

Большие отрицательные значения  $\Delta H_{\text{пол}}^0$  для мономера и мономер-комплекса обусловлены высокой энергией напряжения раскрывающихся при полимеризации этилениминных циклов. Из  $|\Delta H_{\text{пол}}^0|(M) < |\Delta H_{\text{пол}}^0|(MK)$  (соответствующая разность составляет 3,0 ккал в расчете на один раскрывающийся цикл), по-видимому, следует, что энергия напряжения цикла в MK больше, чем в мономере.

Так как кристаллический MK превращается в аморфный ПК, то часть энергии напряжения цикла, высвобождающаяся при полимеризации и равная  $\sim 0,5\Delta H_{\text{пл}}^0(MK)$  расходуется на разрушение кристаллической структуры MK. Таким образом, энергия напряжения цикла в MK больше, чем в M, примерно на 3,0 ккал +  $0,5\Delta H_{\text{пл}}^0(MK)$  (в сумме, вероятно,  $\sim 10$  ккал). Ясно, что причиной этого является увеличение напряжения этилениминного цикла при комплексообразовании.

Меньшее изменение  $\Delta S_{\text{пол}}^0$  при полимеризации MK по сравнению с  $\Delta S_{\text{пол}}^0(M)$  в основном связано с тем, что в процессе  $M \rightarrow P$  физическое состояние мономера и полимера одинаково, в то время как в случае  $MK \rightarrow PK$  MK имеет кристаллическую структуру, а PK — аморфную. Следовательно, изменение энтропии превращения во втором случае по абсолютному значению должно быть меньше на величину, сравнительно близкую к энтропии плавления MK.

Научно-исследовательский  
институт химии  
при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
29 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова, Е. Г. Кипарисова, В. Н. Перченко, Г. А. Сытов, И. Б. Рабинович, Высокомолек. соед., A17, 626, 1975.
2. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 865.
3. В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 837; 1964, 391.
4. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 199, 835, 1971.
5. Р. Ф. Смирнов, Б. И. Тихомиров, Т. В. Маринченко, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., A15, 740, 1973.
6. Н. С. Наметкин, М. С. Шарафутдинов, В. Н. Перченко, Докл. АН СССР, 189, 1264, 1969; 192, 1049, 1970.
7. Н. П. Николаев, Б. В. Лебедев, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1966, вып. 2, стр. 332.
8. Б. В. Лебедев. Диссертация, 1967.
9. Н. П. Николаев, И. Б. Рабинович, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1961, вып. 2, стр. 242.
10. Справочник. Термические константы веществ, ч. 1, 1971, вып. 4, стр. 14.

УДК 541.64:547.458.82

#### О ПРИРОДЕ СВЯЗЕЙ В СТУДНЯХ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Г. Н. Тимофеева, А. С. Бунтяков, В. М. Аверьянова

Сейчас уже не вызывает сомнения наличие в студнях пространственной сетки. Однако природа поперечных связей узлов сетки до сих пор является предметом дискуссии [1—5].

В данной работе сделана попытка выяснения природы связей в студнях, образованных ацетатами целлюлозы различной степени замещения в различных растворителях.

Исследовали образцы ацетатов целлюлозы (АЦ), полученные омылением триацетата целлюлозы. Использовали препараты одинаковой степени полимеризации (СП = 350) и различным содержанием связанной уксусной кислоты (от 54,1 до 62,3%). В качестве растворителей применяли нитрометан (НМ) ( $T_{кип} = 102,3^\circ$ ,  $d = 1,14 \text{ г/см}^3$ ) и тетрахлорэтан (TXЭ) ( $T_{кип} = 146,2^\circ$ ,  $d = 1,60 \text{ г/см}^3$ ). Исследовали растворы и студни 10%-ной концентрации. Исследования проводили в диапазоне температур 10–90°. Определяли температурную зависимость вязкости растворов АЦ в области малых напряжений сдвига. По точкам перегиба на полученных кривых определяли температуру агрегации  $T_{агр}$ . Из зависимости  $\lg \eta = f(1/T)$ , которая линейна в области высоких температур, рассчитывали теплоту активации вязкого течения  $\Delta H$ . Предел упругости студней  $P_k$  определяли по методу Вейлера – Ребиндера [6]. Студни перед испытанием в течение суток выдерживали при комнатной температуре. ДТА студней проводили по разработанной методике [7].

Для изучения влияния температуры измерены вязкости на вискозиметре Геппнера для образцов всех степеней замещения в НМ и TXЭ. На рис. 1 приведена логарифмическая зависимость абсолютной вязкости исследованных систем от температуры. Для растворов АЦ в нитрометане (рис. 1) с повышением степени замещения наблюдается возрастание вязкости и фиксируется ярко выраженный перегиб в области 45–55°. Ниже

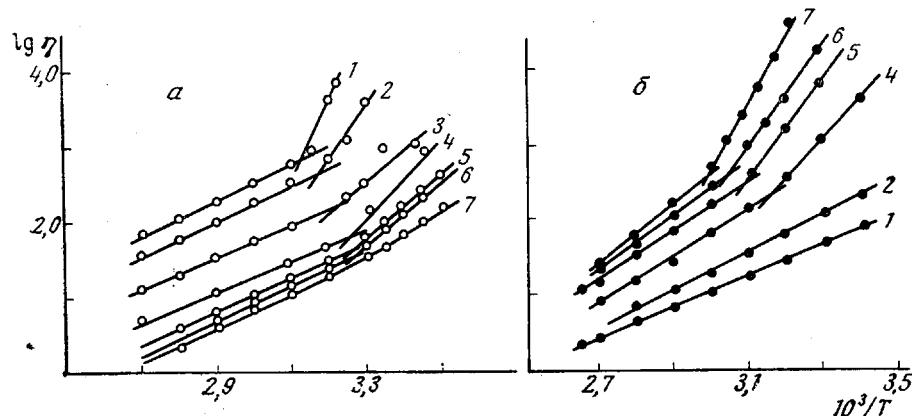


Рис. 1. Зависимость вязкости от температуры растворов АЦ в нитрометане (а) и тетрахлорэтане (б)

Количество связанной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , %: 1 — 62,3; 2 — 61,9; 3 — 60,8; 4 — 57,6; 5 — 56,8; 6 — 54,7; 7 — 54,1

этих температур вязкость имеет тенденцию возрастать во времени без изменения температуры вплоть до образования студня. Точки кривой соответствуют значениям вязкости в начальный период студнеобразования после термостатирования в течение 15 мин. В тетрахлорэтане наблюдается обратное: возрастание вязкости от высших степеней замещения к низшим и студнеобразование, характерное при 55–60° для образцов со степенью замещения, близкой к дикацетату целлюлозы. При высоких температурах (60–90°) все исследуемые системы — растворы. Сравнительное изменение вязкости растворов при 70° в обоих растворителях приведено на рис. 2, из которого видно, что с повышением содержания ацетатных групп вязкость в НМ возрастает, в TXЭ — падает.

Это можно объяснить тем, что нитрометан сольватирует гидроксильные группы [8], оставляя свободными ацетатные, между которыми может осуществляться диполь–дипольное взаимодействие. Тетрахлорэтан блокирует ацетатные группы [9], и взаимодействие может происходить по гидроксильным с образованием водородных связей. Такое предположение подтверждается и данными, полученными при исследовании растворов ацетатов целлюлозы методом дисперсии оптического вращения [10]. Было показано, что сольватация ацетильных групп молекулами растворителя увеличивает отрицательный вклад, а сольватация гидроксильных групп —

положительный вклад в оптическое вращение. Полученные результаты позволили отнести нитрометан к растворителям, сольватирующими гидроксильные, а тетрахлорэтан — ацетатные группы. Такое заключение логично следует и из рассмотрения химического строения использованных растворителей [11]: нитрометан — электронодонорный, диполярный, кислотно-основной растворитель (т. е. способный взаимодействовать с группами OH), тетрахлорэтан — электроноакцепторный, аполярный, нейтральный, способный к дипольному взаимодействию. Учитывая такой характер межмолекулярного взаимодействия в различных растворителях, можно объяснить образование растворов и студней в АЦ в зависимости от соотношения функциональных групп [12, 13].

Итак, различный характер межмолекулярного взаимодействия приводит к тому, что системы диацетат целлюлозы — нитрометан и триацетат целлюлозы — тетрахлорэтан при комнатной температуре представляют собой растворы, а диацетат целлюлозы — ТХЭ и триацетат — НМ в тех же условиях — студни. Теплоты активации вязкого течения растворов позволяют оценить межмолекулярные взаимодействия и прочность структурных об-

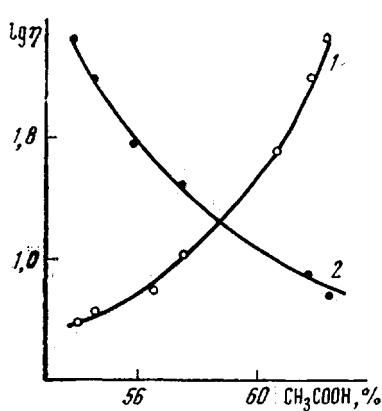


Рис. 2. Изменение вязкости растворов АЦ от степени замещения при 70°: 1 — в нитрометане, 2 — в тетрахлорэтане

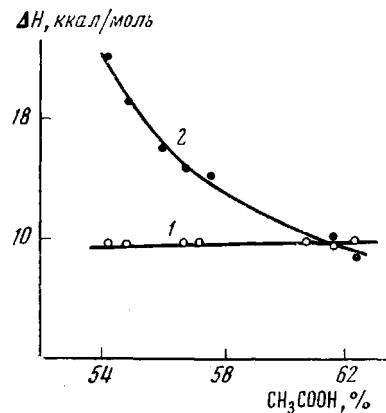


Рис. 3. Изменение  $\Delta H$  в растворах АЦ от степени замещения в нитрометане (1), в тетрахлорэтане (2)

разований [14]. Значение  $\Delta H$  для растворов АЦ в НМ невелико (10 ккал/моль) и не изменяется при переходе от триацетата к диацетату (рис. 3, кривая 1). Напротив, в системе АЦ — ТХЭ даже незначительное увеличение гидроксильных групп приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и возрастанию  $\Delta H$  от 10 до 22 ккал/моль (рис. 3, кривая 2).

АЦ высоких степеней замещения в НМ при комнатной температуре образует прочные, но хрупкие студни ( $P_k=3 \cdot 10^4$  дин/см<sup>2</sup>). В этом случае, когда в макромолекуле содержатся преимущественно ацетатные группы, а гидроксильные сольватированы НМ, узлы каркаса студня содержат участки цепи полимера, взаимодействие между которыми осуществляется по ацетатным группам. Образование отдельных контактов способствует дальнейшему сближению цепей и взаимной ориентации несольватированных ацетатных групп с образованием высокоупорядоченных участков.

С увеличением в АЦ содержания гидроксильных групп при сольватации ацетатных групп молекулами ТХЭ возможность образования межмолекулярных связей по гидроксильным группам возрастает, что также приводит к застудневанию. Происходит образование редкой пространственной сетки по гидроксильным группам ( $P_k=4 \cdot 10^3$  дин/см<sup>2</sup>).

ДТА студней подтверждает высказанную точку зрения. Из приведенных на рис. 4 термограмм видно, что в области 50° для свежеприготовлен-

ных студней триацетата в НМ (кривая 1) наблюдается эндотермический пик, появление которого обусловлено плавлением высокоупорядоченных узлов каркаса студня. В процессе старения студня площадь пика возрастает (кривые 2, 3), что связано с увеличением объема упорядоченных структур. На термограмме студня диацетат целлюлозы — ТХЭ наблюдается лишь перегиб основной линии около  $60^\circ$  (при температуре плавления системы). Выдерживание студня в течение месяца не изменяет величину пика плавления.

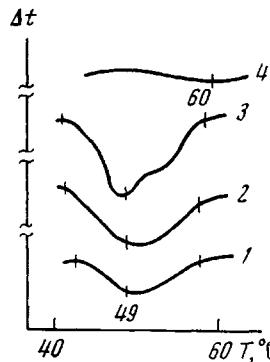


Рис. 4. Термограммы студней АЦ 54,1 и 62,3% в тетрахлорэтане и нитрометане:  
1 — свежеприготовленный студень АЦ (62,3%) в НМ,  
2 — выдержаный в течение суток и 3 — в течение месяца; 4 — студень АЦ (54,1%) в ТХЭ

Эти результаты легко понять, если учесть, что число межмолекулярных связей между гидроксильными группами макромолекул мало, а взаимодействие по ацетатным группам предотвращается в результате их блокирования молекулами растворителя. Вследствие этого образование высокоупорядоченных узлов студня невозможно, пик плавления очень мал и обусловлен разрывом отдельных связей по гидроксильным группам. Так как энергия водородных связей по ОН-группам больше, чем энергия диполь-дипольных взаимодействий по ацетатным, температура плавления студня диацетата целлюлозы в ТХЭ выше, чем студня триацетата целлюлозы в НМ.

Таким образом, учитывая специфическое взаимодействие молекул растворителя с различными функциональными группами производных целлюлозы и меняя соотношение этих групп в АЦ, можно получать студнеобразные системы с различным характером межмолекулярного взаимодействия.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
29 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошилякова, Успехи химии, 30, 517, 1961.
2. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 43, 1102, 1974.
3. С. П. Панков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.
4. A. Labudzinska, A. Wasiak, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 234, 21, 1971.
5. А. А. Тагер, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 80.
6. С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 49, 5, 1945.
7. А. С. Буняков, Г. К. Кайгородов, В. М. Аверьянова, «Химия и химическая технология», Башкирский гос. ун-т, 1972, стр. 186.
8. W. R. Moore, J. Polymer Sci., C 16, 571, 1967.
9. P. Howard, R. S. Parikh, J. Polymer Sci., C 30, 17, 1970.
10. A. S. Buntjakov, V. M. Awerganova, J. Polym Sci., C 38, 109, 1972.
11. Х. Райхардс, Растворители в органической химии, «Химия», 1973, стр. 36.
12. В. М. Аверьянова, А. С. Буняков, Г. Н. Тимофеева, Природа студнеобразного состояния полимеров, Саратовский гос. ун-т, 1972, стр. 28.
13. В. М. Аверьянова, А. С. Буняков, Г. Н. Тимофеева, Материалы областной научной конференции по химии, Саратовский гос. ун-т, 1972, стр. 135.
14. А. А. Тагер, Г. О. Ботвинник, В. Е. Древаль, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 229.