

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1982

УДК 541.64:532.78:547.458.81

### ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФИЗОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Иоелович М. Я., Кайминь И. Ф., Веверис Г. П.*

Изучен процесс кристаллизации аморфизованной целлюлозы в зависимости от температуры и содержания пластификатора. Установлено, что при определенном содержании пластификатора повышение температуры до некоторого значения приводит к кристаллизации аморфизированной целлюлозы, а при дальнейшем повышении температуры наблюдается ее докристаллизация. С увеличением содержания пластификатора кристаллизационные процессы осуществляются при более низких температурах. Показано, что необходимым условием протекания кристаллизационных процессов в аморфизованной целлюлозе является возникновение кооперативной молекулярной подвижности.

Аморфизованная целлюлоза, так же как и другие аморфизованные полимеры, находится в термодинамически неустойчивом состоянии и при воздействии температуры и пластификаторов может кристаллизоваться [1].

В работе [2] было установлено, что аморфизованная целлюлоза, полученная омылением триацетата целлюлозы в неводной среде и высушечная в высоком вакууме, при нагревании выше 400 К частично кристаллизуется. Этот процесс сопровождается экзотермическим тепловым эффектом.

В присутствии пластификатора — воды, кристаллизация аморфизованной целлюлозы осуществляется при более низких температурах. При изучении влияния относительной влажности воздуха  $\varphi$  на процесс кристаллизации аморфизированной целлюлозы при комнатной температуре было установлено [3, 4], что кристаллизация может осуществляться уже при  $\varphi=65-75\%$ . Показано [3], что кристаллизация происходит именно при увлажнении, а не при сушке. По мере повышения  $\varphi$  возрастают удельная масса и кристалличность целлюлозы [3].

Жидкая вода вызывает кристаллизацию аморфизированной целлюлозы в широком интервале температур, начиная с 274 К [5]. Кристаллизация аморфизированной целлюлозы наблюдалась также при ее обработке кипящим глицерином [4, 6]. Малополярные жидкости, слабо или вообще не пластифицирующие целлюлозу, такие, как метanol, этанол, пропанол и бутанол, не вызывают кристаллизации аморфизированной целлюлозы даже при нагревании их до температуры кипения [4, 7].

Известно [8], что, несмотря на термодинамическую неустойчивость в стеклообразном состоянии, аморфизованная структура полимера может сохраняться по кинетическим причинам, если они находятся в стеклообразном состоянии. В этом состоянии может осуществляться лишь локальная подвижность структурных элементов [9], недостаточная для укладки звеньев в сравнительно протяженные кристаллические образования с регулярным трехмерным порядком. Для протекания процесса кристаллизации необходимо развитие кооперативной, трансляционной молекулярной подвижности, способствующей реализации трехмерной упорядоченности, что осуществляется лишь выше температуры стеклования [8]. У целлюлозы имеется несколько изофазовых температурных переходов, связанных с развитием молекулярной подвижности в ее аморфной фазе [10, 11]. Однако однозначно не установлено, какие из многочисленных температурных переходов целлюлозы способствуют осуществлению процесса кристаллизации. Для выяснения этого в данной работе была изучена взаимосвязь между температурными областями протекания кристаллизационных процессов и областями развития молекулярной подвижности целлюлозы.

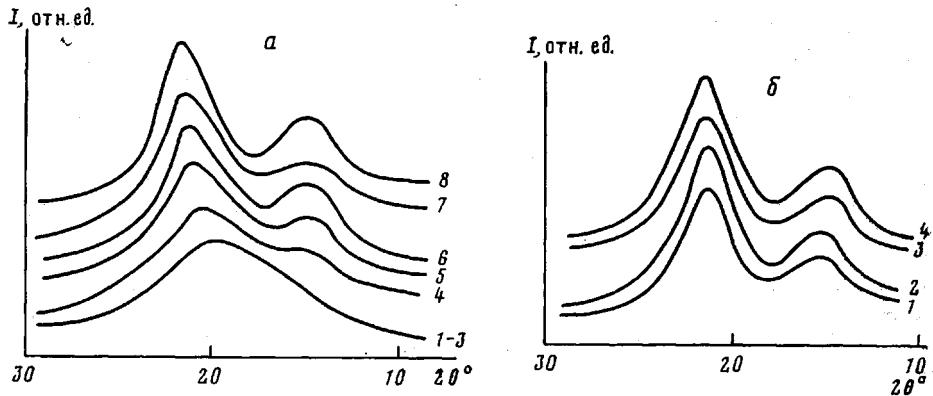


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы образцов аморфизованной целлюлозы после их термообработки в жидкой системе этиленгликоль – инертный растворитель (ПЭГ) (а) и после термообработки в среде этиленгликоля, глицерина при соответствующих  $T_d$  (б). а: целлюлоза получена сухим размолом; 1, 4 – 0; 2, 5, 6 – 50; 3, 7, 8 – 100% этиленгликоля; 1 – 298–400, 2 – 298–350, 3 – 298–320, 4 – 410–450, 5 – 360–380, 6 – 435–450, 7 – 330–350, 8 – 375–390 К; б: 1, 3 – целлюлоза получена сухим размолом, 2, 4 – омылением ТАЦ; 1, 2 – в среде этиленгликоля, 3, 4 – в глицерине

Образцы аморфизованной целлюлозы получали размолом облагороженной древесной целлюлозы «Тайрцелл» (98%  $\alpha$ -целлюлозы) в шаровой мельнице в течение 5 ч и омылением триацетата целлюлозы (ТАЦ) 1%-ным раствором NaOH в этаноле при 298 К в течение 24 ч [12]. Аморфизованную целлюлозу сушили при температуре 350 К в вакууме ( $10^{-2}$  тор) до постоянного веса, после чего охлаждали до комнатной температуры и помещали в жидкие среды. В качестве жидких сред использовали: инертную по отношению к целлюлозе жидкость – полиэтиленгликоль (ПЭГ) с  $M=400$ , пластификаторы – воду, этиленгликоль, глицерин, уксусную кислоту, а также системы пластификатор – инертный растворитель (ПЭГ) различного состава,

Исследования проводили методами рентгеноструктурного анализа, ДТА и дилатометрии. Рентгенограммы снимали на установке ДРОН-2 ( $K_{\alpha}$ -излучение меди). Индекс кристалличности Х целлюлозы определяли по методу, описанному в работе [13]. Средние поперечные размеры кристаллитов находили из полуширины пика рассеяния рентгеновых лучей от плоскостей 020 кристаллической решетки с предварительным выделением этого пика из суммарного рассеивания от кристаллических и аморфных областей [14, 15]. Исследования методом ДТА проводили на установке типа Ле Шателье – Слайдена [16] (эталон – окись алюминия). Дилатометрические исследования проводили на приборе УПП [17].

Аморфизованную целлюлозу прогревали в жидких средах при определенных температурах до прекращения дальнейших структурных изменений (10–30 мин в зависимости от условий). Обработанную целлюлозу тщательно промывали абсолютным этанолом, ацетоном и высушивали при 293 К в вакууме ( $10^{-2}$  мм) до постоянного веса. Для снятия рентгенограмм из обработанной жидкими средами целлюлозы прессовали таблетки диаметром 15 мм и толщиной 2 мм при давлении 10 МН/м<sup>2</sup> и комнатной температуре.

При исследованиях методом ДТА высущенную аморфизованную целлюлозу смешивали с жидкой средой, помещали в ячейку установки и затем снимали термограмму в среде газообразного азота. Скорость нагревания при этом составляла 1 град/мин.

При дилатометрических исследованиях процесса кристаллизации аморфизованную целлюлозу смешивали с жидкой средой и спрессовывали образец в форме пластинки длиной 40 мм и шириной 4 мм. Образец помещали в дилатометр и нагревали со скоростью 1 град/мин в атмосфере газообразного азота.

Рентгенодифрактограммы образцов аморфизированной целлюлозы, термообработанных в инертной жидкой среде ПЭГ при различных температурах, представлены на рис. 1, а. Видно, что до температуры 410 К сохраняется аморфная структура целлюлозы с характерным для нее диффузным рассеиванием рентгеновых лучей с максимумом при угле  $2\theta=20^\circ$ . При увеличении температуры термообработки выше 410 К происходит возрастание интенсивности и сужение рефлекса, а также появление в некоторых случаях дополнительного рефлекса в области меньших углов, что свидетельствует о частичной кристаллизации аморфизированной целлюлозы. Эти результаты согласуются с данными работы [2].

Рентгеноструктурные исследования образцов после воздействия на них жидких систем пластификатор – инертный растворитель показали, что

при определенном составе среды структура целлюлозы в некоторой области температур остается аморфной, затем начинается кристаллизация, а при более высоких температурах наблюдается дальнейшее увеличение кристалличности (докристаллизация). С возрастанием содержания пластификатора в жидкой среде процесс кристаллизации начинается при более низких температурах. Уменьшается также температура, при которой усиливается докристаллизация целлюлозы. Кроме того, при увеличении содержания пластификатора наблюдается некоторое повышение кристалличности целлюлозы (таблица). В качестве примера на рис. 1, а приведена

**Температуры кристаллизации и докристаллизации и структурные характеристики закристаллизованной целлюлозы в зависимости от содержания пластификатора в жидкой среде, использующейся при термообработке целлюлозы**

Образец аморфизованной целлюлозы	Пластификатор	$c$ , %	$T_K$ , К	$X_K$ , %	$D_K$ , Å	$T_D$ , К	$X_D$ , %	$D_D$ , Å
Сухого размола	Вода	0	410	15	20	—	—	—
		20	365	32	17	—	—	—
		40	335	32	17	—	—	—
		50	320	35	18	375	50	27
		70	293	40	20	330	52	28
		100	—	—	293	54	28	—
	Этиленгликоль	50	360	38	18	435	56	28
		100	330	40	20	375	58	30
	Глицерин	50	390	40	20	480	58	28
		100	380	42	20	460	60	31
	Уксусная кислота	100	350	35	20	—	—	—
Из ТАЦ	Вода	100	—	—	—	293	55	30
	Этиленгликоль	100	330	45	23	375	60	32
	Глицерин	100	380	45	25	460	65	35

*Примечание.*  $X_K$ ,  $X_D$ ,  $D_K$ ,  $D_D$  — индекс кристалличности и средние поперечные размеры кристаллитов после кристаллизации и докристаллизации.

ны дифрактограммы образцов, полученных после термообработки аморфированной целлюлозы сухого размола в жидкых системах этиленгликоль — инертный растворитель различного состава.

В среде чистых пластификаторов (глицерин, уксусная кислота, этиленгликоль и вода) кристаллизация начинается соответственно при температурах 380, 350, 330 К и ниже комнатной температуры. Докристаллизация аморфированной целлюлозы в среде глицерина усиливается выше 460 К, а в среде этиленгликоля — выше 375 К (рис. 2, таблица). В среде уксусной кислоты докристаллизация до температуры ее кипения мало выражена. Кристаллизация аморфированной целлюлозы в среде малолетучих пластификаторов (этиленгликоль и глицерин) сопровождается экзотермическим тепловым эффектом и сокращением образцов вследствие их уплотнения (рис. 3).

Исследования показали, что температуры кристаллизации и докристаллизации не зависят от способа получения аморфированной целлюлозы. Однако при кристаллизации аморфированной целлюлозы, полученной омылением ТАЦ, образуется более упорядоченная структура, чем при кристаллизации аморфированной целлюлозы сухого размола в тех же условиях (рис. 1, б, таблица).

Известно, что у целлюлозы имеются температурные переходы при 190–200 ( $T_{\alpha_1}$ ) [18], 280–300 ( $T_{\alpha_2}$ ) [10, 11], 390–400 ( $T_{\alpha_3}$ ) [10, 19] и 490–500 К ( $T_{\alpha_4}$ ) [10, 11, 20]. При пластификации целлюлозы низкомолекулярными веществами множественные переходы смещаются в область более низких температур [10, 21].

На рис. 4 представлены зависимости  $T_{\alpha_1}$  и  $T_{\alpha_2}$  целлюлозы в различных жидкых системах пластификатор — инертный растворитель (ПЭГ) от концентрации  $c$  пластификатора в системе [21]. На этом рисунке показаны также температуры начала кристаллизации  $T_K$  и докристаллизации  $T_D$ .

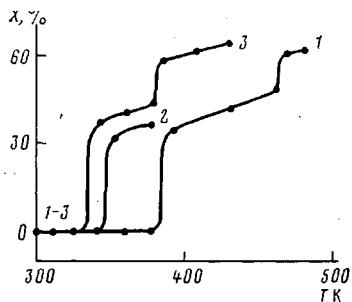


Рис. 2

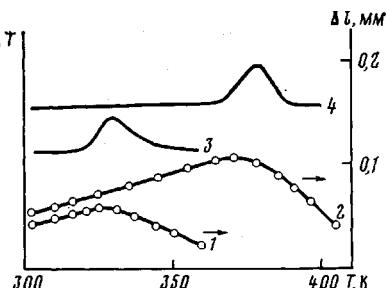


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость индекса кристалличности образцов аморфизированной целлюлозы сухого размола от температуры термообработки в среде глицерина (1), уксусной кислоты (2), этиленгликоля (3)

Рис. 3. Дилатометрические кривые (1, 2) и термограммы (3, 4) образцов аморфизированной целлюлозы в среде этиленгликоля (1, 3) и глицерина (2, 4)

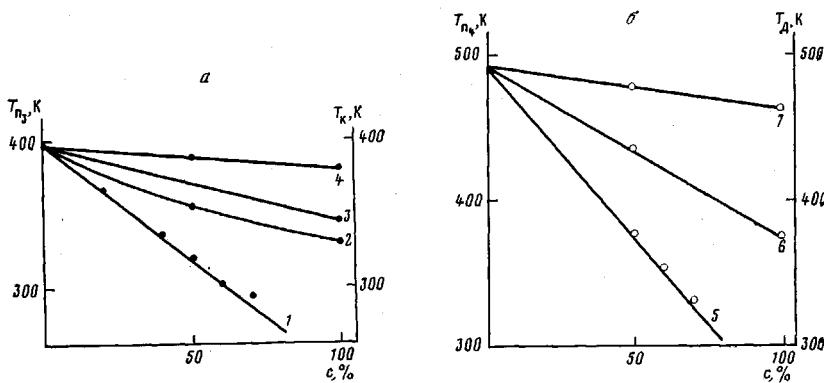


Рис. 4. Зависимость температуры перехода  $T_{n_1}$ , температуры кристаллизации  $T_k$  (а), температуры перехода  $T_{n_2}$  и докристаллизации  $T_d$  (б) аморфизированной целлюлозы в системе пластификатор – инертный растворитель от содержания с в системе воды (1, 5), этиленгликоля (2, 6), глицерина (4, 7). Линии –  $T_{n_1}$ ,  $T_{n_2}$ ; точки –  $T_k$ ,  $T_d$

образцов аморфизированной целлюлозы при их термообработке в тех же жидкых системах. Как видно, кристаллизация во всех случаях начинается в области  $T_{n_1}$ , исходной и пластифицированной целлюлозы. В области  $T_{n_2}$ , наблюдается дальнейшая кристаллизация и улучшение трехмерной упорядоченности (рис. 2). Уменьшение  $T_{n_1}$  и  $T_{n_2}$ , при повышении содержания пластификатора приводит к соответствующему уменьшению температур кристаллизации и докристаллизации аморфизированной целлюлозы.

Известно [8], что для осуществления кристаллизации аморфизованных полимеров необходимо развитие кооперативной молекулярной подвижности, что происходит лишь выше температуры стеклования  $T_g$ . Согласно работе [20],  $T_g$  целлюлозы составляет 490–500 К. Однако в работе [10] было показано, что у целлюлозы вследствие микронеоднородности ее аморфной фазы имеются не одна, а несколько  $T_g$ . Упорядоченные микрообласти аморфной фазы расстекловываются при 490–500 К а менее упорядоченные микрообласти – при более низких температурах. Вследствие этого частичная кристаллизация аморфизированной целлюлозы происходит уже в области  $T_{n_1}$ . Дальнейшее развитие молекулярной подвижности и процесса кристаллизации ограничивается термодеструкцией целлюлозы при повышенных температурах (490–500 К) [10]. В присутствии пластификаторов температуры стеклования целлюлозы поникаются ниже температурной области термодеструкции, в результате чего становится возможным расстекловывание упорядоченных микрообластей и про текание докристаллизации аморфизированной целлюлозы. Увеличение содержания пластификаторов приводит к пропорциональному уменьшению

температуру стеклования и понижению температурных областей осуществления кристаллизационных процессов (рис. 4).

Как показали полученные результаты (таблица), размеры кристаллитов, образующихся при кристаллизации аморфизированной целлюлозы, сравнительно невелики: 20–25 Å. Это связано, вероятно, с ограниченными размерами малоупорядоченных микрообластей аморфной фазы, а также с наличием застеклованных упорядоченных микрообластей, что препятствует образованию более совершенных кристаллитов. Расстекловывание упорядоченных микрообластей аморфной фазы при  $T_n$ , приводит к дальнейшему развитию молекулярной подвижности, докристаллизации и увеличению размеров кристаллитов целлюлозы. Повышение кристалличности целлюлозы при докристаллизации сопровождается пропорциональным возрастанием размеров кристаллитов (таблица). Из этого следует, что докристаллизация протекает по механизму роста кристаллитов, образующихся при предварительной кристаллизации аморфизированной целлюлозы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 518 с.
2. Hatakeyama H., Hatakeyama T., Nakano J. Cellulose Chem. Technol., 1974, v. 8, № 6, p. 495.
3. Caulfield D. F., Steffes R. A. Tappi, 1969, v. 52, № 7, p. 1361.
4. Wadehra I. L., Manley R. S. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 7, p. 2627.
5. Корольков И. И., Шарков В. И., Крупнова А. В. Ж. прикл. химии, 1958, т. 31, № 10, с. 1560.
6. Эллефсен Е., Теннесен Б. В кн.: Целлюлоза и ее производные. Т. 1. М.: Мир, 1974, с. 154.
7. Шарков В. И., Корольков И. И., Гармонова Е. Н. Изменение реакционной способности целлюлозы в различных средах.— Ж. прикл. химии, 1959, т. 32, № 11, с. 2586.
8. Рыжов В. Б., Бакеев Н. Ф., Коротаева Т. Б., Козлов П. В. В кн.: Целлюлоза и ее производные. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 139.
9. Бойер Р. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968. 384 с.
10. Кайминь И. Ф., Карливан В. П., Иоелович М. Я. Изв. АН ЛатвССР, 1979, № 8, с. 112.
11. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Слыши Л. И. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 8, с. 612.
12. Jeffries R. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 2, p. 425.
13. Segal L., Creely J. J., Martin A. E., Conrad C. M. Text. Res. J. 1959, v. 29, p. 786.
14. Калиновская Е., Урбанчик Г. Химические волокна (исследования и свойства). М.: Изд-во иностр. лит., 1966. 320 с.
15. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 96 с.
16. Иоелович М. Я., Кайминь И. Ф., Ткаченко Ф. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 3, с. 249.
17. Кайминь И. Ф. Пласт. массы, 1966, № 9, с. 62.
18. Михайлов Г. П., Артиухов А. И., Борисова Т. И. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 2, с. 138.
19. Файнберг Э. З., Михайлов Н. В. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 4, с. 920.
20. Каргин В. А., Козлов П. В., Ван Най-чан. Докл. АН СССР, 1960, т. 130, № 2, с. 356.
21. Иоелович М. Я., Кайминь И. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 621.

Институт химии древесины  
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию  
20.I.1981

## RECRYSTALLIZATION PROCESS IN AMORPHICIZED CELLULOSE

*Toelovitch M. Ya., Kaimin' I. F., Veveris G. P.*

### Summary

The recrystallization process of amorphicized cellulose has been studied for various temperatures and content of plasticizer. It is shown that at some content of plasticizer enhancing of temperature results in the crystallization of amorphicized cellulose, and at the further increase of temperature the additional crystallization is observed. With increasing of plasticizer content the crystallization proceeds at lower temperatures. It is shown that appearance of cooperative molecular mobility is a necessary condition for the recrystallization processes in amorphicized cellulose.