

**МОНО- И МУЛЬТИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЛОИ ИЗ
СМЕШАННЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

А.К.Хрипунов¹, Ю.Г.Баклагина¹, В.М.Денисов¹, А.Я.Волков¹,
В.К.Лаврентьев¹, Н.В.Цветков¹, А.В.Сидорович¹, Н.Д.Степина²,
В.В.Клечковская², Л.Г.Янусова², А.Л.Толстихина², В.В.Беляев²,
Л.А.Фейгин²².

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской
Академии наук, Большой пр. 31, 199004, С.-Петербург, Россия

²Институт кристаллографии Российской Академии наук,
Ленинский пр. 59, 117333, Москва, Россия

Известно, что смешанные эфиры целлюлозы, в частности смешанные сложные эфиры, могут обладать улучшенным комплексом свойств по сравнению с индивидуальными производными целлюлозы. Замещая гидроксиды целлюлозы помимо уксусной еще и на остатки другой кислоты, можно, не снижая положительных характеристик ацетилцеллюлозы, придать ей большую термоокислительную устойчивость, способность сцинтиллировать под действием мягкого бета-излучения или, например, расширить число приемлемых растворителей ароматических производных целлюлозы, вводя незначительное количество остатков уксусной кислоты.

Для синтеза сложных эфиров целлюлозы используют хлорангидриды или ангидриды карбоновых кислот [1]. Однако было показано, что применение смешанных ангидридов, в частности с использованием ангидрида трифторуксусной кислоты (АТФУК), имеет ряд преимуществ перед общепринятыми способами [2,3,4]. Представляя изменение молекулярных параметров целлюлозы в трифторуксусной кислоте (ТФУК) [5] и осуществляя синтез смешанных сложных эфиров целлюлозы через АТФУК в среде ТФУК [6], используя при этом для синтеза непосредственно необходимые карбоновые кислоты, можно унифицировать получение производных целлюлозы разнообразного химического строения с необходимыми молекулярными параметрами: степенью замещения (СЗ), молекулярной массой (ММ), молекулярно-массовым распре-

делением (ММР), для более систематического изучения этого класса полимеров при получении пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [7].

С использованием АТФУК могут быть получены высокозамещенные индивидуальные и смешанные сложные эфиры целлюлозы алифатических кислот и кислот, содержащих ароматические группировки, в широком диапазоне ММ и ММР [2,6,8].

Нами получены смешанные сложные эфиры целлюлозы, содержащие кроме уксусной кислоты остатки кислот, придающие производному целлюлозы амфифильные свойства, что позволяет успешно формировать моно- и мультислой, например, из ацетомиристината целлюлозы [9] и изомерных ацетовалератов целлюлозы (АВЦ).

Методами рентгеновского рассеяния, электронной дифракции и атомно-силовой микроскопии изучены структурные характеристики макрообразцов и мультимолекулярных пленок ацетомиристината целлюлозы (АМЦ) меняющегося состава по СЗ (G3 300 гидроксильных целлюлозы на остатки кислот миристиновая/уксусная: 290/10, 250/50, ... 50/250, 10/290), изомерных ацетовалератов целлюлозы: ацетон-валерата (АнВЦ), ацето-изовалерата (АиВЦ), и ацетопивалината целлюлозы (АПЦ). Изучено влияние на рентгеновскую дифракционную картину микрообразцов длины и количества кислотных остатков в ряду АМЦ, а также влияние изомерии остатков валериановой кислоты. Наличие четкого рефлекса в области малых углов: 2–3° для АМЦ и 5–7° для АнВЦ, кроме аморфного гало в области 20°, свидетельствует о мезоморфном характере упаковки псевдоцилиндрических спиральных молекул с нерегулярными поворотами отдельных звеньев и повышенной жесткостью. малоугловой рефлекс АМЦ(290/10) позволил оценить среднее расстояние между цепями $L = 4.76$ нм. Это коррелирует с данными, полученными при исследовании ЛБ пленки АМЦ (290/10) из 40 монослоев. Показано, что в зависимости от условий формирования монослоя на дифракционной картине наблюдаются две системы брегговских пиков, соответствующих двум периодам вдоль нормали к подложке: 4 и 5 нм. Предложена гипотетическая модель упаковки молекул АМЦ в пленках ЛБ Y-типа, предполагающая наличие двухдоменной структуры, в которой плотноупакованные остатки миристиновой кислоты, располагаясь по одну сторону от глюкозидных колец, ориентируются нормально или под некоторым углом к остову целлюлозной цепи.

Положение и полуширина малоуглового рефлекса для макрообразцов АВЦ указывают на гексагональную упаковку цепей и зависят от конформационного строения ацильного остатка: $L = 1,32$ нм для АиВЦ и $L = 1,2 - 1,5$ нм для АПЦ.

Структурные характеристики надмолекулярной упорядоченности в ЛБ пленках АВЦ также зависят от строения ацильного остатка и значительно отличаются от данных для АМЦ. Наличие максимумов Киссинга на малоугловой кривой рентгеновского рассеяния, полученной от ЛБ пленок АиВЦ (40 монослоев), указывает на образование однородной, с ровной поверхностью ЛБ структуры. На рентгеновской картине ЛБ пленки АнВЦ (40 монослоев) максимумы Киссинга отсутствуют, однако наличие бреговского рефлекса, соответствующего малоугловому рефлексу макрообразца АнВЦ, указывает на образование в ЛБ пленке бислойной структуры Y-типа.

Анализ результатов электронной дифракции и атомно-силовой микроскопии этих образцов показал, что в ЛБ пленке формируется поликристаллическая структура с размерами 120-200 нм. Наблюдается преимущественная ориентация макроцепей в направлении погружения подложки, как и в случае изопентилцеллюлозы [10].

Работа поддерживается международной программой OMMEC.

Литература.

1. E.Ott et al., Cellulose and cell. derivatives, 2,815,1954.
2. E.J.Bourne et al., J.Chem.Soc., 2976, 1949.
3. J.M.Tedder, Chem.Rew., 55,5,587,1955
4. C.Hamalainen et al., Text.Res.J.,27,168,1957.
5. С.И.Кленин и др.,Химия древесины, 6,8,1986.
6. А.К.Хрипунов и др.,ЖПХ, XLIII, 11,2581,1970.
7. В.В.Арсланов, Успехи химии, 63,1,3,1994.
8. В.М.Цветков и др., Высокомолек.соед., A35,10,1632,1993.
9. L.Yanusova et al.,Mat.Sci.and Engineering, C2,225,1995.
10. M.Schaub et al., Macromol., 28, 1221, 1995.