

УДК 547.458.81:66.063.72.536.58

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ЖИДКИХ СРЕД  
НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Э. Л. Аким, Н. И. Наймарк, Б. В. Васильев,  
Б. А. Фоменко, Э. В. Игнатьева, Н. Н. Жегалова

Изучению различных аспектов взаимодействия целлюлозных материалов с жидкими средами посвящено большое количество работ. Однако имеется один очень мало изученный, но на наш взгляд, важный аспект проблемы взаимодействия целлюлозы с пластифицирующими жидкими средами — влияние среды на температурные границы физических состояний целлюлозы. Изучение этого вопроса может дополнить сведения о механизме прохождения химических реакций в набухшей целлюлозе и активирования ее пластифицирующими жидкостями. В самом деле, реакционная способность полимера в высокоэластическом состоянии должна быть существенно выше, чем в стеклообразном. Причина тому — возникновение сегментальной подвижности в аморфных областях и значительное увеличение свободного объема. Перевод полимера в высокоэластическое состояние с последующим быстрым стеклованием (путем, например, вытеснения пластифицирующей жидкости другой, не взаимодействующей с целлюлозой) должен приводить к существенной перестройке структуры, разрыхлению ее, что, по-видимому, также является одним из вариантов механизма активирования. Чем глубже проникает пластифицирующая среда в структуру полимера, тем более эффективной будет такая обработка.

Изучение перехода целлюлозы в высокоэластическое состояние в жидкостях средах может дать дополнительную информацию о механизме крашения целлюлозных материалов аналогично тому, как это было показано для случая крашения триацетатного волокна [1].

Кроме того, изучение термомеханических кривых (ТМК) полимерных материалов дает ценные сведения о том, как отражаются различия в условиях переработки полимера и его структуре на механических свойствах в широком диапазоне температур. Подобные исследования целлюлозных материалов были затруднены в связи с тем, что при высоких температурах (выше температуры стеклования  $T_c$ ) на механическое поведение может накладывать отпечаток термодеструкция. Поэтому выяснение возможностей термомеханического исследования целлюлозных препаратов в средах при существенном понижении  $T_c$  представляется нам также весьма интересным. Наконец, температурные границы различных физических состояний целлюлозы в пластифицирующих средах полезно знать при выборе режима термопластификационной вытяжки волокон и пленок.

В работе [2] было показано, что, пластифицируя целлюлозу триэтилфениламмонийоксидом, можно понизить ее  $T_c$  весьма сильно (почти до комнатной температуры). Там же, путем экстраполяции  $T_c$  пластифицированных препаратов целлюлозы на нулевую концентрацию пластификатора была определена  $T_c$  целлюлозы (около 220°). Авторы работы [3],

определяя модуль упругости и коэффициент эластичности вискозного волокна в воде в функции температуры, установили, что  $T_c$  регенерированной целлюлозы в воде ниже комнатной температуры. В работе [4] путем определения температурной зависимости скорости деформирования было показано, что  $T_c$  гидратцеллюлозы в среде уксусной кислоты — около  $70^\circ$ .

Цель данной работы — изучение посредством анализа ТМК целлюлозных препаратов влияния пластифицирующих сред на положение температурной границы стеклообразного и высокоэластического состояния ( $T_c$ ), а также выяснение влияния различий в происхождении и условиях переработки целлюлозных препаратов на особенности их ТМК в пластифицирующих средах. Был изучен также рентгенографически характер взаимодействия сред с микрообластями целлюлозы различной степени порядка.

#### Исследованные материалы и методика эксперимента

Основными продуктами исследования служили нативный хлопок и вискозная нить (шелк). Кроме них в работе использовали вискозный кроль и не пластифицированную целлюлозную пленку.

В качестве пластифицирующих сред применяли дистиллированную воду, этиленгликоль, глицерин, метanol, этанол, уксусную кислоту, уксусный ангидрид, диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид, моно-, ди- и триэтаноламин, этилендиамин, бутиламин и диэтиламин.

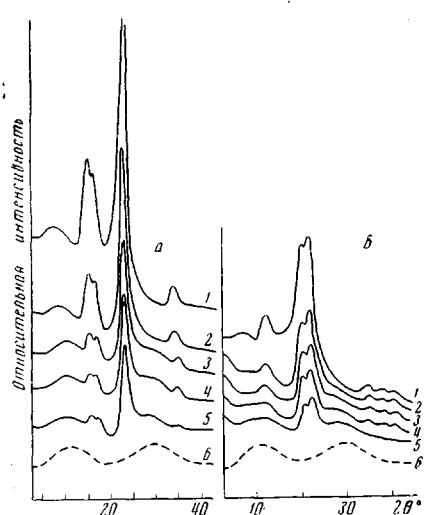


Рис. 1. Дирактограммы образцов целлюлозы I (а) и II (б), смачиваемых водой:

1 — сухая целлюлоза; 2—5 — 20, 40, 60, 100% воды по отношению к весу целлюлозы соответственно; 6 — дифрактограмма воды

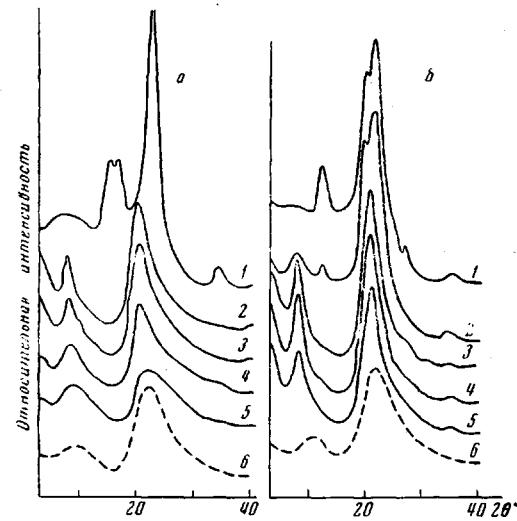


Рис. 2. Дирактограммы образцов целлюлозы I (а) и II (б), смачиваемых этилендиамином:

1 — сухая целлюлоза; 2—5 — 20, 40, 60, 100% этилендиамина по отношению к весу целлюлозы соответственно; 6 — дифрактограмма этилендиамина

ТМК в жидкостях средах снимали в режиме постоянной растягивающей нагрузки при скорости нагрева 2 град/мин (описание установки см. в [5]). Текстильные материалы испытывали в виде пучка параллельных волокон весом 0,4 мг/мм, пленку — в виде полоски шириной 5 мм. Зажимная длина образцов — 10 мм. Деформацию образцов при нагревании измеряли катетометром с точностью  $\pm 5 \mu\text{м}$ . Перед включением нагревателя образцы выдерживали в среде при комнатной температуре 30 мин. Контрольные опыты показали, что во всех исследованных средах более длительное выдерживание образцов (до 72 час.) уже не изменяет формы полученной ТМК.

Дифрактограммы снимали на установке УРС-50ИМ с использованием фильтрованного никелем Си $K_\alpha$ -излучения с применением счетчика Гейгера в качестве детектора. Образец готовили следующим образом: навеску целлюлозы 100 мг прессовали с помощью гидравлического пресса при давлении 120 ат в таблетку диаметром 10 мм и высотой 2 мм. Пластифицирующая среда подавалась из капельницы на об-

разец, помещенный в кювету, порциями по окончании записи каждой дифрактограммы. Режим съемки: напряжение на аноде 35 кв, ток 10 ма; скорость записи — 4 град/мин.

### Результаты и их обсуждение

Характер взаимодействия почти всех исследованных сред с целлюлозой I (нативная целлюлоза) и целлюлозой II (регенерированная целлюлоза) одинаков. Жидкость проникает в относительно плохо упорядоченные микрообласти, не затрагивая областей, обладающих высоким трехмерным порядком.

На рис. 1, а отчетливо видно, что в процессе набухания возрастает уровень фона рассеяния от набухающих неупорядоченных областей, в то же время, до самых глубоких степеней набухания сохраняется положение и относительная высота пиков, характеризующих высокоупорядоченный материал. Совершенно аналогичная картина в случае целлюлозы II (рис. 1, б).

Характер воздействия на целлюлозу метанола, этиленгликоля, глицерина, диметил-

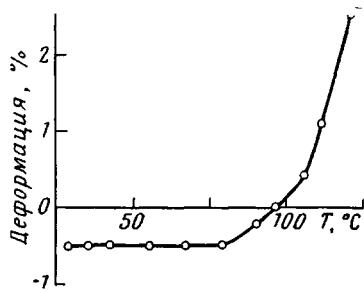


Рис. 3

Рис. 3. ТМК вискозной нити в среде уксусной кислоты,  $\sigma = 500 \text{ Г/мм}^2$

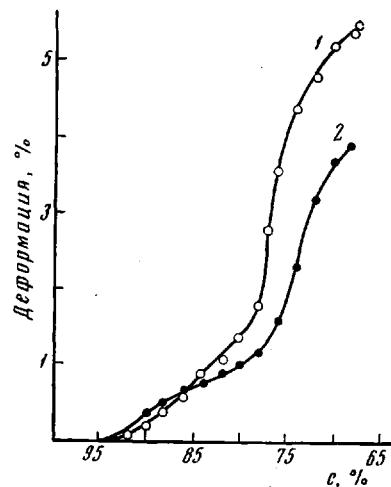


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость деформации вискозной нити под растягивающей нагрузкой от концентрации водного раствора уксусной кислоты,  $\sigma = 500 \text{ Г/мм}^2$  (1) и  $200 \text{ Г/мм}^2$  (2)

сульфоксида, диметилацетамида, моноэтаноламина и бутиламина, также изученный рентгенографически, качественно такой же, как и для воды. Разница лишь в том, что для достижения одинакового эффекта на рентгенограмме в целлюлозный препарат приходится вводить различные количества жидкости.

Диэтиламин практически не смачивает целлюлозу — рентгенограмма при попытках вызвать набухание не претерпевает изменений. Этилендиамин проникает не только в слабо упорядоченные области, но и в области, характеризуемые высоким порядком как целлюлозы I, так и целлюлозы II (рис. 2).

Подтверждаются данные работы [6] о том, что этилендиамин образует с целлюлозой I и II комплекс, имеющий хорошо выраженную рентгенографическую характеристику.

На основании рентгенографических данных можно было ожидать активного воздействия сред, вызывающих набухание, на  $T_c$  соответствующих образцов целлюлозы. Это было подтверждено экспериментально, путем снятия и соответствующей обработки ТМК целлюлозных препаратов в пластифицирующих средах. Полученные результаты сведены в таблице.

Рассмотрим подробнее некоторые из полученных ТМК.

ТМК вискозного волокна, снятые в среде уксусной кислоты, демон-

стрируют переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние при температуре около  $90^\circ$  (рис. 3). Препараты хлопка, погруженные в уксусную кислоту, уже при комнатной температуре растягиваются на 1—2% — переход происходит при температуре ниже комнатной. В уксусном ангидриде вплоть до его температуры кипения (около  $140^\circ$ ) перехода у хлопка и вискозной нити не наблюдается. В среде дистиллированной воды вискозное волокно и хлопок уже при комнатной температуре обна-

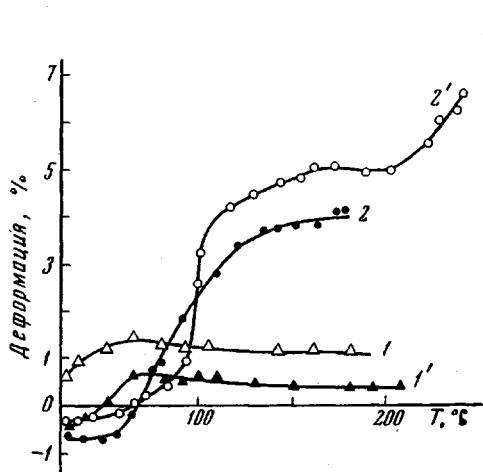


Рис. 5

Рис. 5. ТМК хлопка (1, 1') и вискозной нити (2, 2') в среде этиленгликоля (1, 2) и глицерина (1', 2');  $\sigma = 500 \text{ Г/мм}^2$

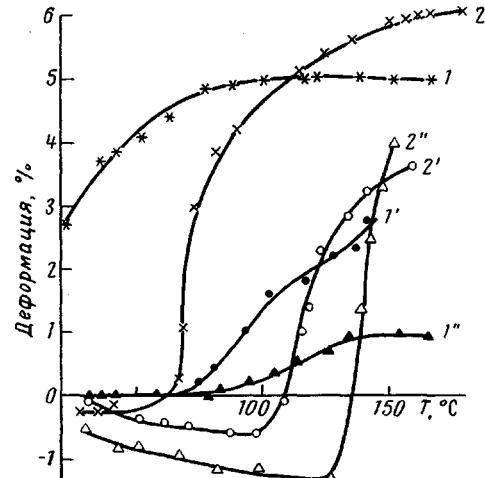


Рис. 6

Рис. 6. ТМК хлопка (1, 1', 1'') и вискозной нити (2, 2', 2'') в диметилсульфоксиде (1, 2), диметилформамиде (1', 2') и диметилацетамиде (1'', 2'');  $\sigma = 500 \text{ Г/мм}^2$

руживают при набухании значительные деформации, что объясняется осуществлением перехода при температуре ниже комнатной (см. также [3]).

Нами был проделан специальный опыт с целью проверки и подтверждения этого объяснения. Была снята зависимость деформации вискозного волокна под постоянной растягивающей нагрузкой при комнатной температуре от концентрации водного раствора уксусной кислоты (рис. 4). В результате разведения кислоты водой при довольно умеренном содержании воды (концентрация уксусной кислоты  $\sim 80\%$ ) происходит переход материала из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

#### $T_c$ целлюлозных препаратов в различных средах

Пластифицирующая среда	$T_c, ^\circ\text{C}$		Пластифицирующая среда	$T_c, ^\circ\text{C}$	
	вискоза	хлопок		вискоза	хлопок
Воздух [2,7]	220—230	220—230	Диметилформамид	100	60
Вода	< 20	< 20	Диметилацетамид	125	90
Этиленгликоль	60	< 20	Бутиламин	60	< 20
Глицерин	90	40	Моноэтаноламин	40	< 20
Метанол	20	< 20	Дизетаноламин	120	100
Этанол	> 80	> 80	Триэтаноламин	140	—
Бутанол	> 113	> 113	Дизтиламин	> 55	
Уксусная кислота	90	< 20	Этилендиамин	< 20	> 120
Диметилсульфоксид	60	< 20	Уксусный ангидрид	> 140	> 140

При анализе кривых рис. 5 нужно отметить следующие закономерности. Во-первых, обе среды переводят названные продукты в высокоэластическое состояние при температуре ниже 100°. Во-вторых, хлопок переходит в высокоэластическое состояние при температуре более низкой, чем вискозное волокно (как и в среде уксусной кислоты). В-третьих, деформация хлопка в области перехода (при одинаковом растягивающем напряжении) существенно меньше, чем у вискозного волокна. Наконец, у обоих материалов в среде глицерина переход наблюдается при температуре более высокой, чем в среде этиленгликоля. Если добавить к этому, что оба материала в воде переходят в высокоэластическое состояние при температуре ниже комнатной, можно прийти к выводу, что гидроксилсодержащие жидкости существенно пони-

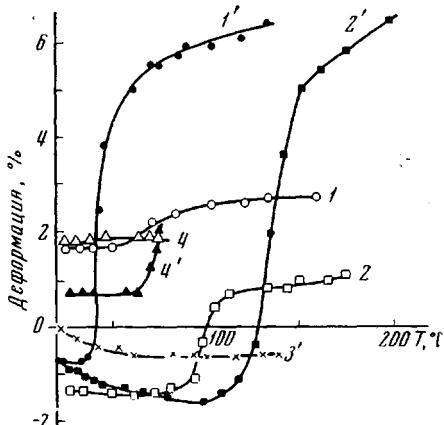


Рис. 7

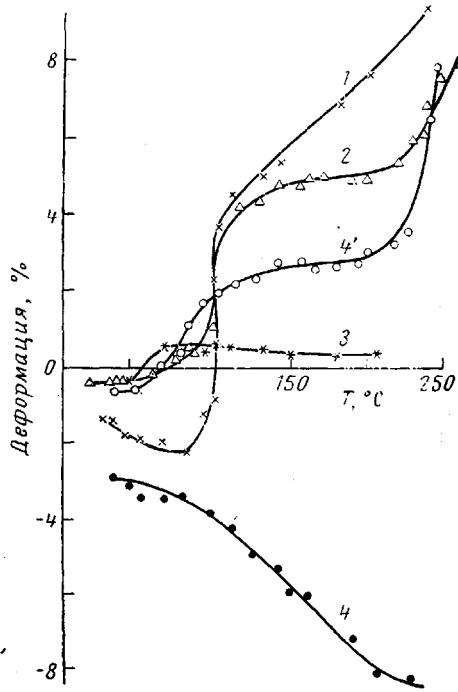


Рис. 8

Рис. 7. ТМК хлопка (1, 2, 4) и вискозной нити (1'-4') в моноэтаноламине (1, 1'), диэтаноламине (2, 2'), триэтаноламине (3') и бутиламине (4, 4'),  $\sigma = 500 \text{ Г/мм}^2$

Рис. 8. ТМК целлюлозной пленки (1), вискозной нити (2), хлопка (3) и корда (4, 4') в глицерине.  $\sigma = 300$  (1), 500 (2-4) и  $2000 \text{ Г/мм}^2$  (4')

жают  $T_c$  целлюлозы, причем изменение  $T_c$  коррелирует с размерами молекулы среды. Этот вывод подтверждается также тем фактом, что в среде метанола хлопок переходит в высокоэластическое состояние при температуре ниже комнатной, а вискозная нить — при температуре около 20°. Однако этанол и бутанол пластифицируют целлюлозные препараты слабо; вплоть до температуры кипения этих спиртов перехода в них не наблюдается. Как следует из рис. 6, диметилсульфоксид, диметилформамид и диметилацетамид тоже весьма активны, причем хлопок и в них размягчается при более низких температурах. Что касается зависимости  $T_c$  от химического состава среды в этом ряду, то трудно сказать, играет ли главную роль увеличение размеров молекулы или экранирующее влияние групп  $-\text{H}$  и  $-\text{CH}_3$  на акцепторные свойства кислорода в его взаимодействии с гидроксильными группами целлюлозы.

Далее изучали влияние сред, в молекулы которых входят гидроксили и аминогруппы. В ряду моно-, ди- и триэтаноламин с увеличением числа входящих в молекулу спиртовых радикалов активность падает (рис. 7). По-видимому, возрастание размеров молекулы и экранирование полярной аминогруппы не компенсируется увеличением количества гидроксильных групп.

Для того, чтобы сравнить относительную активность гидроксильной и аминогруппы, было исследовано положение  $T_c$  вискозной нити и хлопка в этилендиамине, бутиламине, бутаноле,monoэтаноламине и этиленгликоле.

Из таблицы следует, что аминогруппа активнее понижает  $T_c$ , нежели гидроксильная группа. В самом деле, у вискозной нити в этилендиамине  $T_c$  ниже, чем в monoэтаноламине, а в последнем ниже, чем в этиленгликоле. Одна аминогруппа в бутиламине обеспечивает такое же понижение  $T_c$  вискозной нити, как две гидроксильные группы в этиленгликоле. Бутанол, содержащий гидроксильную группу, значительно менее эффективно влияет на  $T_c$ , чем бутиламин, содержащий аминогруппу. Нужно заметить, что переход в хлопке в среде этилендиамина нами не был обнаружен. Объяснение причины этого факта требует дальнейших исследований, но они, несомненно, кроются в конкретных особенностях морфологической структуры хлопка.

К сожалению, не удалось установить, вносит ли вклад в активность диэтаноламина аминогруппа, или эта активность полностью обусловлена гидроксильными группами. Дело в том, что диэтиламин, использованный нами в качестве безгидроксильного аналога диэтаноламина, кипит при температуре около  $60^\circ$ . Во всяком случае, ниже этой температуры переход в среде диэтиламина обнаружен не был.

Обобщая результаты, можно заключить, что низкомолекулярные вещества, содержащие гидроксильные, карбоксильные аминогруппы или карбонильный кислород, резко понижают межмолекулярное взаимодействие в слабо упорядоченных областях целлюлозы, следствием чего является значительное понижение ее  $T_c$  (на  $100^\circ$  и более). Наиболее активной является аминогруппа; даже в сочетании с бутильным радикалом, она эффективно понижает  $T_c$ .

На основании того, что деформируемость в области размягчения у вискозных волокон много больше, чем у хлопка, а температура размягчения последнего в одинаковых средах, как правило, ниже, чем вискозного волокна, можно считать, что неупорядоченная фаза, ответственная за переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние, у вискозного волокна значительно более развита, однако доступность ее для пластифицирующего агента, по-видимому, ниже чем у хлопка.

Различия в происхождении, способе переработки и структуре целлюлозных препаратов ярко отражаются на характере соответствующих ТМК (рис. 8). Как и следовало ожидать, максимальная деформируемость в области расстеклования имеет место у пленки. Слабо ориентированное вискозное волокно также деформируется значительно. Деформация хлопка много слабей по причинам, обсуждавшимся выше. При том же напряжении ( $500 \text{ Г/мм}^2$ ) корд в области размягчения демонстрирует интенсивную усадку, что является естественным следствием его высокой ориентации. Компенсировать эту усадку и получить «нормальную» ТМК можно только при сравнительно высоких напряжениях ( $2000 \text{ Г/мм}^2$ ).

### Выводы

1. В результате пластификации целлюлозных материалов низкомолекулярными жидкостями, в молекулы которых входят гидроксильные, карбоксильные, аминогруппы или карбонильный кислород, температура стеклования целлюлозы резко понижается (на  $100^\circ$  и более).

2. Различия в происхождении, способе переработки и структуре целлюлозных препаратов ярко отражаются на характере их ТМК, снятых в пластифицирующих средах.

Ленинградский институт  
текстильной и легкой промышленности  
им. С. М. Кирова  
Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
23 III 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Д. Толкачева, В. Ф. Андроsov, Э. Л. Аким, Изв. ВУЗов, Технология текстильной пром-ти, 1971, № 3, 97.
  2. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
  3. G. M. Vguant, A. T. Walter, Text. Res. J., 29, 211, 1959.
  4. Э. Л. Аким, Г. И. Брагинский, В. П. Романенко, А. М. Стальевич, О. С. Хасиева, Труды Ленинградского института киноинженеров, 1970, вып. 14, стр. 11.
  5. Н. И. Наймарк, Л. П. Перепечкин, Б. А. Фоменко, В. А. Кочетова, Э. В. Игнатьева, Сб. Эфиры целлюлозы, 1969, стр. 322.
  6. L. Segal, L. Loeb, J. Polymer Sci., 42, 341, 1960; L. Segal, L. Greely, J. Polymer Sci., 50, 451, 1961.
  7. Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Высокомолек. соед., Б13, 45, 1971.
- 

### EFFECT OF THE PLASTICIZING LIQUID MEDIA ON THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF CELLULOSE MATERIALS

*E. L. Akim, N. I. Naimark, B. V. Vasilyev, B. A. Fomenko,  
E. V. Ignat'eva, N. N. Zhegalova*

#### Summary

The glass transition temperatures of cellulose materials in low-molecular liquids containing hydroxy, carboxy and amino groups and carbonyl oxygen have been determined by plotting thermomechanical curves. It has been established that these media all lower significantly the glass transition temperature of cellulose.

---