

УДК 541.64:539.2:547.458.81

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ  
ПРИ АЦЕТИЛИРОВАНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДАМИ  
ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОГРАФИИ**

Рыскина И. И., Федорова И. Ю.

Изучены структурные особенности ТАЦ в зависимости от температурного режима при ацетилировании целлюлозы по гомогенному высокотемпературному способу. Методом электронной микроскопии показано, что при высокой температуре ацетилирования ( $90^\circ$ ) в системе ТАЦ – уксусная кислота отмечаются глобулярные надмолекулярные образования. При понижении температуры происходит образование более упорядоченных кристаллических структур. Дифрактограммы образца ТАЦ, полученного при высокой температуре ацетилирования, отвечают кристаллической структуре II. Промышленный образец (ацетилирование при более низких температурах) имеет структуру I.

В последнее время в отечественной промышленности ТАЦ получают методом гомогенного высокотемпературного ацетилирования древесной целлюлозы уксусным ангидридом. Реакция сопровождается выделением значительного количества тепла за счет этерификации целлюлозы и взаимодействия уксусного ангидрида с водой. Температура реакционной смеси повышается до  $90\text{--}100^\circ$ , что является причиной резкого снижения степени полимеризации ТАЦ; для придания устойчивости целлюлозе к ацетолитическому распаду при повышенных температурах применяется сшивающий агент [1].

В зависимости от температуры происходит образование различных конформационных форм макромолекул ТАЦ в среде уксусной кислоты (УК) и различных элементарных ячеек кристаллической структуры [2]. Предполагали, что эти явления связаны со структурой УК, которая изменяется с температурой [3] и полярностью ее молекул. Было установлено, что при повышенных температурах макромолекула имеет большую гибкость; с понижением температуры макромолекула изменяет конформацию и приобретает большую жесткость [4].

Различия в структурных формах кристаллического ТАЦ касаются упаковки макромолекул в кристаллической решетке. Известно [5], что ТАЦ существует в двух кристаллических модификациях – ТАЦ-I и ТАЦ-II, различающихся размерами кристаллической решетки, системой водородных связей и расположением связи С(6)–О в пространстве. Кристаллическая структура ТАЦ-I имеет ортогональную двухцепочечную элементарную ячейку с размерами  $a=23,63$ ;  $b=6,27$ ;  $c=10,43$  Å. Две цепи упакованы с параллельной полярностью, а винтовые оси второго порядка совпадают с осями цепи [6]. Водородные связи, расположенные в двух направлениях (две связи вдоль цепи и одна между цепями), связывают цепи в хорошо стабилизированную структуру [7, 8]. Кристаллическая структура ТАЦ-II имеет орторомбическую элементарную ячейку с размерами:  $a=24,68$ ;  $b=11,52$ ;  $c=10,54$  Å. Структура состоит из антипараллельных пар параллельных цепей [9]. В элементарной кристаллической решетке ТАЦ-II появляется дополнительная межмолекулярная водородная связь, наличие которой обуславливает большую термодинамическую устойчивость этой модификации [10].

Описанные структурные свойства полимера являются причиной различия физико-химических параметров его различных модификаций, од-

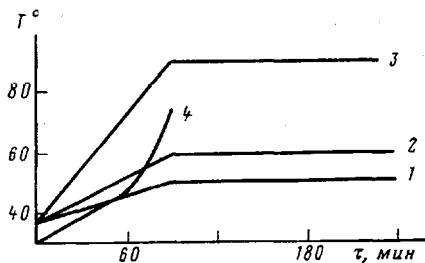


Рис. 1. Повышение температуры при ацетилировании в лабораторных условиях до 50 (1), 60 (2) и 90° (3) и в промышленных условиях (4)

нако имеются ограниченные сведения о влиянии на структуру ТАЦ и свойства его растворов температуры ацетилирования и скорости ее изменения.

В данной работе с помощью методов электронной микроскопии и рентгенографии изучали структурные особенности ТАЦ в зависимости от скорости повышения температуры при ацетилировании целлюлозы по гомогенному высокотемпературному способу.

Измельченную целлюлозу активировали УК в присутствии смеси серной и хлорной кислот и сивающего агента — формальдегида в течение 90 мин; температуру понижали от 50 до 36°, затем ее ацетилировали уксусным ангидридом. Температура смеси изменялась от 36° до заданной (50, 60 или 90°) (рис. 1). Конечным состоянием системы является концентрированный раствор (~20%) ТАЦ в УК. Часть полученного раствора ТАЦ — УК разбавляли ледяной УК до концентрации 0,50% с целью исследования методом электронной микроскопии (методика теплового прикрепления [11]). Методика теплового прикрепления позволяет в существенной степени сохранить морфологию и степень дисперсности растворенного вещества, особенно в случае разбавленных систем. Препарирование объектов осуществлялось следующим образом. На каплю раствора, находящуюся в небольшой стеклянной кювете, помещали свежерасщепленную слюду. Раствор предварительно термостатировали 15 мин при заданной температуре (30, 50, 60 или 90°). Кювету со слюдой термостатировали при той же температуре в течение 5 мин. Структурные образования полимера адсорбировались на слюдяной подложке. С поверхности слюды снимали реплики, оттененные под углом 20—25°, которые исследовали в электронном микроскопе «Tesla-BS-500» (разрешающая способность 7 Å).

Оставшуюся часть раствора ТАЦ — УК высаждали в осадительную ванну, содержащую 10% УК. Высажденный полимер многократно промывали водой и высушивали на воздухе. Сухой ТАЦ исследовали с помощью метода рентгенографии. Измерение проводили на приборе марки УРС-50-ИМ. Условия съемки: анод медный, напряжение на трубке 35 кВт, анодный ток 10 мА, в интервале  $2\theta=5-30^\circ$ .

На рис. 2 представлены результаты электронно-микроскопических исследований реплик растворов ТАЦ — УК, полученных при разных температурах ацетилирования, температура опыта равнялась температуре ацетилирования. Из рисунков видно, что в зависимости от температуры в растворе возникают надмолекулярные образования различной структуры. На электронно-микроскопической фотографии реплики раствора ТАЦ — УК при 90° отчетливо видны весьма однородные по размеру глобулы макромолекул, расположенные беспорядочно (рис. 2, а).

При 60° наблюдается иной характер надмолекулярной структуры. На поверхности раствора появляются образования, сформированные микрофибриллами, расположенными в некотором определенном направлении (рис. 2, б). С реплики раствора ТАЦ — УК, полученного при 50°, в структуре раствора отмечается большая упорядоченность агрегатов, обнаруживаются кристаллы ТАЦ в виде единичных форм или дендритов (рис. 2, в).

Для исключения влияния температуры опыта на надмолекулярную структуру растворов ТАЦ — УК реплики снимали при 30° (ниже всех выбранных ранее температур). Результаты представлены на рис. 2, г, д. Из рис. 2, г видно, что в случае высокотемпературного ацетилирования (90°) в растворе сохраняется глобулярная некристаллическая надмолекулярная структура, сформированная в процессе получения ТАЦ. Из рис. 2, д для случая более низкой температуры ацетилирования (60°) видно образование единичных дендритов ТАЦ.

Таким образом, обнаружено присутствие разных типов надмолекулярных образований в системе ТАЦ — УК в зависимости от температуры ацетилирования.

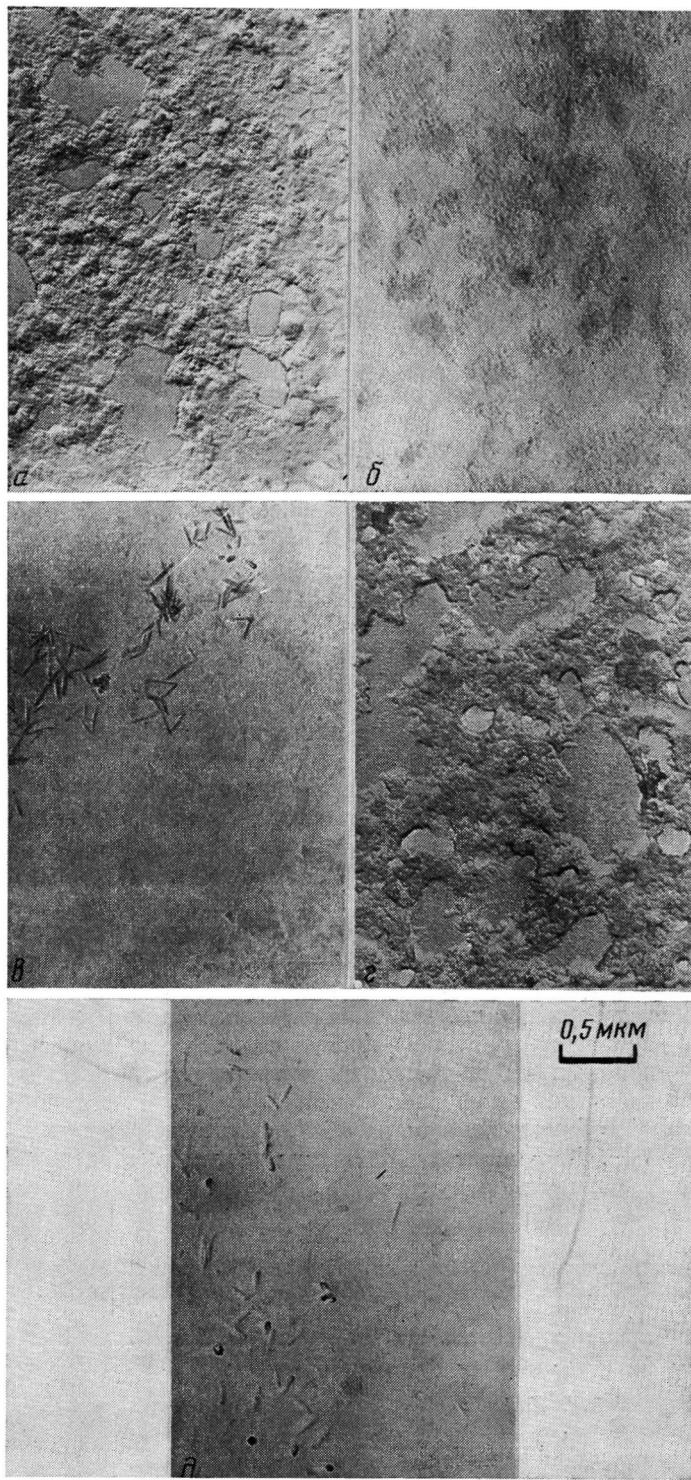


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии раствора при 90° (а), 60° (б), 50° (в), 30° (г) и 60° (д) температура ацетилирования.

Тип кристаллической структуры, образующейся в процессе ацетилирования при разных температурах, можно оценить при рассмотрении дифрактограмм ТАЦ. На рис. 3, а представлены дифрактограммы модификаций ТАЦ-I и ТАЦ-II, полученные в работе [12], различающиеся значениями угла  $2\theta$  и межплоскостными расстояниями  $d$ .

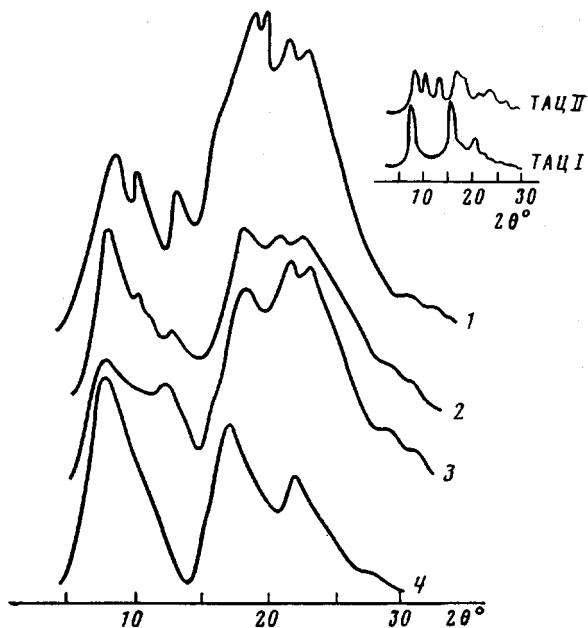


Рис. 3. Рентгенограммы образцов ТАЦ, полученных в лабораторных условиях при температурах ацетилирования 90° (1), 60° (2) и 50° (3) и в промышленных условиях (4).

На рис. 3, б представлены результаты рентгенографических исследований порошков ТАЦ, полученного при разных температурах ацетилирования, а также промышленного образца. Изменение температуры системы в ходе процесса ацетилирования целлюлозы представлено ранее (рис. 1).

Как видно из рис. 3, б, при 90° процесса ацетилирования в полимере присутствует модификация ТАЦ-II. Дифрактограммы образцов ТАЦ, полученных при температурах ацетилирования 50 и 60°, отличаются от дифрактограммы образца ТАЦ, полученного при 90°.

Таким образом, показано, что при ацетилировании по гомогенному способу при 90° в растворе ТАЦ – УК образуется глобуллярная надмолекулярная структура; при более низких температурах (50 и 60°) в растворе появляются кристаллические надмолекулярные образования. Дифрактограмма образца ТАЦ, полученного при 90°, соответствует кристаллической структуре ТАЦ-II. Дифрактограмма промышленного образца ТАЦ соответствует кристаллической структуре ТАЦ-I.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Целлюлоза и ее производные/Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974. 495 с.
- Kido I., Suzuki K. J. Soc. Textile Cellulose Industry, 1959, № 15, p. 447.
- Шахаронов М. И., Касымходжаев П. С., Левин В. В., Мунина М. И. В кн.: Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1973, с. 11.
- Рысина И. И., Вакуленко Н. А., Хомутов Л. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 972.
- Watanabe S., Takai M., Hayashi J. J. Polymer Sci. C, 1968, v. 23, p. 825.
- Stipanovic J., Sarko A. Polymer, 1978, v. 19, № 1, p. 3.
- Гойхман А. Ш., Соломко В. П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наук. думка, 1982. 192 с.
- Sarko A. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1978, v. 61, № 2, p. 59.
- Roche E., Chanzy H., Boudeau U. M. Macromolecules, 1978, v. 11, № 1, p. 86.
- Blackwell J., Kolpak F. G., Gardner K. H. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind., 1978, v. 61, № 1, p. 71.
- Стефанов С. Б. Биофизика, 1962, т. 7, № 6, с. 725.
- Venkataraman A., Subramanian D. R., Soosamma P. C. Text. Res. J., 1982, v. 52, № 8, p. 506.

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

Поступила в редакцию  
10.VII.1984

**STUDY OF STRUCTURIZATION DURING ACETYLATION OF CELLULOSE  
BY ELECTRONIC MICROSCOPY AND X-RAY ANALYSIS METHODS**

**Ryskina I. I., Fedorova I. Yu.**

**S u m m a r y**

The structural features of CTA for various temperature regimes of cellulose acetylation following the homogeneous high-temperature method have been studied. The globular supermolecular structures are observed by electronic microscopy at high acetylation temperature ( $90^\circ$ ) in the CTA – acetic acid system. The decrease of temperature is accompanied by formation of more ordered crystalline structures. X-ray patterns of CTA samples obtained at high acetylation temperature correspond to the crystalline structure II, while the commercial samples (lower temperature of acetylation) have the structure I.