

ММР не зависят от глубины превращения, концентрации  $H_3BO_3$  и температуры.

$\alpha$	5	10	27,6	36,7	47,8	42,4	80	78	100
$T, K$	395	395	405	397	395	397	397	418	418
$\bar{M}_w$	660	700	835	630	805	725	730	820	690
$\bar{M}_n$	650	690	715	570	715	655	650	700	610
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	1,01	1,01	1,15	1,11	1,12	1,1	1,2	1,17	1,13

Перечисленные выше факты и закономерности, по-видимому, свидетельствуют о наличии реакций передачи цепи в исследуемой системе. Для выяснения механизма передачи цепи при полимеризации ФГЭ борной кислотой требуются дополнительные исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Лапицкий В. А. А.с. 407933 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1973, № 47.
- Pat. 1 089 167 (Germany).— Printed in Chem. Abstrs, 1961, v. 55, p. 25364.
- Pat. 1 419 571 (France).— Printed in Chem. Abstrs, 1966, v. 65, p. 12363.
- Say R. R. Analit. Chem., 1964, v. 36, N 3, p. 607.
- Рабинович В. А., Хаен З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978, с. 233.
- Кузнецов А. И. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 202.
- Ткачук Т. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Ин-т физико-органич. химии и углехимии, 1977.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
3.V.1983

УДК 541.64:539:2.547.458.81

### ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ПЛОТНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ УПАКОВКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ

Цилипопкина М. В., Тагер А. А., Тюкова И. С.,  
Храмова Е. П., Папина Н. В.

В литературе имеются указания о возможном влиянии пористой структуры целлюлозы на ее реакционную способность [1–4]. Однако экспериментальные данные, подтверждающие это положение, отсутствуют. Первая попытка выяснения взаимосвязи пористой структуры и реакционной способности целлюлозы [5] показала, что пористость оказывает определенное влияние на кинетику ацетилирования, но эти исследования были выполнены на узком круге образцов.

Цель данной работы — систематическое изучение влияния на кинетику и полноту ацетилирования целлюлозы параметров ее пористой структуры и плотности молекулярной упаковки в «стенках» пор, поскольку хорошо известно, что проникновение реагентов в полимеры происходит в основном по их матрице [6].

Использовали специальным образом приготовленные образцы древесных целлюлоз (сульфатной, сульфитной и азотокислой) различной пористой структуры. Разрыхление структуры исходных целлюлоз проводили путем их набухания в различных средах (воде, амиловом спирте, его водном 0,05 н. растворе и 15%-ном водном растворе  $NaOH$ ) с последующим удалением жидкостей инклюдированием или лиофильной сушкой, т. е. в условиях, при которых усадочные напряжения и деформации сведены к минимуму. Инклюдирование осуществляли последовательной обработкой образцов этиловым спиртом и *n*-пентаном, после чего их сушили при 298 К и остаточным давлением  $10^{-3}$  Па до постоянного веса. Лиофильную сушку проводили путем возгонки жидкости из замороженного набухшего образца при 268 К и остаточном давлении  $\sim 10^{-3}$  Па в течение 48 ч.

### Характеристика образцов целлюлоз

Условия приготовления образцов	$V_0 \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{кг}$	$K_{\text{ст. пор}}$
<b>Сульфатная целлюлоза</b>		
Исходная ( $s_{\text{уд}} = 26,7 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ )	2,3	0,700
Обработана амиловым спиртом, инклюдирована	3,0	0,708
Обработана 15%-ным водным раствором NaOH, лиофильная сушка	3,6	0,715
Обработана 15%-ным водным раствором NaOH, промыта водой, инклюдирована	5,2	0,732
Обработана водой, инклюдирована	8,3	0,770
<b>Азотокислая целлюлоза</b>		
Исходная ( $s_{\text{уд}} = 6,4 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ )	1,5	0,706
Обработана амиловым спиртом, инклюдирована	2,3	0,717
Обработана водой, инклюдирована	3,1	0,716
Обработана 15%-ным водным раствором NaOH, промыта водой, инклюдирована	5,1	0,724
Обработана 15%-ным водным раствором NaOH, промыта водой, лиофильная сушка	5,5	0,723
<b>Сульфитная целлюлоза</b>		
Исходная ( $s_{\text{уд}} = 2,4 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ )	1,0	0,696
Обработана 0,05 н-раствором амилового спирта, инклюдирована	1,5	0,749
Обработана амиловым спиртом, инклюдирована	2,0	0,754
Обработана 15%-ным водным раствором NaOH, промыта водой, инклюдирована	2,0	0,757
Обработана 15%-ным водным раствором NaOH, промыта водой, лиофильная сушка	2,8	0,755
Обработана водой, инклюдирована	3,3	0,756

Пористость образцов оценивали по величине суммарного объема пор  $V_0$ , которую определяли методом сорбции паров «инертной» жидкости (н-гексана) с использованием спиральных весов Мак-Бена [7] с чувствительностью  $\sim 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}/\text{кг}$ . Значение  $V_0$  рассчитывали, зная максимальное количество молей сорбированного вещества  $a_{\text{макс}}$  и мольный объем сорбата  $v$

$$V_0 = v \cdot a_{\text{макс}}$$

Для исходных образцов по методу Брунауэра – Эммета – Теллера [7] были определены также значения удельной поверхности  $s_{\text{уд}}$ <sup>1</sup>.

Плотность молекулярной упаковки в «стенках» пор оценивали по величине коэффициента молекулярной упаковки  $K_{\text{ст. пор}}$ , который рассчитывали по уравнению [8]

$$K_{\text{ст. пор}} = V_w / V_t = N_A \sum \Delta V_i / M \cdot \rho,$$

где  $V_w$  – собственный объем атомов или молекул;  $V_t$  – объем тела при данной температуре;  $\Delta V_i$  – инкременты объемов атомов и групп атомов, составляющих молекулу;  $N_A$  – число Авогадро;  $M$  – молекулярная масса;  $\rho$  – истинная плотность полимера, определенная пикнометрически с использованием пикнометрической жидкости, хорошо смачивающей целлюлозу.

Значения  $\Delta V_i$  взяты из работы [8] или рассчитаны по формулам [9] с использованием значений межмолекулярных радиусов и длин связей [8].

Ацетилирование проводили уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты (катализатор) в гомогенной среде при 298 К, предварительно активируя целлюлозу ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Содержание связанной уксусной кислоты определяли щелочным омылением сложноэфирных групп. Кинетику реакции изучали калориметрическим методом, используя изотермический калориметр [10].

В таблице приведены значения структурных параметров  $V_0$  и  $K_{\text{ст. пор}}$  изученных образцов. Видно, что исходные образцы сульфитной и азотокислой целлюлоз имеют очень низкие величины  $s_{\text{уд}}$  (от  $2 \cdot 10^3$  до  $6 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) и на порядок больше  $s_{\text{уд}}$  сульфатной целлюлозы ( $2,7 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$ ). Суммарный объем пор всех трех видов целлюлозы очень мал и лежит в пределах 0,01–

<sup>1</sup> Величины  $s_{\text{уд}}$  получены Л. К. Колмаковой [5].

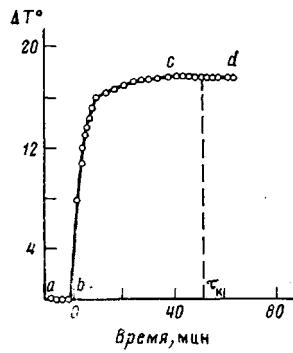


Рис. 1

Рис. 1. Кинетическая кривая реакции ацетилирования

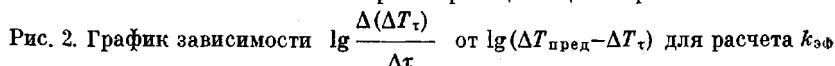


Рис. 2

Рис. 2. График зависимости  $\lg \frac{\Delta(T_{\text{пред}})}{\Delta\tau}$  от  $\lg(\Delta T_{\text{пред}} - \Delta T_\tau)$  для расчета  $k_{\phi}$

$\cdot 10^{-3} - 0,02 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ , что соответствует значениям параметров пористости, полученным ранее [1, 3] методом сорбции паров инертной жидкости. Коэффициенты упаковки у всех исходных целлюлоз составляют  $0,696 - 0,706$ . Такие высокие значения коэффициентов упаковки характерны для кристаллических полимеров [11, 12].

Обработка целлюлозы жидкостями с последующим инклюидированием или лиофильной сушкой приводит к некоторому увеличению их пористости. При этом, как следует из таблицы, разрыхление структуры целлюлозы амиловым спиртом или его водным раствором дает сравнительно малый эффект ( $V_0$  возрастает до  $(0,02 - 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ ). Большой эффект достигается при обработке целлюлозы водой (сульфатная и сульфитная целлюлоза) и водным раствором  $\text{NaOH}$  (азотнокислая целлюлоза):  $V_0$  увеличивается до  $\sim (0,05 - 0,08) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Получить этими способами образцы целлюлозы с более высокими значениями  $V_0$  не удается, поскольку степень набухания древесных целлюлоз в воде сравнительно невелика (от 2 до 30%).

По мере увеличения суммарного объема пор закономерно возрастают коэффициенты молекулярной упаковки в стенках пор, т. е. в полимерной матрице, и в ряде случаев  $K_{\text{ст. пор}}$  достигает значений  $0,76 - 0,77$ , что соответствует верхнему пределу коэффициентов упаковки кристаллических тел [9, 12]. Эта закономерность не является случайной, так как при создании более крупных пор при общем постоянном объеме тела в остальной его части молекулы всегда плотно упаковываются.

Все полученные образцы целлюлоз были подвергнуты ацетилированию. На рис. 1 приведена типичная кинетическая кривая процесса, имеющая три участка (обычно наблюдающиеся на кривых кинетики ацетилирования [10]), соответствующие индукционному периоду ( $a-b$ ), главному периоду тепловой реакции ( $b-c$ ) и выходу на температурное равновесие после завершения реакции ( $c-d$ ). По выходу кривых на плато определяли время окончания реакции  $t_k$  и рассчитывали эффективную константу скорости реакции  $k_{\phi}$ . Расчет последней проводили по способу [10], строя логарифмическую зависимость скорости изменения температуры  $\lg \frac{\Delta(T_\tau)}{\Delta\tau}$  от разности между предельным изменением температуры и ее изменением к данному моменту времени  $\lg(\Delta T_{\text{пред}} - \Delta T_\tau)$ , которая по существу эквивалентна концентрации вещества. Эта зависимость во всех случаях выражалась прямой линией, отсекающей отрезок на оси ординат, равный  $\lg k_{\phi}$  (рис. 2).

На рис. 3 и 4 представлены кривые зависимости кинетических параметров  $t_k$  и  $k_{\phi}$  и количества связанный уксусной кислоты от суммарного объема

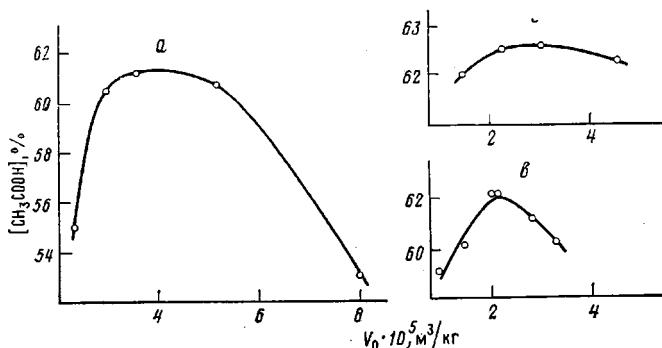


Рис. 3. Зависимость количества связанный уксусной кислоты от суммарного объема пор для образцов сульфатной (а), азотнокислой (б) и сульфитной целлюлозы (в)

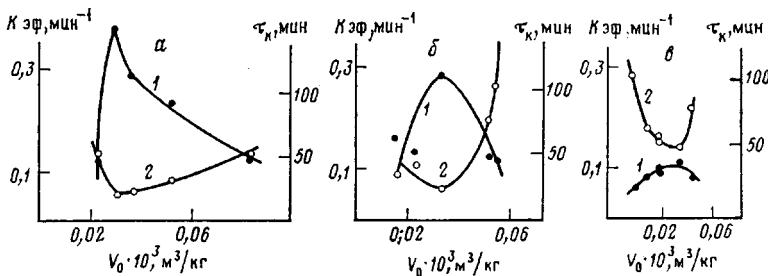


Рис. 4. Зависимость  $k_{\text{eff}}$  (1) и  $\tau_k$  (2) от суммарного объема пор для сульфатной (а), азотнокислой (б) и сульфитной целлюлозы (в)

ма пор. Видно, что все зависимости носят экстремальный характер: с увеличением  $V_0$  полнота ацетилирования и его скорость сначала возрастают (увеличиваются количество связанный  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $k_{\text{eff}}$ , и уменьшается  $\tau_k$ ), а затем уменьшаются. При этом максимальное значение степени ацетилирования и скорости реакции во всех случаях соответствуют сравнительно небольшому и примерно одному и тому же значению объема пор ( $V_0 \sim (0,025-0,035) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{kg}$ ).

Обнаруженные закономерности заставляют по иному посмотреть на вопрос о влиянии пористой структуры на реакционную способность целлюлозы. Не следует стремиться иметь целлюлозу высокой пористой структуры, так как это обязательно связано с чрезвычайно высокой плотностью упаковки кристаллитов, что затрудняет проникновение реагентов. С другой стороны непористые исходные образцы отечественной целлюлозы обладают также низкой реакционной способностью. Наиболее активны целлюлозы с некоторым оптимальным значением суммарного объема пор, лежащим в пределах  $(0,025-0,035) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{kg}$ . По ранее полученным данным [1], суммарный объем пор хорошо ацетилирующихся целлюлоз шведского и американского происхождения находится именно в этих пределах.

Все это свидетельствует о необходимости разработки путей получения промышленных целлюлоз с указанными значениями объема пор.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Цилипоткина М. В., Тагер А. А., Глазырина Л. С., Федорищева И. П., Хиленко Н. А., Ерохина В. Г. Ж. прикл. химии, 1967, т. 40, № 3, с. 656.
- Роговин З. А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972.
- Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976, с. 101.
- Аким Э. Л., Перепечкин Л. П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1971.
- Цилипоткина М. В., Колмакова Л. К., Тюкова И. С., Тагер А. А. В кн.: Тез. докл.

- Всес. совещ. «Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы». Рига: Зинатне, 1981, с. 35.
6. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
  7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А. В., Древинга В. П. М.: Изд-во МГУ, 1970.
  8. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
  9. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
  10. Рабовский Б. Г., Коган В. М., Фурман А. А. Ж. физ. химии, 1964, т. 38, № 12, с. 2895.
  11. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 424.
  12. Гальперин Е. Л. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 11, с. 803.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
10.V.1983

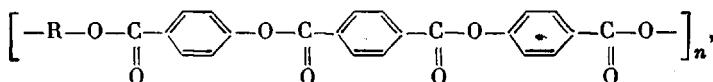
УДК 541.64:539.199

**МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-(4-ОКСИБЕНЗОАТОВ),  
СОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛЕНОВЫЕ И ОКСИЭТИЛЕНОВЫЕ  
ГИБКИЕ РАЗВЯЗКИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

*Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю.,  
Скорогодов С. С., Эскин В. Е.*

Для получения волокон с заданными свойствами большое значение имеют изучение мезоморфных свойств термотропных жидкокристаллических полимеров, содержащих в основной цепи мезогенные группы, разделенные гибкими развязками, а также изучение зависимости мезоморфных свойств такого типа полимеров от вида и длины гибкой развязки.

Провели исследование мезоморфных свойств термотропных полимеров вида



где  $R = (\text{CH}_2)_6$  (полигексаметилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоат (I),  $(\text{CH}_2)_{10}$  (полидекаметилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоат (II)),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$  (полидиэтиленгликольтерефталоил-ди-*n*-оксибензоат (III)),  $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$  (политриэтиленгликольтерефталоил-ди-*n*-оксибензоат (IV)),  $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4-8}$  (полиэтиленгликоль-300-терефталоил-ди-*n*-оксибензоат (V)),  $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{6-8}$  (полиэтиленгликоль-400-терефталоил-ди-*n*-оксибензоат (VI)).

Полимеры были получены высокотемпературной поликонденсацией терефталоил-бис-(4-оксибензоилхлорида) с соответствующими диолами в высококипящем растворителе с током инертного газа. В качестве растворителя для поликонденсации использовали дифенилоксид [1].

ММ полимеров определяли методом светорассеяния с помощью фотоэлектрического нефелометра ФПС-2. Вязкости растворов измеряли в вискозиметре Уббелоде. Растворителями служили трифтормукусная кислота для полимеров I и II и хлорформ для остальных полимеров.

Температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  и перехода в изотропное состояние  $T_i$  определяли по измерению интенсивности света, прошедшего через скрещенные николи, по методике, описанной в работе [2]. Рентгенографические исследования проводили на установке, состоящей из высоковольтного источника питания ВИП-50-60, рентгеновской приставки ПРФ-1 и рентгеновской камеры URK-3, снабженной электропечью для плавления образцов. Использовали излучение  $\text{Cu } K_\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10}$  м).

В табл. 1 приведены значения ММ  $M_w$ , степени полимеризации  $p$ , характеристические вязкости [ $\eta$ ], температур  $T_{\text{пл}}$ ,  $T_i$ , интервалы существования жидкокристаллических фаз  $\Delta T$  исследованных полимеров, а также