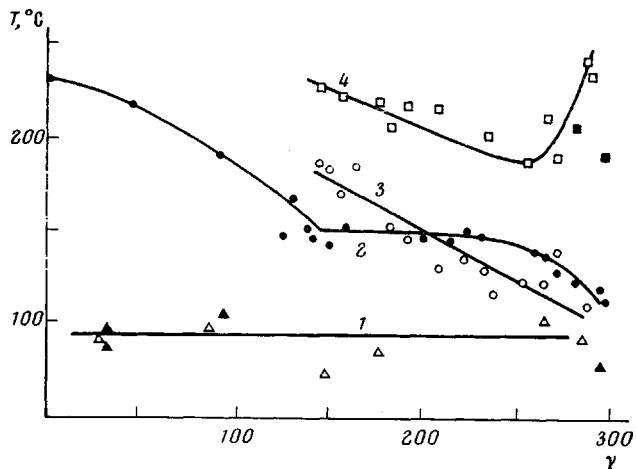


Рис. 4. Зависимости температуры стеклования (1–3) и плавления (4) от степени замещения для ЭЦ-I (температурные) и ЭЦ-II (светлые значки)

рования, как этанол и диметиловый эфир, которые, как показали пробы на растворимость и набухание, являются хорошими агентами набухания для ЭЦ.

В связи с изучением структуры, в работе был поставлен вопрос о роли водородных связей в межмолекулярном взаимодействии ЭЦ. Ответ на этот

вопрос может быть получен из анализа зависимости температуры стеклования от степени замещения на воздухе и в пластифицирующих жидкых средах [15]. Возможности проведения подобной работы для ЭЦ обеспечивались тем, что ЭЦ-I является продуктом с равномерным распределением заместителей в широком диапазоне γ (150–300). Как видно из рис. 4, характерной особенностью зависимости T_g от (γ) для ЭЦ-I является интенсивное снижение температуры стеклования в области степеней γ от 0 до 150 (что связано, очевидно, с существенным уменьшением в этом диапазоне плотности энергии межмолекулярного взаимодействия) и небольшое изменение T_g в области γ от 150 до 300.

Качественный характер межмолекулярного взаимодействия можно было выяснить, изучая зависимость изменения температуры стеклования ЭЦ различной степени замещения в пластифицирующих жидких средах, способных к физическому взаимодействию с группами полимера, образующими водородные связи. В качестве таких жидкостей нами были выбраны этиленгликоль и глицерин. На рис. 5 приведена разность температур стеклования на воздухе в среде глицерина и этиленгликоля для ЭЦ-I различной степени замещения. Видно, что на температуру стеклования ЭЦ при $\gamma \geq 150$ гидроксилсодержащие жидкости оказывают слабое влияние. В области степеней

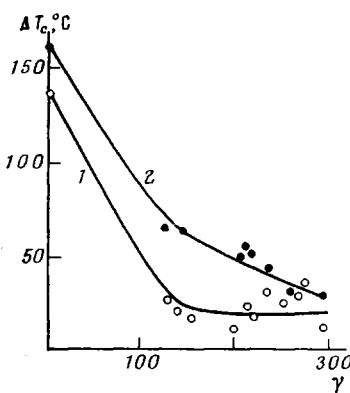


Рис. 5. Разность T_g на воздухе в среде глицерина (1) и этиленгликоля (2) для ЭЦ-I различной степени замещения

изучая зависимость изменения температуры стеклования ЭЦ различной степени замещения в пластифицирующих жидких средах, способных к физическому взаимодействию с группами полимера, образующими водородные связи. В качестве таких жидкостей нами были выбраны этиленгликоль и глицерин. На рис. 5 приведена разность температур стеклования на воздухе в среде глицерина и этиленгликоля для ЭЦ-I различной степени замещения. Видно, что на температуру стеклования ЭЦ при $\gamma \geq 150$ гидроксилсодержащие жидкости оказывают слабое влияние. В области степеней

замещения <150 обнаруживается резкое уменьшение этого влияния по мере роста γ . Полученная информация позволяет утверждать, что снижение энергии межмолекулярного взаимодействия в области $\gamma=0-150$ связано с постепенным исчерпанием возможности образования водородных связей в этом диапазоне степеней замещения, хотя у ЭЦ при $\gamma=150$ имеется еще большое количество групп (гидроксильные, простой эфирный кислород), принципиально способных образовывать водородные связи.

Обнаруженная зависимость принципиально отлична от наблюдаемой для ацетилцеллюлозы [15], где роль водородных связей в межмолекулярном взаимодействии в области $\gamma=0-150$ остается доминирующей, а вклад их в межмолекулярное взаимодействие уменьшается по мере исчерпания групп, способных образовывать эти связи, в диапазоне $\gamma=150-300$.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
20 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965, стр. 162.
2. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, Т. В. Пекер, Н. В. Цветкова, Докл. АН СССР, 207, 1173, 1972.
3. П. В. Козлов, В. Б. Рыжов, Н. Д. Бурханова, Докл. АН СССР, 154, 430, 1964.
4. Н. И. Изнаирская, Ж. общ. химии, 17, 367, 1947.
5. Р. Г. Жбанков, В. П. Комар, М. И. Родионова, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 8, 157, 1966.
6. K. Hess, A. Müller, Liebigs Ann. Chem., 455, 205, 1927.
7. B. G. Ranby, R. W. Noe, J. Polymer Sci., 51, 337, 1961.
8. D. Okabe, T. Inoue, Sen-i kako, Dyeing and Finish., 23, 89, 161, 176, 1971.
9. Б. В. Васильев, Г. И. Блейвас, М. В. Прокофьева, О. Г. Тараканов, Cellul. Chem. Technol., 7, 293, 1973.
10. Б. А. Фоменко, Н. И. Наймарк, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.
11. Cellul. and Cellul. Derivs, ed. by N. M. Bikales, L. Segal, New York – London – Sydney – Toronto, 1970, v. IV, p. 160.
12. K. Hess, H. Kiessig, Z. phys. Chem., 193, 196, 1944.
13. В. А. Карагин, П. В. Козлов, Ван-най-чан. Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
14. Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Высокомолек. соед., Б12, 45, 1971.
15. Н. И. Наймарк, Высокомолек. соед., А15, 2349, 1973.

УДК 541.64:547.241

О ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ (ПОЛИФТОР)АЛКИЛЕНАЛКИЛ(АРИЛ)ФОСФОНАТОВ

**В. Н. Шаров, А. Л. Клебанский, В. В. Королько,
Г. П. Кондратенков**

Ранее [1] было показано, что реакционная способность (полифтор)алкиленалкил(арил)фосфонатов общей формулы



в реакции раскрытия цикла в значительной степени зависит от природы заместителя R, связанного с атомом фосфора. На основании сопоставления скоростей термической полимеризации соединений I, оцениваемых по значению конечной конверсии мономера, был сделан вывод, что их реакционная способность понижается с уменьшением электроотрицательности заместителя. Поскольку найденная закономерность носила чисто качественный характер, представляло интерес установить количественную зави-