

ВЛИЯНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ

И. Ф. Кайминъ, М. Я. Иоелович

Вода является постоянным спутником целлюлозных материалов и оказывает значительное влияние на их свойства [1—4]. Однако влияние воды на температуры переходов целлюлозы исследовано мало. Более подробное изучение этого вопроса и составляет цель данной работы.

Исследования проводили методами линейной дилатометрии и термомеханики при статической нагрузке. Дилатометрические характеристики получали на приборе УПП [5]. На основе экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты линейного теплового расширения α . Термомеханические кривые получали способом пенетрации [6] при нагрузке $21,0 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Для создания низких температур использовали жидкий азот. Нагревание проводили в динамическом режиме со скоростью $2 \text{ град}/\text{мин}$. Чтобы предотвратить попадание влаги из воздуха, эксперименты проводили в атмосфере азота.

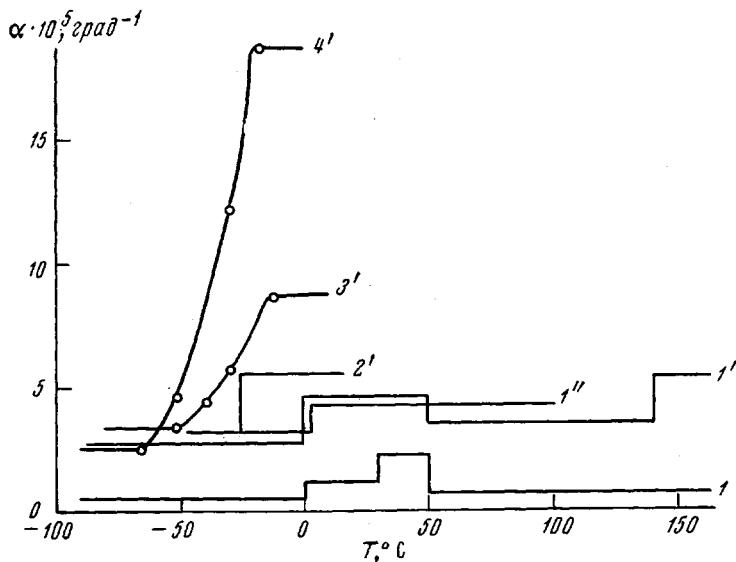


Рис. 1. Температурная зависимость α исходной сухой (1) и размоловой целлюлозы с влагосодержанием 0 ($1'$); 13,8 ($2'$); 20,8 ($3'$) и 30,4% ($4'$) и сухой целлобиозы ($1''$)

Для исследований использовали облагороженную сульфитную целлюлозу со степенью полимеризации 900, содержащую 98% α -целлюлозы, а также эту целлюлозу, подвернутую размолу в вибрационной шаровой мельнице в течение 40 часов. Для дилатометрических исследований образцы прессовали при комнатной температуре под давлением $100 \text{ кг}/\text{см}^2$. Размеры образцов размоловой целлюлозы составляли $40 \times 4 \times 1 \text{ мм}$. Из исходной листовой целлюлозы вырезали образцы таких же размеров. Для термомеханических измерений использовали образцы в виде таблеток. Сухие образцы для дилатометрических исследований получали высушиванием в камере УПП в атмосфере азота при 110° в течение 2 час., а для термомеханических исследований — в вакуумном сушильном шкафу при тех же условиях.

Насыщение образцов парами воды проводили при комнатной температуре в эксикаторах над растворами серной кислоты (относительная влажность воздуха 15, 34, 64 и 80%) и водой (относительная влажность 100%). Учитывая, что вода сорбируется в основном малоупорядоченными участками целлюлозы [7], было рассчитано ее содержание в этих участках, принимая по Германсу степень упорядоченности древесной целлюлозы равной 70% [8].

Рассмотрим результаты дилатометрических исследований высушенных исходной и размолотой сульфитных целлюлоз.

Видно, что у исходной целлюлозы скачкообразное изменение α происходит вблизи 0, 30 и 50°, что согласуется с работой [9], а для размолотой целлюлозы — вблизи 0, 50 и 140° (рис. 1, кривые 1 и 1').

Сравнение коэффициентов линейного теплового расширения целлюлоз показывает, что у исходной целлюлозы α меньше, чем у размолотой, что может быть объяснено большей упорядоченностью структурных элементов в исходной целлюлозе [10].

Остановимся подробнее на температурном переходе вблизи 0°. Он наблюдается как у исходной сульфитной, так и у размолотой целлюлоз. Пос-

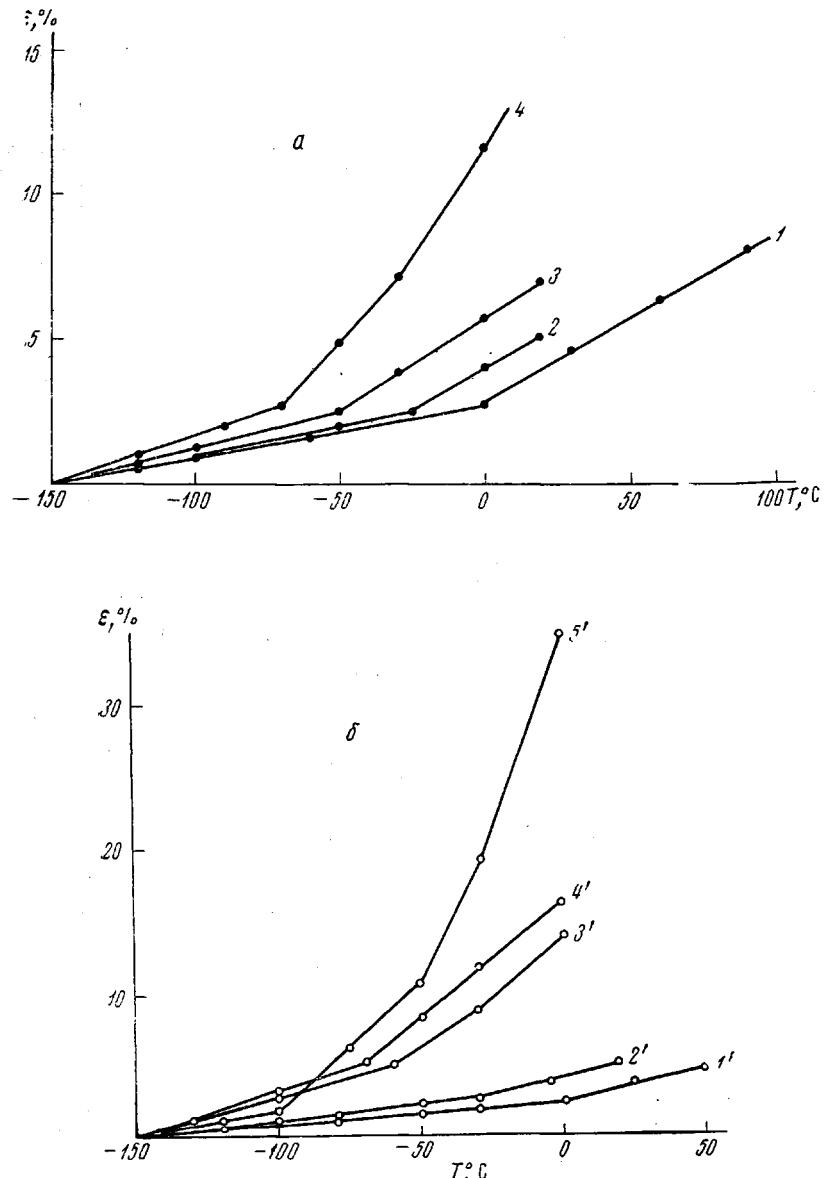


Рис. 2. Термомеханические кривые размолотой (а) и исходной целлюлозы (б) с влагосодержанием 0 (1, 1'); 13,8 (2); 20,8 (3); 30,4 (4); 11,0 (2'); 22,0 (3'); 28,0 (4') и 42,7% (5')

ле размола величина скачкообразного увеличения α вблизи 0° существенно возрастает вследствие увеличения содержания разупорядоченной части. По-видимому, этот температурный переход принадлежит неупорядоченным областям целлюлозы. Он же обнаруживается и при термомеханических исследованиях высушенных образцов целлюлоз, что следует из скачкообразных увеличений деформируемости (рис. 2).

Дилатометрические и термомеханические исследования образцов, сорбировавших воду, показывают, что с увеличением ее содержания в неупорядоченных частях целлюлозы температурные переходы вблизи 0° смещаются в низкотемпературную область. Одновременно возрастают α и деформированность (рис. 1—3).

В результате сорбции воды целлюлозой образуется система, свойства отдельных компонентов которой стираются и для которой при их определенном соотношении методами, указанными выше, в низкотемпературной области обнаруживается одна температура перехода. Эту температуру нельзя отнести к температурным переходам компонентов, так как известно, что низкотемпературный переход в воде происходит при -135 — -138° [11], а в высушенной целлюлозе, как показывают полученные данные, вблизи 0° . Поэтому систему из неупорядоченных участков целлюлозы и молекул воды следует рассматривать как однофазную.

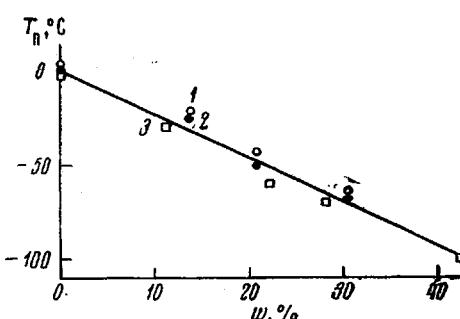


Рис. 3. Зависимость температуры перехода от водосодержания в аморфных областях w :

1—линейная дилатометрия и 2—термомеханика размолотой целлюлозы, 3—термомеханика исходной целлюлозы

Результаты дилатометрических и термомеханических исследований указывают на увеличение подвижности структурных элементов целлюлозы под влиянием воды, что свидетельствует о ее пластифицирующем действии.

Следует также отметить, что изменение свойств высушенной целлюлозы вблизи 0° , а также уменьшение этой температуры перехода при пластификации водой происходит подобно тому, как это имеет место для температуры стеклования высокомолекулярных соединений. При большом влагосодержании деформируемость и α выше температуры перехода характерны для высокоэластического состояния.

Согласно литературным данным [12], температура стеклования глюкозы составляет приблизительно 0° . Существование такой же температуры перехода высушенной целлюбиозы (рис. 1, кривая I'') и целлюлозы позволяет высказать предположение, что температура перехода вблизи 0° связана с возникновением подвижности пиранозных циклов в макромолекулах целлюлозы.

Авторы выражают благодарность Э. З. Файнбергу за обсуждение результатов работы.

Институт химии древесины
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
13 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. K. C. Brown, J. C. Marn, F. T. Pierce, J. Text. Inst., **21**, Т187, 1930.
 2. H. Staudinger, K. Birken, M. Staudinger, Makromolek. Chem., **9**, 148, 1953.
 3. З. Л. Роговин, М. С. Свердлин, Ж. прикл. химии, **12**, 1870, 1939.
 4. W. H. Rees, J. Text. Inst., **39**, Т351, 1948.
 5. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, **9**, 62, 1966.
 6. Е. И. Регирер, М. С. Калантарова, Коллоидн. ж., **27**, 438, 1955.
 7. Дж. Хонимен, Успехи химии целлюлозы и крахмала, Изд-во иностр. лит. 1962, стр. 197.
 8. P. H. Hermans, Makromolek. Chem., **6**, 25, 1951.
 9. J. Kubat, S. Martin-Löf, Ch. Söremark, Svensk. papperstidn., **72**, 731, 1969.
 10. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **162**, 1692, 1966.
 11. H. Rosmussen, A. Mac Kenzie, J. Phys. Chem., **75**, 967, 1971.
 12. G. Parks, S. Thomas, W. Gilney, J. Phys. Chem., **34**, 2028, 1930.
-