

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОМЫЛЕНИЯ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ДИСПЕРСИИ ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ

*Федякова Н. А., Гембизкий Л. С., Верхотина Л. Н.*

Метод дисперсии оптического вращения был применен в ряде работ [1—6] для изучения ацетатов целлюлозы (АЦ). Однако в настоящее время нет единой точки зрения на возможность изменения конформационного состояния макромолекул производных целлюлозы в процессе их получения. Японские исследователи [7] на основании данных рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии указывают на изменение конформации глюкопиранозного звена при нитровании целлюлозы. В работах [8, 9] на основании теоретических расчетов конформационного состояния димерных фрагментов тринитрата и триацетата целлюлозы (ТАЦ) сделан вывод о вероятности значительного числа пространственных форм за счет больших конформационных возможностей боковых групп. Однако высокая кооперативность невалентных взаимодействий затрудняет образование стереорегулярных конформаций, а замена нитратных групп на ацетильные не приводит к принципиальным изменениям в устойчивости конформации пиранозного цикла C1 и 1C.

В этой связи особый интерес представляет изучение структуры АЦ в процессе омыления ТАЦ методом дисперсии оптического вращения, так как установление связей между параметрами процесса химической модификации и структурой макромолекул конечного продукта имеет большое практическое значение.

Образцы АЦ получали путем ацетилирования целлюлозы с последующим омылением ТАЦ непрерывным гомогенным способом в уксуснокислой среде с параметрами, близкими к технологическим. 26 г абсолютно сухой целлюлозы марки «Флоренье» активировали 1 ч при 100° в 12 мл ледяной уксусной кислоты. Массу охлаждали до 25° и приливали 190,3 мл уксусной и 1,7 мл серной кислоты при перемешивании в течение 10 мин. Затем добавляли 94 мл уксусного ангидрида и проводили ацетилирование, конец которого оценивали по полному исчезновению целлюлозных волоконец. Омыление осуществляли, добавляя в ту же реакционную смесь 116 мл 70%-ного водного раствора уксусной кислоты при тщательном перемешивании при 25°. Первую пробу ~0,5 г отбирали через 30 миц после начала реакции омыления, затем разбавляли ледяной уксусной кислотой до концентрации 50 г/л. Отбор и подготовку к измерениям последующих проб проводили также.

Оптическую активность (OA) растворов измеряли на спектрополяриметре марки СПУ-Е по методу работы [3] в кювете длиной 1 дм. Углы поворота плоскости поляризации  $\alpha$  регистрировали в градусах при разных длинах волн падающего света. Оптическую активность растворов оценивали по величине удельного вращения  $[\alpha]_l^t$ , рассчитанной по формуле [10]

$$[\alpha]_l^t = \frac{\alpha \cdot 100}{lc},$$

где  $l$  — рабочая длина кюветы, дм;  $c$  — концентрация полимера, г/мл. Учитывая изменение ММ элементарного звена при омылении, рассчитывали молекулярное вращение, но это не меняло характера кривых дисперсии оптического вращения. Температурную зависимость  $[\alpha]_l^t$  исследовали в растворах, подготовленных из высажденных проб.

На рис. 1 представлено изменение степени замещения  $\gamma$  и  $[\alpha]_l^t$  по мере омыления ТАЦ. Отрицательная величина  $[\alpha]_l^t$  постепенно уменьшается, и вся кривая переходит в положительную область.

На рис. 2 показаны кривые дисперсии оптического вращения образцов с различной степенью омыления. Они имеют различный характер: нормальные, лежащие в области отрицательных значений  $[\alpha]_l^t$ , аномальные и нормальные, расположенные целиком в области положительных значений  $[\alpha]_l^t$ . Это свидетельствует о том, что в процессе омыления макромолекулы АЦ из левовращающих превращаются в правовращающие. Слож-

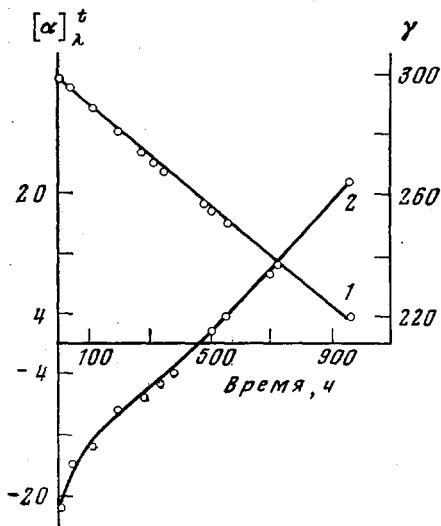


Рис. 1

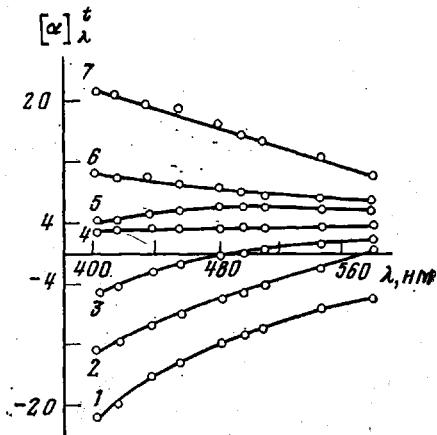


Рис. 2

Рис. 1. Изменение степени замещения  $\gamma$  (1) и зависимость  $[\alpha]_{\lambda}^t$  (2) от времени омыления ТАЦ

Рис. 2. Дисперсия оптического вращения образцов АЦ со степенью замещения 300 (1), 288 (2), 269 (3), 256 (4), 251 (5), 237 (6), 220 (7)

Рис. 3. Температурная зависимость  $[\alpha]_{\lambda}^t$  образцов АЦ со степенью замещения 300 (1), 288 (2), 269 (3), 220 (4)

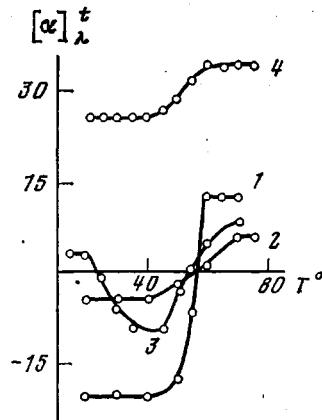


Рис. 3

ный характер кривых дисперсии оптического вращения может быть связан как с изменением соотношения функциональных групп ( $\text{CH}_3\text{COO}-$  и  $\text{OH}-$ ) в АЦ по мере омыления, так и с подвижностью заместителей в результате изменения стерического взаимодействия, а это не может не сказаться на вращении звеньев вокруг  $\beta$ -глюкозидных связей.

В работе [2] было показано, что численная величина оптической активности заметно уменьшается, если группы, присоединенные к асимметрическому атому, обладают цилиндрической симметрией. Эта симметрия может быть свойством групп или приобретаться ими в результате вращения вокруг связей. В то же время была обнаружена заметная температурная зависимость удельной вращаемости ТАЦ (без влияния растворителя), которую авторы связывали с вращением ацетатных групп [11].

Для установления влияния степени подвижности заместителей и звеньев макромолекул на оптическую активность исследовали температурную зависимость  $[\alpha]_{\lambda}^t$  АЦ различной степени замещения (рис. 3). В определенной области температур, общей для всех АЦ, происходит скачкообразное изменение  $[\alpha]_{\lambda}^t$ . При высоких температурах все объекты обладают положительным вращением. С увеличением степени омыления уменьшается абсолютная величина скачка  $[\alpha]_{\lambda}^t$ . Изменение  $[\alpha]_{\lambda}^t$  с температурой —

результат увеличения внутримолекулярной подвижности. Отличное поведение кривой 3 (рис. 3), очевидно, связано с иной структурой полимера, полученного омылением при 59°, в отличие от образцов, омыленных при 25° (кривые 1, 2, 4). Следовательно, превращение АЦ из левовращающих в правовращающие при омылении вызвано в основном изменением подвижности функциональных групп и звеньев.

Таким образом, впервые методом дисперсии оптического вращения изучен процесс омыления ТАЦ. Установлено, что при изменении соотношения функциональных групп в глюкопиранозном звене происходит изменение конформационного состояния макромолекул вследствие различной подвижности заместителей и звеньев.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Duclaux M. J., Dobry A.* Bull. Soc. chim. France, 1933, v. 53, № 6, p. 724; 1934, v. 1, № 7, p. 967.
2. *Kauzmann W. J., Eyring H. J.* Chem. Phys., 1941, v. 9, № 1, p. 41.
3. *Буняков А. С.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Саратов: Саратовск. ун-т, 1971. 157 с.
4. *Fort R. J., Moore W. R., Tindswell B. M.* Chem. Ind. A, 1964, № 3, p. 108.
5. *Malm C. J., Mench J. W., Kendall D. L., Hiatt G. D.* Industr. and Engng Chem., 1951, v. 43, № 3, p. 688.
6. *Malm C. J., Tanghe L. J., Laird B. C., Smith G. D.* J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 16, p. 4105; 1953, v. 75, № 1, p. 80.
7. *Watanabe S., Hayashi J., Imai K.* J. Polymer Sci. C, 1968, № 23, p. 809.
8. *Панов В. П., Жбанков Р. Г.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 4, с. 807.
9. *Панов В. П., Жбанков Р. Г., Евдаков В. П.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1488.
10. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б. М.: Мир, 1966, с. 90.
11. *Баженов Н. М., Волькенштейн М. В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1952, № 2, с. 334.

Научно-исследовательский институт химии  
при Саратовском государственном  
университете им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
28.IX.1982

УДК 541.64 : 536.6

#### ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВЫЙ ФАЗЫ ПОЛИКАРБОНАТУРЕТАНСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*Мартиросов В. А., Квачев Ю. П., Литвинов В. М.,  
Макарова Л. И., Слонимский Г. Л., Жданов А. А.,  
Левин В. Ю.*

Известно, что в некоторых блок-сополимерах при полном фазовом разделении температуры стеклования  $T_c$  микрофаз, образованных различными блоками, близки к  $T_c$  каждого из компонентов [1, 2]. Однако в большинстве случаев при неполном фазовом разделении величины  $T_c$  отличаются от  $T_c$  исходных компонентов. При этом  $T_c$  микрофазы, образованной гибкими блоками, выше, а  $T_c$  микрофазы, образованной жесткими блоками, ниже, чем  $T_c$  соответствующих гомополимеров. В частности,  $T_c$  микрофазы, образованной полидиметилсилоxаном (ПДМС) в блок-сополимере с поликарбонатом [3] и поли- $\alpha$ -метилстиролом [4], выше  $T_c$  ПДМС.

При исследовании комплекса свойств поликарбонатуретансилюксановых блок-сополимеров (ПКУС), представляющих собой двухфазные системы, в которых одна из фаз образована олигокарбонатными блоками (ОК), а другая олигодиметилсилоxановыми (ОДМС) [5], обнаружено необыч-