

ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕРВАЛА ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ

*Панзина Н. И., Панейкина Т. П., Аверьянова В. М.,
Зеленев Ю. В.*

Пространственное расположение глюкопиранозных звеньев в макромолекуле целлюлозы способствует сильному межмолекулярному и внутримолекулярному взаимодействию в ней за счет водородных связей. Ввиду этого температура стеклования T_c целлюлозы лежит выше температуры ее термического распада, т. е. она является типичным жесткоцепным полимером [1]. Замещение гидроксильных групп эфирными вызывает разрыв значительного числа межмолекулярных водородных связей. Следствием этого является понижение температуры стеклования для эфиров целлюлозы по сравнению с T_c самой целлюлозы [2, 3].

Использовали серию образцов с одинаковым содержанием связанной уксусной кислоты (АсОН) и различной молекулярной массой (таблица).

Фракционирование по молекулярной массе ацетата целлюлозы (АЦ) с содержанием АсОН 54% проводили по методике, описанной в работе [4], из 3%-ного ацетонового раствора. В качестве осадителя использовали дистиллированную воду. Производственные образцы АЦ с содержанием АсОН 60 и 62% фракционировали методом осаждения из 1%-ного раствора в метиленхлориде. Осадителем служила смесь 85% метилового спирта и 15% роданида аммония [5]. Полученные фракции АЦ характеризовали по молекулярной массе и содержанию уксусной кислоты [6].

**Зависимость величины механического сегмента от молекулярной массы
и степени замещения АЦ**

Фракция, №	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	Связанная АсОН, %	$M_c \cdot 10^{-3}$	Фракция, №	$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-3}$	Связанная АсОН, %	$M_c \cdot 10^{-3}$
1	111,0	62,0	1,1	8	57,2	60,5	10,6
2	98,3	61,9	2,1	9	38,1	60,1	10,6
3	58,5	62,5	1,3	10	61,6	53,8	21,4
4	37,4	61,9	2,0	11	47,0	53,8	19,5
5	19,2	62,0	1,6	12	35,4	53,5	18,8
6	17,0	62,0	1,5	13	20,2	54,0	12,5
7	104,0	59,8	10,6				

Для выравнивания величины общей зольности, которая влияет на термические свойства образцов, добавляли 0,05% Са из водного раствора уксуснокислой соли [7].

Термомеханические кривые снимали на динамометрических весах Каргина при постоянном напряжении $0,8 \text{ кг/см}^2$ в температурном интервале $20-400^\circ$ при непрерывном повышении температуры с постоянной скоростью $1,5 \text{ град/мин}$. Деформацию образца, запрессованного в таблетку при 40 кг/см^2 , определяли с точностью $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$.

Термограммы получали методом ДТА по ранее разработанному способу [7]. Кривые ДТА снимали для порошкообразных образцов, запрессованных при 40 кг/см^2 , при скорости нагревания 10 град/мин . Эталонном служила прокаленная окись алюминия. В качестве регистрирующего прибора применяли пирометр Курнакова ФПК-59.

Зависимости деформации от температуры снимали для АЦ различной молекулярной массы с 54 и 62% связанной АсОН (рис. 1). Для этих же образцов были сняты кривые ДТА (рис. 2).

Переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние АЦ в рассмотренном интервале изменения молекулярной массы практически от нее не зависит. На кривых ДТА при этих же температурах происходит ступенчатое изменение базисной линии термограммы или проявляется эндотермический эффект из-за изменения коэффициента теплопроводности образцов с появлением сегментальной подвижности. Интенсивность

этого перехода возрастает с уменьшением степени замещения АЦ из-за их аморфизации. При изменении количества связанной АсОН от 54 до 62% температура перехода в высокоэластическое состояние возрастает на 26°.

Повышение температуры основного перехода с уменьшением количества связанной АсОН в образцах можно объяснить увеличением числа

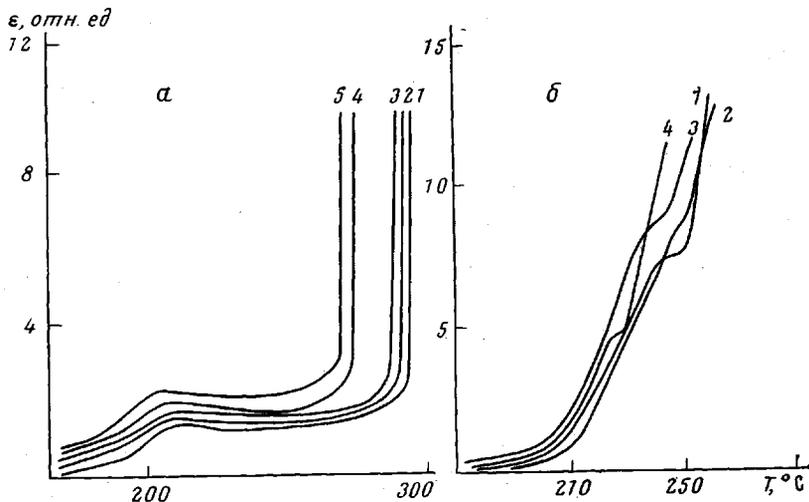


Рис. 1. Термомеханические кривые фракций 1—5:

а — с 62% связанной АсОН и $M \cdot 10^{-4} = 11,1$ (1); 7,1 (2); 3,7 (3); 1,9 (4) и 1,2 (5); б — с 54% связанной АсОН и $M \cdot 10^{-4} = 6,2$ (1); 4,7 (2); 3,5 (3) и 2,0 (4)

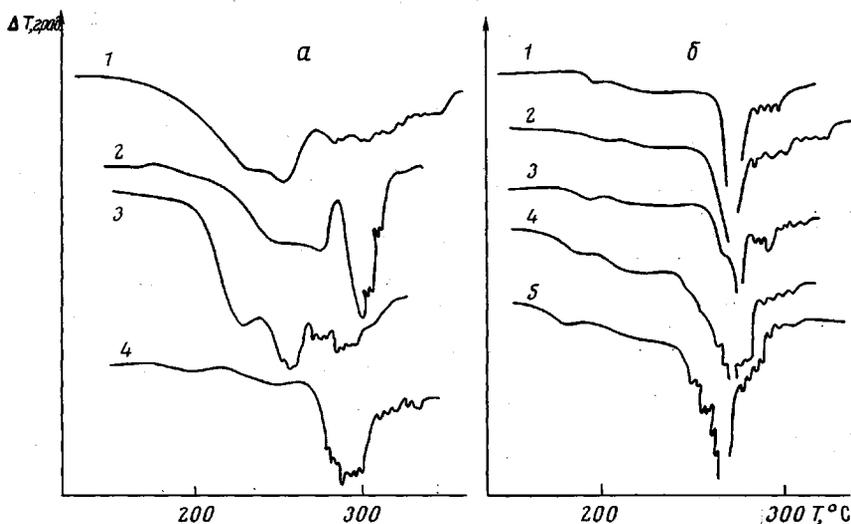


Рис. 2. Кривые ДТА фракций АЦ:

а — с 54% связанной АсОН и $M \cdot 10^{-4} = 6,2$ (1); 4,7 (2); 3,5 (3) и 2,0 (4)
б — с 62% связанной АсОН и $M \cdot 10^{-4} = 11,1$ (1); 7,1 (2); 3,7 (3); 1,9 (4) и 1,2 (5)

межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей. При дальнейшем повышении температуры для фракций АЦ с содержанием АсОН 60 и 62% на термомеханических кривых наблюдается участок малого наклона, обусловленный перекристаллизацией [8]. В этой же температурной области для всех фракций на кривых ДТА наблюдается экзотермический пик, который исчезает после прогревания образцов в течение 1 часа при 230°. По данным ДТА для АЦ с содержанием связанной АсОН

60% процесс перекристаллизации происходит при более высокой температуре. Четкой зависимости температурного интервала и величины теплового эффекта этого перехода от молекулярной массы не обнаружено.

По мере повышения степени замещения и молекулярной массы АЦ возрастает температура перехода в вязкотекучее состояние T_t .

Большое влияние на величину T_t оказывает степень замещения, так как для обеспечения свободного движения цепей требуется разрыв межмолекулярных связей. В полностью замещенной АЦ регулярно расположенные ацетатные группы способствуют образованию большого числа межмолекулярных связей, для разрыва которых требуется более интенсивное тепловое движение макромолекул.

Величина интервала высокоэластичности является важной эксплуатационной характеристикой полимера. По изменению интервала высокоэластичности можно судить об изменении кинетической гибкости цепей. Полученное значение зависимости этого интервала от молекулярной массы ацетатов целлюлозы позволило рассчитать значение молекулярной массы механического сегмента M_c по уравнению Каргина—Слонимского [9].

С учетом молекулярной массы элементарного звена механический сегмент АЦ содержит от 5—8 (образцы 1—6) до 50—70 мономерных единиц (образцы 10—13).

Таким образом, определяющее влияние на температуры переходов в высокоэластическое и вязкотекучее состояния и гибкость ацетатов целлюлозы оказывает степень замещения полимера. Даже небольшое количество ОН-групп, остающееся в АЦ, содержащей 60% АсОН, достаточно для образования внутри- и межмолекулярных связей, оказывающих сильное влияние на термомеханические свойства полимера.

Саратовский государственный университет
Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
28 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Сб. Химия и технология производства целлюлозы, Верхне-Волжское изд-во, 1964.
2. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, З. З. Галейс, А. М. Курбанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 2047, 1967.
3. Н. И. Наймарк, Высокомолек. соед., А15, 2349, 1973.
4. А. Rosental, В. White, Industr. and Engng Chem., 23, 530, 1949.
5. И. В. Вострилова, Т. Ф. Короткова, Х. У. Усманов, Структура и модификация хлопковой целлюлозы, Изд-во ФАН УзССР, 1967, вып. 3, стр. 47.
6. С. Мурат, Сэньи Гоккайси, 13, 16, 1957.
7. А. С. Бунтяков, В. М. Аверьянова, Н. И. Галкина, Пласт. массы, 1969, № 3, 71.
8. Б. А. Фоменко, Б. В. Васильев, Н. И. Наймарк, Высокомолек. соед., В13, 189, 1971.
9. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 62, 239, 1948.