

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XVII

1975

№ 5

УДК 541.64 : 547.458.81 : 546.212

### ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПРЕДЕЛЬНО ПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ ВОДОЙ В УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСНОЙ СОРБЦИИ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

*Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Э. В. Игнатьева*

В работах [1, 2] различными методами было показано, что температура стеклования  $T_c$  нативной и регенерированной целлюлозы в состоянии сорбционного равновесия с водой ниже комнатной температуры и ниже 0°. Учитывая, что взаимодействие целлюлозы с водой имеет место в ряде технологических процессов переработки, при эксплуатации целлюлозных материалов и изделий, а также в живых биологических объектах (растения), мы предприняли попытку определить  $T_c$  нативной и регенерированной целлюлозы, предельно пластифицированной водой в условиях равновесной сорбции из жидкой фазы.

Для исследования использовали гидратцеллюлозную пленку, полученную омылением пленки триацетата целлюлозы, вискозную текстильную нить и хлопок. Методика определения температуры стеклования по термомеханическим кривым (ТМК) препаратов, находящихся в течение эксперимента в пластифицирующей жидкой среде, описана в работе [2].

Так как  $T_c$  целлюлозы в воде ниже 0°, для определения был применен следующий прием. ТМК снимали в водных растворах метанола или ацетона различной концентрации, температура замерзания которых существенно ниже 0°, и полученные значения  $T_c$  экстраполировали на 100%-ное содержание воды в растворе.

В системе метанол — вода была установлена зависимость  $T_c$  целлюлозной пленки от состава пластифицирующей среды в диапазоне 0—70% содержания воды (рис. 1, 2).

Понижение  $T_c$  гидратцеллюлозной пленки (рис. 2, кривая 1) с изменением состава среды обусловлено, очевидно, изменением соотношения воды и метанола, диффундирующих в целлюлозу [3]. При содержании воды выше 70%  $T_c$  целлюлозной пленки оказывается ниже температуры замерзания раствора, однако, как видно из рис. 2, можно провести довольно надежную экстраполяцию  $T_c$  на 100%-ное содержание воды. Полученное значение  $T_c$  для целлюлозной пленки оказывается равным примерно  $-20$ — $-25$ °;  $T_c$  гидратцеллюлозной пленки в чистом метаноле 38°. Значительное различие  $T_c$  в этих средах заставляет заключить, что в условиях равновесной сорбции из жидкой фазы плотность блокировки водородных связей целлюлозной пленки метанолом существенно ниже, чем водой [4].

Аналогичный эксперимент был проведен с вискозным волокном. Зависимость  $T_c$  волокна от состава среды метанол — вода оказалась аналогичной, полученной для гидратцеллюлозной пленки (рис. 2, кривая 2). Экстраполированная к чистой воде  $T_c$  также равна  $-20$ — $-25$ °.

В отличие от системы метанол — вода, оба компонента которой активно сорбируются целлюлозой, в системе ацетон — вода один из компонентов — вода — значительно более активно сорбируется целлюлозой [5]. Поэтому при любом содержании воды в растворе следует ожидать, что сорбция ее целлюлозой будет существенно преобладать над сорбией ацетона. При

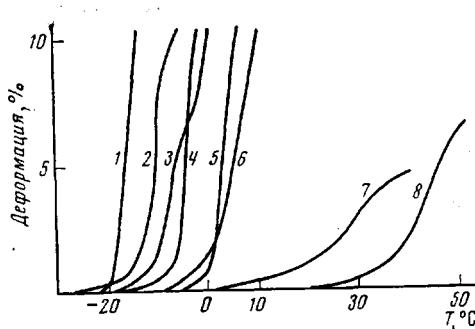


Рис. 1

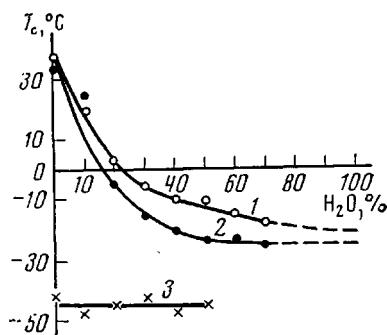


Рис. 2

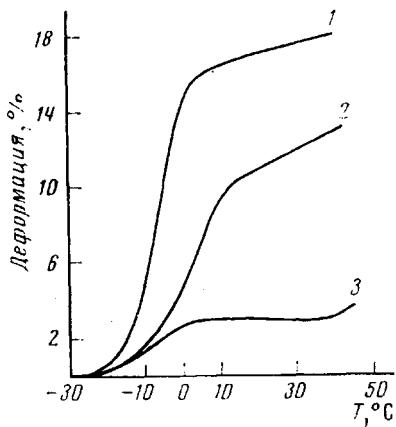


Рис. 3

изменении соотношения ацетон : вода будет главным образом меняться количество сорбированной воды. Результаты определения  $T_c$  целлюлозной пленки в водных растворах ацетона различной концентрации оказались несколько неожиданными (рис. 3). При изменении соотношения ацетон : вода существенно изменяется деформация образца в области размягчения, в то время как  $T_c$  остается практически неизменной и равной  $-20$ – $-25^\circ$ . Это означает, что в исследованном диапазоне соотношений ацетон : вода независимо от количества диффундирующей в препарат воды некоторая часть пластифицированной аморфной фазы предельно насыщается водой. Эта часть тем больше, чем выше содержание воды в системе.

Такой характер распределения сорбированной воды по аморфным областям может иметь место в том случае, если аморфная фаза существенно дисперсна по плотности упаковки макромолекул. Кроме того, эта дисперсность должна сохраняться и после установления сорбционного равновесия. Графический характер равновесной абсорбции воды для двух соотношений ацетон : вода изображен на рис. 4. При данном содержании воды в системе с предельно пластифицируются водой области аморфной фазы, плотность которых не превышает значения  $\rho_1$ . Частично пластифицируются водой области с плотностью в пределах от  $\rho_1$  до  $\rho_2$ . Области с плотностью выше  $\rho_2$ , примыкающие по плотности к предельно упорядоченной, кристаллической фазе, возможно, не пластифицируются вообще. При повышении содержания воды в системе до некоторого значения  $c_1$  повышается диффузационная способность воды в целлюлозу. Границы полной и частичной пластификации аморфной фазы смещаются вверх, в сторону более высоких плотностей ( $\rho_1'$  и  $\rho_2'$  соответственно). Увеличение объема предельно пластифициро-

Рис. 1. ТМК гидратцеллюлозной пленки в среде метанол – вода при содержании воды, %: 70 (1); 60 (2); 50 (3); 40 (4); 30 (5); 20 (6); 10 (7); чистый метанол (8);  $\sigma=200 \text{ Г/мм}^2$

Рис. 2. Зависимость  $T_c$  гидратцеллюлозной пленки (1), вискозной нити (2) и волокна хлопка (3) от содержания воды в системе метанол – вода

Рис. 3. ТМК гидратцеллюлозной пленки в среде ацетон – вода при содержании воды, %: 50 (1); 30 (2); 10 (3);  $\sigma=200 \text{ Г/мм}^2$

ванной аморфной фазы влечет за собой увеличение деформации в области размягчения, в то время как температура перехода, соответствующая предельно пластифицированной целлюлозе, остается неизменной.

Полученное из опытов, проведенных в системе ацетон — вода, значение  $T_c$  целлюлозной пленки, предельно пластифицированной водой при  $-20 - 25^\circ$ , хорошо совпадает с экстраполированным значением, полученным из опытов в системе метанол — вода для той же пленки и вискозного волокна. Поэтому значение  $T_c = -20 - 25^\circ$  можно считать достаточно надежным для изученных образцов регенерированной целлюлозы, предельно пластифицированной водой в условиях равновесной сорбции из жидкой фазы.

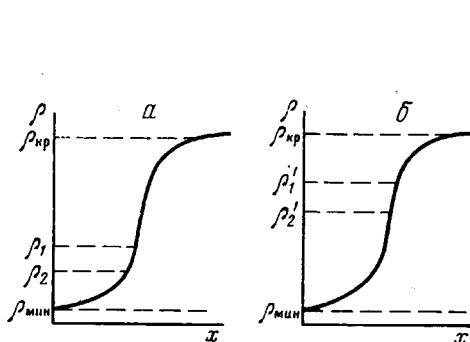


Рис. 4

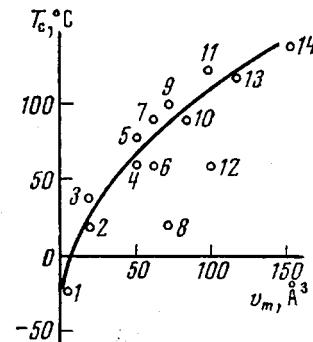


Рис. 5

Рис. 4. Кривые равновесной сорбции воды целлюлозными препаратами из водно-ацетоновых растворов концентрации  $c$  (a) и  $c_1$  (b) ( $c_1 > c$ );  $\rho_{\text{мин}}$  — минимальная плотность аморфной фазы  $\rho_{\text{кр}}$  — плотность кристаллической фазы

Рис. 5. Зависимость  $T_c$  целлюлозы в различных средах от объема молекулы жидкости:

1 — вода; 2 — муравьиная кислота; 3 — метанол; 4 — ДМСО; 5 — этанол; 6 — этиленгликоль; 7 — уксусная кислота; 8 — этилендиамин; 9 — ДМФ; 10 — глицерин; 11 — ДМАА; 12 — бутиламин; 13 — диэтаноламин; 14 — триэтаноламин

В среде метанол — вода были также сняты ТМК образцов нативной целлюлозы — волокон хлопка.  $T_c$  этих образцов в исследованном диапазоне соотношений метанол : вода не зависит от содержания воды и равна примерно  $-45^\circ$  (рис. 2, кривая 3). Экстраполированное на 100%-ное содержание воды значение  $T_c$  также равно  $-45^\circ$ .

Однаковое значение  $T_c$  волокон хлопка в случае пластификации метанолом и водой указывает на то, что в условиях равновесной сорбции из жидкой фазы плотность блокировки водородных связей в хлопке обоими пластификаторами одинакова. В отличие от картины, наблюдаемой на целлюлозной пленке и вискозном волокне, более объемные молекулы метанола диффундируют в аморфные области хлопкового волокна не хуже, чем вода. На основании этого факта и того, что  $T_c$  предельно пластифицированной водой нативной целлюлозы на  $20 - 25^\circ$  ниже, чем регенерированной, с большой долей вероятности можно заключить, что в аморфной фазе волокна хлопка есть области существенно более рыхлые, чем в аморфной фазе целлюлозной пленки и вискозного волокна [2, 5].

В свете изложенного выше полезно рассмотреть зависимость  $T_c$  целлюлозы в условиях равновесной сорбции из жидкой фазы от размера молекулы пластификатора для широкого круга жидких сред. Для этой цели нами были использованы значения  $T_c$  регенерированной целлюлозы из работ [6, 7],  $T_c$  целлюлозы в воде из настоящей работы и  $T_c$  целлюлозы в ряде пластифицирующих жидких сред из [2]. Объем молекул пластификатора был вычислен по методике [8]. Зависимость  $T_c$  вискозного волокна в различных жидкостях от размеров молекулы пластифицирующей жидкости представлена на рис. 5. Все точки удовлетворительно ложатся

около общей кривой. Исключение составляют амины, аминогруппа которых (как было показано в [2]) обеспечивает более интенсивную сорбцию жидкости целлюлозой, чем гидроксильная или карбоксильная группы. На нативной целлюлозе (волокно хлопка) обнаруживается аналогичная закономерность, но менее рельефно выраженная. Жидкости, молекулы которых имеют объем до 60 Å (рис. 5), снижают  $T_c$  волокна хлопка до температур ниже комнатной, жидкости с более объемными молекулами понижают  $T_c$  менее значительно.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
30 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Bryant, A. T. Walter, Text. Res. J., 29, 241, 1959.
2. Э. Л. Аким, Н. И. Наймарк, Б. В. Васильев, Б. А. Фоменко, Э. В. Игнатьева, Н. Н. Жегалова, Высокомолек. соед., A13, 2244, 1971.
3. Сб. Сорбция из растворов высокополимерами и углами, Изд-во БГУ, 1961, стр. 111.
4. С. Н. Журков, Сб. трудов первой и второй конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66.
5. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 148, 122.
6. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
7. Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Высокомолек. соед., B13, 45, 1971.
8. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.

УДК 541(127+64+515)

#### КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИОЛЕФИНАХ

Э. Р. Клинишпонт, В. К. Милинчук

В присутствии кислорода в результате протекания реакций окисления свободных радикалов, реакций замещения перекисных радикалов, а также рекомбинации и диспропорционирования радикалов полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и другие полиолефины претерпевают окисление и окислительную деструкцию [1]. Однако в настоящее время практически отсутствуют данные о величинах констант элементарных радикальных реакций в твердых полимерах. Объясняется это тем, что в большинстве случаев экспериментальные результаты определяются не одной элементарной радикальной реакцией, а совокупностью нескольких процессов [2].

В данной работе изучена кинетика реакций замещения перекисных радикалов в ПЭ, ПП и их димеризированных аналогах (ДПЭ и ДПП) с целью определения элементарных констант скорости реакции превращения перекисных радикалов и выяснения влияния изотопного состава полимера на эти константы.

Опыты проводили на порошках (размеры частиц  $\leq 20 \text{ мкм}$ ) полимеров ПЭ низкой плотности, изотактического ПП, ДПЭ и ДПП со степенью замещения водорода действием 98 и 95% соответственно. Полимеры облучали  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$  в вакууме при 77 K до 20 Mrad и нагревали до 300° K. Затем при 150–200° K ампулы с образцами заполняли кислородом до давления 200–300 torr и через 60 мин. вакуумировали до остаточного давления  $10^{-3}$  torr. В результате такой обработки в образцах полимеров регистрировали в основном перекисные радикалы, образующиеся при окислении алкильных радикалов в ПЭ и ДПЭ и аллильных радикалов в ПП и ДПП. Спектры ЭПР регистрировали при 77° K на радиоспектрометре типа ЭПР-3. Обработку экспериментальных кривых проводили методом наименьших квадратов.