

**СПОНТАННОЕ УДЛИНЕНИЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
В ВОДНО-ФЕНОЛЬНЫХ СРЕДАХ**

**Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Крамаренко Л. Н.,  
Наймарк Н. И., Хрипунов А. К., Френкель С. Я.**

Известно, что пленки и волокна из диацетата целлюлозы спонтанно удлиняются при прогреве в водно-фенольных ваннах [1—3]. Нами оценена способность к спонтанному удлинению в аналогичных условиях ряда эфиров целлюлозы различного химического строения.

Исследованы ацетаты, бензоаты и ацетобензоаты различных степеней замещения, ацетосукцинаты ( $\gamma = 235$ ), фенилацетаты ( $\gamma = 250$ ), а также нитро-, этил- и цианэтильцеллюлозы.

Пленки (толщиной около 50 мкм), подвергнутые пластификационной вытяжке на 20—30% в 75%-ном водном этаноле, обрабатывали водно-фенольными смесями в условиях, являющихся оптимальными для ацетатов целлюлозы [1].

Последующее существенное, спонтанное изменение линейных размеров было зафиксировано для всех пленок из сложных эфиров целлюлозы,  $\gamma$  которых лежит в пределах 170—280 (таблица). Однако не только степень

**Зависимость спонтанного удлинения пленок эфиров целлюлозы  
от степени замещения**

Эфир целлюлозы	$\gamma$ (суммарная)	$\gamma$ (ацетат)	$\Delta l/l, \%$	Эфир целлюлозы	$\gamma$ (суммарная)	$\gamma$ (ацетат)	$\Delta l/l, \%$
Ацетат	280	280	20	Ацетат (вторичный)	170	170	50
Ацетат *	235	235	20	Ацетосукцинат	235	160	50
Ацетат (вторичный)	220	220	200	Ацетобензоат	235—160	225—155	20
Ацетат *	170	170	35	Фенилацетат	250	200	40

\* Эфиры, полученные прямой этерификацией целлюлозы.

замещения, но и размер заместителей сказываются на величине этого удлинения. На примере ацетобензоатов прослеживается уменьшение эффекта спонтанного удлинения с увеличением содержания остатков бензойной кислоты (рис. 1). По-видимому, остаток кислоты в заместителе, содержащий ароматический цикл, создает стерические препятствия при переупаковке макромолекул. Следует отметить, что перегиб на кривой расположен в области степеней замещения  $\gamma$  по бензойной кислоте около 15—75.

Обращает на себя внимание и тот факт, что величина спонтанного удлинения пленок из вторичных эфиров (где преимущественно свободны первичные гидроксили) значительно превосходит удлинения, наблюдаемые в образцах, полученных прямой этерификацией и имеющих те же степени замещения (таблица).

Переходя к интерпретации результатов, заметим следующее. Согласно кинетической теории, развитой в работе [4], критическим фактором, определяющим способность полимерной системы к самоорганизации (по Пригожинскому механизму «порядок через флюктуации» [5] или по термо-кинетическому механизму [6]), является не столько параметр гибкости Флори  $f$  [3], сколько степень свернутости макромолекул  $\beta = h/L$ , где  $h$  — расстояние между концами клубка, а  $L$  — контурная длина цепи.

При некотором критическом значении  $\beta = \beta^*$  безотносительно к тому, как оно достигнуто (приложением внешнего давления, растяжения, из-за высокой жесткости цепей или малой степени полимеризации), свернут

тая конформация становится неустойчивой, и макромолекулы разворачиваются, образуя нематическую фазу. Если размеры полужестких молекуллярных клубков распределены по закону Максвелла, наиболее вероятное значение  $\beta$  равно

$$\langle \beta \rangle = \left( \frac{3}{2} N \right)^{-1/2},$$

где  $N$  — число статистических элементов в цепи.

Пренебрегая наличием распределения по степеням полимеризации, влияющим, разумеется, на  $\langle \beta \rangle$ , и зная, что средняя степень полимеризации наших образцов диацетата целлюлозы примерно равна 350, найдем  $\langle \beta \rangle \approx 0,2$ , поскольку число повторяющихся звеньев в одном статистическом элементе диацетата целлюлозы равно по современным оценкам  $\approx 20$ .

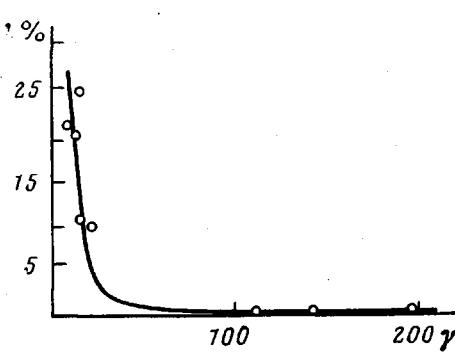


Рис. 1

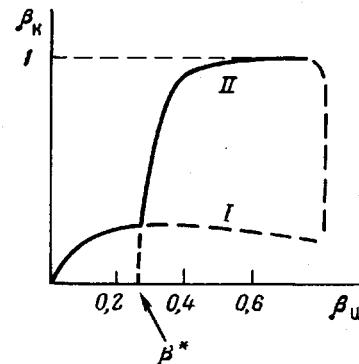


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость спонтанного удлинения  $l$  от степени замещения  $\gamma$  по бензойной кислоте в ацетобензоате целлюлозы. Суммарная степень замещения ацетобензоатов 135—265

Рис. 2. Спонтанное изменение степени свернутости макромолекул диацетата целлюлозы в зависимости от исходной  $\beta$ : I — термодинамическая ветвь (аморфная фаза); II — нетермодинамическая ветвь (нематическая фаза)

Это значение  $\langle \beta \rangle$  близко к критическому. Поэтому незначительное растяжение системы, вывод ее из равновесия и доведение до  $\langle \beta \rangle \approx \beta^* \approx 0,26$ , вызывает бифуркацию [4], в результате которой система переходит на нетермодинамическую ветвь, представляемую в данном случае нематической фазой (рис. 2). Нарушение регулярности цепи при введении массивных групп (в смешанных эфирах) или изменение конфигурации диацетата целлюлозы (или  $\gamma$ ), как и при обычной кристаллизации, делает бифуркацию с образованием устойчивой нематической фазы невозможной.

Изображенная на рисунке бифуркация аналогична переходу от кристаллизации со сложенными цепями к кристаллизации с развернутыми цепями в системах гибкоцепных полимеров [4].

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Бельникович, Л. С. Болотникова, Э. С. Эдилян, Ю. В. Бресткин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **B18**, 485, 1976.
2. T. G. Majury, H. J. Wellard, Simposio internazionale di chimica macromolecolare, Roma, 1955, p. 354.
3. P. Flory, Proc. Roy. Soc., **A234**, 73, 1956.
4. С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1977, № 3, 11.
5. I. Prigogine, Intern. J. Quantum Chem. Symposium, 1975, № 9, 443.
6. S. Frenkel, Pure and Appl. Chem., **38**, 117, 1974.