

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XX

1978

№ 1

УДК 541.64 : 536.58 : 547.458.81

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ЖИДКИХ СРЕД НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Наймарк Н. И.

Известно, что температура стеклования целлюлозы лежит в области термической неустойчивости этого природного полимера. По этой причине основным методом «размягчения» целлюлозы с целью химической и физической переработки является ее пластификация, в частности в условиях сорбционного равновесия с жидкими средами [1]. Поэтому определение T_c целлюлозы в условиях сорбционного равновесия с пластифицирующими жидкими средами имеет важное практическое значение. С другой стороны, трудность обнаружения у целлюлозы перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние создает представления о структуре целлюлозы как о структуре дефектного кристалла [2, 3]. Поэтому надежное обнаружение у целлюлозы перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние может служить доказательством существования у нее аморфной фазы.

Определение T_c у целлюлозы можно осуществить путем пластификации последней, что должно повлечь за собой смещение указанного температурного перехода в область более низких температур, где целлюлоза не подвержена термическому распаду. Первыми реализовали эту возможность Каргин и Козлов с сотр. [4, 5]. У образцов пластифицированной целлюлозы термомеханическим методом был обнаружен переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Экстраполяция на нулевое содержание пластификатора дала (по началу изгиба термомеханической кривой) T_c регенерированной целлюлозы, равную 220° . Позднее эти данные были подтверждены прямыми измерениями, проведенными другими авторами [6, 7]. Подробное изучение перехода в целлюлозе при $220-230^\circ$, как указывалось выше, затруднено из-за наложения процессов термического распада. Однако это можно осуществить в условиях контакта и сорбционного равновесия образцов целлюлозы с пластифицирующими жидкими средами. Высокая сорбционная способность целлюлозы по отношению к ряду жидких сред известна и хорошо изучена [8, 9]. Принципиальная возможность снижения T_c полимера путем пластификации также хорошо известна [10].

В работах [11, 12] было показано, что у предельно набухшей целлюлозы (вискозное волокно) T_c снижается до температур ниже комнатной. Теоретические расчеты, проведенные в работе [7], привели к значению T_c предельно пластифицированной водой целлюлозы в пределах $-100- -50^\circ$. Нами снятием термомеханических кривых на образцах нативной и регенерированной целлюлозы (текстильные волокна и пленки) была определена T_c целлюлозы в ряде пластифицирующих жидких сред [13], а в работе [14] — T_c этих образцов в воде. Была установлена зависимость величины снижения T_c в средах от размера молекулы пластифицирующей жидкости и показана пластифицирующая способность жидкостей раз-

личного химического состава по отношению к целлюлозе. Термомеханические кривые целлюлозных препаратов в изученных средах выше T_c имеют «плато», обусловленное наличием непластифицируемой кристаллической фазы. Кривые снимали во всем диапазоне жидкого состояния среды, чтобы убедиться в том, что обнаруженный переход — единственный.

С целью более подробного изучения обнаруженных в работах [13, 14] переходов было проведено их исследование другими методами. Результаты этого исследования излагаются в данной работе.

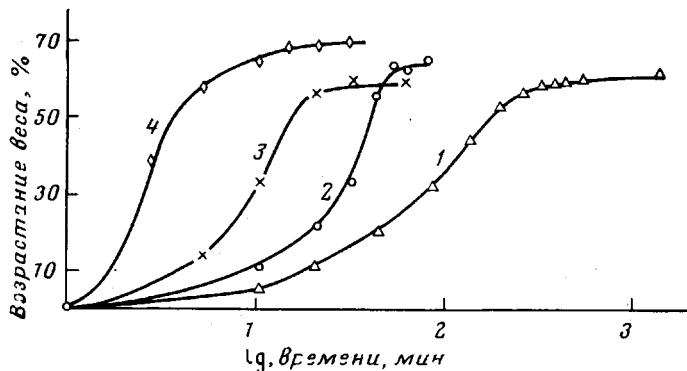


Рис. 1. Изотермы сорбции этиленгликоля целлюлозной пленкой из жидкой фазы. Температура, °С: 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4)

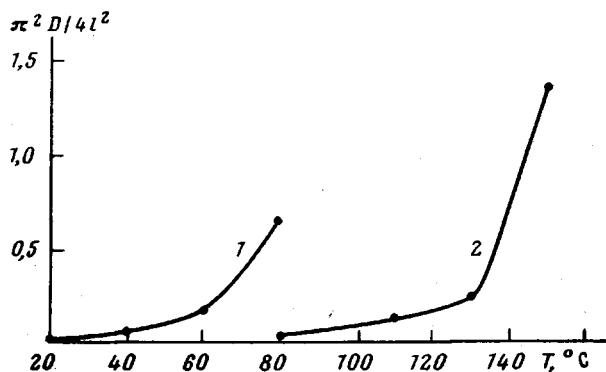


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента диффузии жидкостей в целлюлозную пленку: 1 — этиленгликоль, 2 — глицерин

На рис. 1 приведены изотермы сорбции этиленгликоля из жидкой фазы целлюлозной пленкой толщиной 30 мкм. Основными особенностями полученных данных являются слабая зависимость величины сорбции и сильная зависимость скорости достижения сорбционного равновесия от температуры. Для систем целлюлоза — этиленгликоль и целлюлоза — глицерин с помощью приближенного решения уравнения диффузии Фика [15] были рассчитаны значения коэффициента диффузии этих жидкостей в целлюлозную пленку (рис. 2). Из данных рисунка следует, что температурные зависимости коэффициента диффузии претерпевают излом при температурах около 60° для этиленгликоля и 130° для глицерина. Эти температуры находятся в согласии с T_c регенерированной целлюлозы в этиленгликоле и глицерине, найденными ранее другим методом [13]. Интенсивное возрастание коэффициента диффузии выше T_c естественно

связать с возрастанием свободного объема вакансий в этой температурной области, что характерно для высокоэластического состояния полимера.

На рис. 3 приведены температурные зависимости удельной теплоемкости вискозного волокна и волокна хлопка, насыщенных соответственно 30 и 20% воды (23 и 14% связанный воды) *. Okolo 0° (у регенерированной целлюлозы несколько ниже) наблюдается большой и узкий пик теплоемкости, обусловленный плавлением несвязанной (капиллярно-конденсированной) воды (разрывы на кривых). У образца регенерированной целлюлозы (вискозное волокно) в области температур -25 — -15° имеется

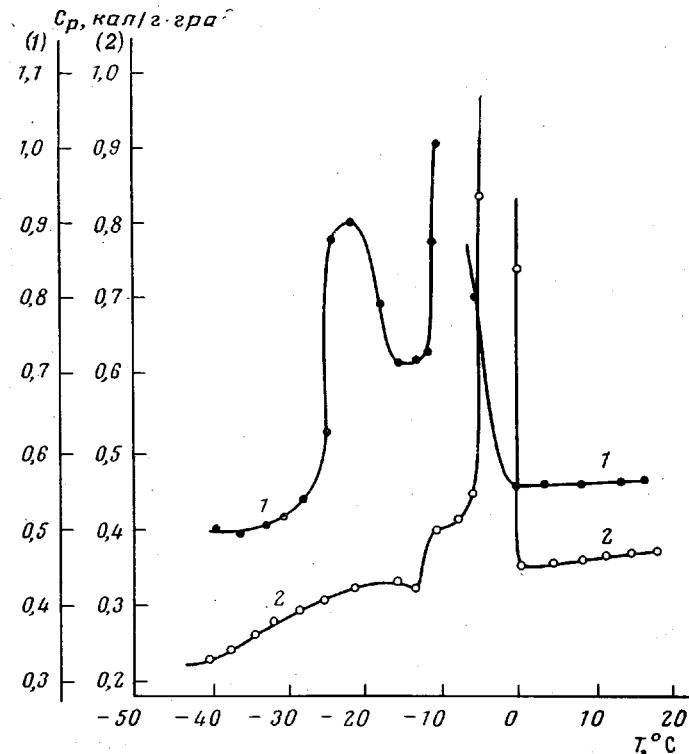


Рис. 3. Температурные зависимости удельной теплоемкости образцов целлюлозы, пластифицированных водой: 1 — вискозное волокно, 2 — хлопок

пик теплоемкости, а у образца нативной целлюлозы (хлопка) — интенсивное возрастание теплоемкости в области температур -40—-30°. Эти температуры также хорошо совпадают с данными по T_c целлюлозы в воде, полученными ранее другим методом [14].

На рис. 4 приведены зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ на частоте 1 Гц от температуры для сухой целлюлозной пленки и пленок, предварительно набухших в воде и этиленгликоле. В области отрицательных температур (-120—-60°) лежит максимум потерь β -релаксации. Как и у других полимеров [16, 17], величина максимума $\tan \delta$ при введении больших количеств пластификатора существенно возрастает и смещается в данном случае в сторону несколько более высоких температур. Однако у набухшего в воде образца отчетливо наблюдается также левая ветвь пика потерь α -релаксации (расстеклование), сдвинутая в область низких температур вследствие пластифицирующего действия воды (кривая 1). Начало ветви потерь α -релаксации вблизи -10°.

* Измерения проведены В. Г. Караваевым.

Аналогично у пленки, набухшей в этиленгликоле, ветвь максимума потерь релаксации начинается около 60° (кривая 2). К сожалению, измерению при более высоких температурах препятствует начало интенсивного испарения жидкости из образца. В работе [18] приведены аналогич-

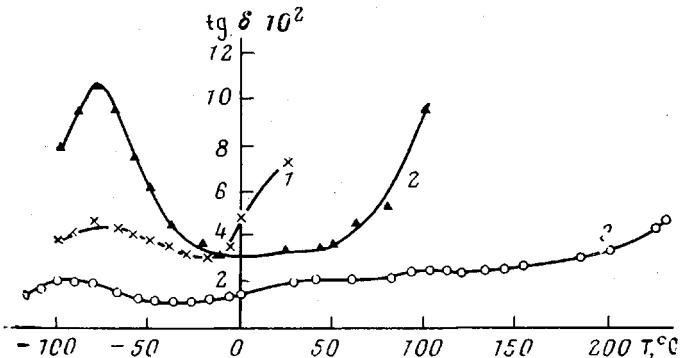


Рис. 4. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь для целлюлозной пленки, пластифицированной водой (1), этиленгликолем (2) и непластифицированной (3)

ные кривые для целлюлозной пленки, пластифицированной глицерином. Во всех случаях начало области расстеклования хорошо коррелирует с T_c регенерированной целлюлозы в этих средах, определенной ранее другим методом [13, 14]. У воздушно-сухой целлюлозы (кривая 3) в области температур около 0° наблюдается небольшое возрастание величины потерь (а не максимум, характерный для области α -релаксации). Однако по масштабу и влиянию на уровень физико-механических показателей оно несравненно с эффектом при расстекловании.

На рис. 5 приведены температурные зависимости величины длительного модуля при растяжении и величины механических потерь (в условных единицах), рассчитанные из опытов по прямой и обратной ползучести целлюлозной пленки, равновесно набухшей в этиленгликоле. Начало интенсивного снижения модуля и возрастания потерь — около 60° [13].

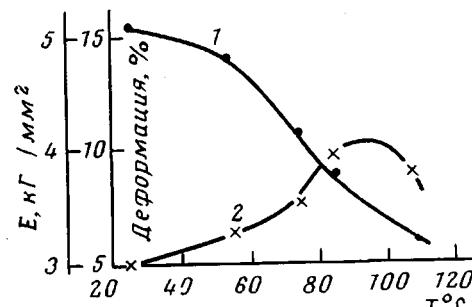


Рис. 5. Температурные зависимости длительного модуля E (1) и остаточной деформации (2) при растяжении целлюлозной пленки в глицерине

Изложенные экспериментальные данные соответствуют сформулированным в работе [19] критериям для идентификации T_c . Они подтверждают полученные в работах [13, 14] данные о T_c нативной и регенерированной целлюлозы в ряде пластифицирующих жидких сред. Эти данные в свою очередь хорошо согласуются с результатами исследований по набуханию и сорбции целлюлозы [9, 20]. Они хорошо интерпретируют известные данные о свойствах целлюлозы, например, механизм активации целлюлозы уксусной кислотой и зависимость скорости набухания целлюлозы в различных жидкых средах от температуры [21].

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон, «Химия», 1972.
2. R. S. Manley, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1025, 1971.
3. A. K. Kulshreshtha, N. E. Dweltz, J. Polymer Sci., 11, A-2, 487, 1973.
4. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван-Най-Чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
5. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Афаньева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
6. Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Высокомолек. соед., Б13, 45, 1971.
7. E. L. Back, Das Papier, A10, 475, 1973.
8. Н. И. Кленкова, Структура и реакционная способность целлюлозы, «Наука», 1976.
9. E. Ott, Cellulose and Cellulose Derivatives, New York — London, 1954, 393.
10. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
11. G. M. Bryant, A. T. Walter, Text. Res. J., 29, 211, 1959.
12. R. A. Gill R. Steele, J. Appl. Polymer Sci., 5, 529, 1961.
13. Э. Л. Аким, Н. И. Наймарк, Б. В. Васильев, Б. А. Фоменко, Э. В. Игнатьева, Н. Н. Жегалова, Высокомолек. соед., А13, 2244, 1971.
14. Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Э. В. Игнатьева, Высокомолек. соед., Б17, 355, 1975.
15. Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 6, 624, 1964.
16. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
17. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975.
18. А. Г. Зацепин, Н. И. Наймарк, А. И. Демина, Высокомолек. соед., А18, 561, 1976.
19. R. F. Boyer. Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
20. Н. И. Никитин, Сб. Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 122.
21. Э. Л. Аким, Докторская диссертация, Ленинград, ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1971.

УДК 541 (64 +15) : 547.538.141 : 674.03

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ НА РАДИАЦИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА

Паэглийтис Д. О., Золднерс Ю. А., Нестров В. В.

При модификации древесины синтетическими полимерами важную роль в улучшении стабильности формы материала, а также его сопротивления химическим и биологическим воздействиям играет полимер, расположенный в клеточных стенках древесины [1, 2]. На процесс полимеризации мономера в клеточных стенках влияют структура и химическое строение древесины, что отражается на скорости конверсии и ММР полимера. В настоящей работе приводятся данные о радиационной полимеризации стирола, сорбированного березовой древесиной из паровой фазы, и приведена характеристика образующегося продукта.

Для опытов использовали экстрагированные спиртобензольной смесью образцы древесины бересы (*Betula pendula*) размером $10 \times 10 \text{ мм}$ и толщиной $0,5-1 \text{ мм}$ в аксиальном направлении. С целью увеличения удельной поверхности древесины образцы в течение 24 час. выдерживали в 1%-ном растворе NaOH и после нейтрализации 0,2%-ной уксусной кислотой обезвоживали, меняя растворители в следующем порядке: вода — метanol — бензол — пентан. Пентан удаляли при комнатной температуре в вакуумной установке и в той же установке на древесину сорбировали стирол из его насыщенных паров до получения определенного привеса. Сорбцию контролировали по изменению уровня стирола в калиброванном капилляре. Удельную поверхность древесины определяли по данным сорбции *n*-тексана согласно методу Брунауэра — Эмметта — Теллера [3]. Найденная величина — $250 \text{ м}^2/\text{г}$. После достижения определенного привеса мономера ампулы запаивали и облучали на установке Co^{60} . Мощность дозы γ -излучения $0,2 \text{ Мрад}/\text{час}$. Степень конверсии стирола определяли титрованием непрореагированного стирола при помощи реактива Кауфмана, а также по количеству выделенного ПС. Гомополимер выделяли экстракцией образцов бензолом, а привитые цепи —