

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XII

1970

№ 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64.:678.544:539.217.5

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ЭФИРНЫХ ГРУПП НА КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Т. В. Шакина, И. А. Захаров, А. К. Хрипунов,
О. П. Козьмина

В настоящее время целлюлозные материалы находят широкое применение в технике в качестве селективных мембран, антикоррозионных лаковых покрытий, упаковочных материалов и т. д.; поэтому исследование проницаемости целлюлозы и ее эфиров, величина которой к тому же влияет на режим таких технологических процессов, как сушка и пластификация полимерных материалов, представляет большой технический интерес.

На основании исследования тушения люминесценции полимеров [1] был разработан кинетический метод определения кислородопроницаемости полимеров [2].

Таблица I

Кислородопроницаемость простых эфиров целлюлозы

Эфиры целлюлозы	γ	$T_c, ^\circ C$	ρ	Влагопоглощение, %	P
Метилцеллюлоза	176	—	—	—	$4 \cdot 10^{-8}$
Этилцеллюлоза	250	120	1,14	2,7	$2 \cdot 10^{-7}$
Трифенилметилцеллюлоза	100	180	—	2,5	$1,2 \cdot 10^{-8}$
Цианэтилцеллюлоза	200	190	—	3,5	$1,3 \cdot 10^{-8}$
Бензилцеллюлоза	200	120	1,2	0,5	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Аллилцеллюлоза	200	160	—	9,3	$3 \cdot 10^{-9}$
Аллилцеллюлоза после УФ-облучения	—	—	—	0,8	$3 \cdot 10^{-10}$
Диглицидный эфир (спицкий)	25	—	—	64	$2,8 \cdot 10^{-10}$
Исходная хлопковая целлюлоза	—	—	1,54	102	$1 \cdot 10^{-11}$

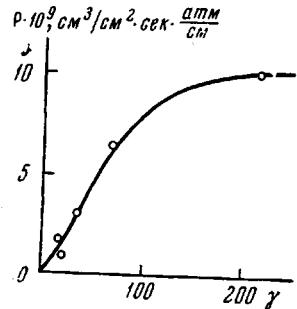
Примечание. γ — степень замещения, выраженная числом эфирных групп на 100 глюкозных остатков; ρ — плотность, g/cm^3 ; T_c — температура стеклования; P — кислородопроницаемость полимера, $cm^3 \cdot sek^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot atm^{-1}$.

Этим методом была определена кислородопроницаемость серии целлюлозных и эфироцеллюлозных образцов. Результаты определения проницаемости представлены в табл. 1 и 2. Помимо технического интереса, исследование проницаемости позволяет судить о тонкой структуре полимерных материалов и характере теплового движения макромолекул [3], которым определяется скорость переноса кислорода. Понижение подвижности цепей и повышение плотности их упаковки вызывает одновременное умень-

шение растворимости и скорости диффузии газа в полимере, причем из-за кинетической природы процесса скорость диффузии связана со структурой полимера более сложной зависимостью, чем сорбция [3, 4].

Казалось бы растворимость кислорода в полимерах можно оценить по растворимости его в органических растворителях [3], тогда растворимость неполярного кислорода должна повышаться с уменьшением полярности функциональных групп при этерификации целлюлозы, как это имеет место в ряду спирт — ацетон — эфир. При этом необходимо учитывать изменение локальной вязкости полимеров, так как известно, что равновесная концентрация кислорода зависит от вязкости среды и резко падает в ряду этианол — этиленгликоль — глицерин [5], по мере возрастания межмолекулярных когезионных сил. Таким образом, без исследования сорбции кислорода сказать что-либо определенное о растворимости последнего в эфирах целлюлозы нельзя. Отсутствуют в литературе данные и по скорости диффузии газов, в частности кислорода, в целлюлозных материалах. Раздельное рассмотрение влияния строения макромолекулы целлюлозы на сорбцию и диффузию кислорода невозможно без дополнительного определения хотя бы одного из коэффициентов, а изменение скорости переноса кислорода при этерификации целлюлозы отражает лишь суммарное изменение этих коэффициентов.

Рейтлингером [3] было показано, что с повышением содержания ацетильных групп в ацетате целлюлозы проницаемость возрастает. Анало-



Влияние степени замещения (γ) на величину кислородопроницаемости стеарат-целлюлозы

Таблица 2

Кислородопроницаемость сложных эфиров целлюлозы

Эфиры целлюлозы	γ	T, °C	ρ	Влагопоглощение, %	P
Алифатические кислоты					
Ацетат	298	180	1,41	3,0	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Ацетат	290	177	1,40	3,0	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Ацетат (вторичный)	240	196	1,33	18,4	$8 \cdot 10^{-9}$
Пропионат	250	165	1,30	1,5	$2 \cdot 10^{-7}$
Стеарат	25	—	1,31	0,3	$1,5 \cdot 10^{-9}$
Ароматические кислоты					
Бензоат	200	155	1,22	—	$5 \cdot 10^{-8}$
Жирноароматические кислоты					
Монофенилацетат	200	141	1,67	2,5	$1,8 \cdot 10^{-8}$
Дифенилацетат	150	160	1,43	2,5	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Трифенилацетат	25	—	—	102	$1,0 \cdot 10^{-11}$
Трифенилпропионат	100	71	1,25	0,5	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Нитратцеллюлоза	200	—	1,80	0,5	$5,0 \cdot 10^{-9}$

тичные результаты были получены нами для стеаратцеллюлозы (рисунок).

Намечающееся насыщение на кривой говорит о том, что этот эффект может наблюдаться только до определенного предела, зависящего от природы эфирной группировки.

Известно [3], что увеличение размеров кислотного остатка в сложных эфирах целлюлозы сопровождается повышением проницаемости. Сравнение проницаемости жирноароматических кислот подтверждает это заклю-

чение, так как проницаемость порядка 10^{-8} достигается у эфиров с более объемными заместителями при меньшем γ . Возрастание коэффициентов P в ряду нитрат-, ацетат-, бензоат-, пропионатцеллюлоза, очевидно, объясняется уменьшением полярности кислотного остатка. Напротив, при замене эфирного радикала на более полярный кислородопроницаемость значительно понижается. Так, например, значение P цианэтиленцеллюлозы в 15 раз меньше, чем для этилцеллюлозы.

Большое значение имеет также форма алкильного радикала. Вытянутые остатки стеариновой кислоты, располагаясь вдоль целлюлозной цепи, ведут себя как своеобразный пластифицирующий агент и уже при $\gamma = 25$ значительно повышают проницаемость целлюлозы (эффект сравним с пластификацией гидратцеллюлозной пленки водянымиарами), в то же время введение достаточно объемных, но более компактных радикалов трифенилуксусной кислоты при такой же степени замещения никак не оказывается на скорости переноса кислорода в целлюлозе.

Известно также, что спшивание полимеров приводит к уменьшению их газопроницаемости. Образование поперечных мостичных связей между цепями аллилцеллюлозы при ультрафиолетовом облучении полимера делает его нерастворимым [6] и снижает кислородопроницаемость (табл. 1). Интересно отметить, что более длинные «мостики» диглицидного эфира оказывают противоположное действие.

Выводы

Проницаемость эфиров целлюлозы возрастает с увеличением степени замещения до определенного предела, зависящего от химической природы, объема и формы эфирного радикала.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
7 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Захаров, Диссертация, 1964; И. А. Захаров, В. Б. Александровский, Ж. прикл. спектроскопии, 1, 348, 1964; Ж. физ. химии, 40, 985, 1966; Т. В. Шакина, И. А. Захаров, В. Б. Александровский, Ж. прикл. химии, 41, 2812, 1968; Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технология, 1969, № 5, 683.
2. И. А. Захаров, В. Б. Александровский, Научно-техническая конференция Ленинградского технологического института им. Ленсовета, Исследования в области химии твердых веществ, 1969; И. А. Захаров, Т. В. Шакина, В. Б. Александровский, Высокомолек. соед., Б11, 831, 1969.
3. С. А. Рейтлингер, Успехи химии и технологии полимеров, сб. 3, Госхимиздат, 1960, стр. 184; Ж. прикл. химии, 12, 886, 1939; Ж. теорет. физики, 26, 2553, 1956; Успехи химии, 20, 213, 1951; Ж. органич. химии, 14, 420, 1944; Докл. АН СССР, 120, 343, 1958; Коллоидн. ж., 17, 387, 1955; 18, 707, 1956; 19, 624, 1957.
4. К. Роджерс. Растворимость и диффузия, сб. «Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений», изд-во «Мир», 1968, стр. 229.
5. P. Shläpfer, T. Audukowski, A. Bückowieski, Schweiz. Arch. angew. Wiss und Techn., 15, 299, 1949.
6. С. Н. Данилов, О. П. Козьмина, Ж. органич. химии, 18, 1825, 1948.

УДК 541.64:678.743:539.2

МОРФОЛОГИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА В МАССЕ

Д. Н. Борт, И. Н. Вишневская, В. А. Каргин

В ряде предыдущих работ разбирался вопрос о характере надмолекулярных образований, возникающих непосредственно при гетерогенной свободно-радикальной полимеризации винилхлорида в массе [1—3]. Было показано, что полимер выделяется из мономера в виде глобуллярных