

состоянии. Обращает на себя внимание факт существенно большей растворимости углеводородов в стеклообразных полимерах по сравнению с полимерами в высокоэластичном состоянии.

Численные значения коэффициента диффузии одного и того же углеводорода в разных полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, могут варьироваться в пределах нескольких десятичных порядков, приближаясь у ПМП и ПВТМС к большим значениям D , характерным для высокоэластиков.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Tschamler, P. Pesta, D. Rudorfer, Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr.*, 27, 25, 89, 209, 1973; 28, 19, 1974.
2. А. Э. Крейтус, Диффузионные явления в полимерах, ч. 1, Труды III Всесоюзной конференции, Изд-во РПИ, Рига, 1977, стр. 152.
3. *S. P. Chen, Polymer Preprints*, 15, 77, 1974.
4. *C. K. Rhee, J. D. Ferry, L. J. Fetters, J. Appl. Polymer Sci.*, 21, 783, 1977.
5. *J. P. Brun, J. Appl. Polymer Sci.*, 18, 1663, 1974.
6. В. В. Архангельский, А. Е. Чалых, В. М. Рудой, В. А. Огарев, Высокомолек. соед., Б19, 891, 1977.
7. Ю. И. Ямпольский, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. В. Волков, Э. Г. Новицкий, Диффузионные явления в полимерах, ч. 1, Труды III Всесоюзной конференции, Изд-во РПИ, Рига, 1977, стр. 207.
8. Б. И. Голиков, А. Е. Чалых, то же, стр. 115.
9. *A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci.*, 50, 393, 1961.
10. *S. A. Stern, J. T. Mullhaupt, P. J. Garies, AIChE.J.*, 15, 64, 1969.
11. *R. M. Barrer, G. Skirrow, J. Polymer Sci.*, 3, 549, 564, 1948.
12. *C. A. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.*
13. *G. J. Amerongen, Rubber Chem. and Technol.*, 37, 1065, 1964.
14. *M. Kawakami, S. Kagawa, Bull. Chem. Soc. Japan*, 51, 75, 1978.
15. *P. Y. Hsieh, J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 1743, 1963.
16. *W. L. Robb, Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 146, Art 1, 1968.
17. А. А. Эльберт, Ю. И. Дытнерский, Н. Ф. Кононов, Ж. прикл. химии, 41, 1790, 1968.
18. *A. M. Bergault, M. Mollard, Rev. Inst. franç. petrole*, 30, 803, 1975.

УДК 541.64:547.458.81

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЖИДКИХ СИСТЕМАХ

Иоелович М. А., Каиминь И. Ф.

Целлюлоза в процессе выделения, переработки, модификации и эксплуатации подвергается действию различных полярных жидкых сред, которые могут оказывать на нее пластифицирующее действие. Это приводит к набуханию [1], уменьшению модуля упругости, увеличению деформации [2], ускорению установления сорбционного равновесия [3], понижению температурных переходов [4, 5] и изменению ряда других свойств.

Важным способом определения пластифицирующей способности низкомолекулярных жидкостей является изучение их влияния на температурные переходы целлюлозы. Выяснению этого вопроса посвящены работы [6, 7]. Однако при этом возникают затруднения, связанные с тем, что у целлюлозы имеется несколько температурных переходов, смещающихся при пластификации низкомолекулярными веществами в область более низких температур [5]. Поэтому изучение температурных переходов не-

посредственno в жидких средах еще не позволяет сделать заключение о их природе, так как неизвестно, какая именно из температур переходов T_n уменьшается до значения, определенного в данной среде.

Для выяснения этого вопроса в настоящей статье изучали T_n целлюлозы в системах пластификатор — инертный растворитель и определяли зависимость T_n от состава этой системы.

Для исследований использовали волокна регенерированной целлюлозы (вискозный шелк), хлопка и целлюлозную пленку (целлофан). Все образцы очищали экстракцией спиртобензольной смесью, горячей водой и высушивали до постоянного веса при 110° С.

В качестве пластификаторов применяли различные полярные жидкости: воду, этиленгликоль (ЭГ), глицерин, уксусную кислоту (УК), ДМФ, ДМСО,monoэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и этилендиамин (ЭДА).

При выборе инертных растворителей учитывали, что последние не должны вызывать набухание целлюлозы, т.е. совмещаться с ней и влиять на положение температурных переходов, но должны иметь высокую температуру кипения и совмещаться с пластификатором в любых отношениях. В связи с этим в качестве инертных растворителей были выбраны бензиловый спирт (БС) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) с $M=400$. В некоторых экспериментах использовали также силиконовое масло ПМС-15. Для ускорения релаксации внутренних напряжений и установления сорбционного равновесия образцы перед опытом прогревали в жидкой системе определенного состава вплоть до температуры кипения последней (по не выше 470° К), а затем выдерживали еще сутки при комнатной температуре.

Исследования проводили методами термомеханики и линейной дилатометрии. Термомеханические кривые снимали на установке с автоматизированной записью в координатах деформация — температура. Образец длиной 70 мм одним концом закрепляли в сосуде с жидкой системой, а другим — прикрепляли к подвижному стеклянному стержню, на который действовала постоянная растягивающая нагрузка ($\sigma=1,75 \text{ МН/м}^2$).

Сосуд с жидкой системой и образцом помещали в цилиндрическую термокамеру. Температуру измеряли защищенной хромель-копелевой термо парой, находящейся непосредственно в жидкости. Деформация образца через стержень передавалась на сельсиновый датчик. Запись термомеханической кривой осуществляли с помощью двухкоординатного самопишущего потенциометра ПДС-021М. Температуру регистрировали с точностью до 0,5°, а деформацию — с точностью до 3 мкм.

Дилатометрические исследования проводили на приборе УПП [8]. Целлюлозную пленку размерами 50×4 мм помещали в стеклянную ампулу. Один конец образца приклеивали эпоксидным клеем к основанию ампулы, а второй оставляли свободным. Затем в ампулу заливали систему пластификатор — инертный растворитель определенного состава, и ампулу запаивали. Ампулу с образцом и жидкой средой прогревали, выдерживали еще сутки при 298° К, после чего помещали в прибор и проводили эксперимент. Изменение температуры при этом регистрировали с точностью до 0,5°, а изменение линейных размеров — с точностью до 1,5 мкм.

Нагревание при термомеханических и дилатометрических исследованиях осуществляли в динамическом режиме, со скоростью 1 град/мин. Каждый эксперимент повторяли 3 раза и находили среднюю кривую. Разброс результатов при определении изменения деформации и линейных размеров не превышал 10%, а при определении T_n — 5°.

Измерение объемной степени набухания $(A_V = \frac{V - V_0}{V_0})$ проводили на образцах целлюлозной пленки размерами 20×20 и толщиной 0,04 мм. Образцы определенных размеров, высушенные до постоянного веса при 380° К, помещали в жидкую среду, прогревали, выдерживали 1 сутки при 298° К, после чего определяли изменение размеров при помощи микроскопа МИ-4 с точностью до 5 мкм. Среднее значение A_V рассчитывали из результатов трех измерений.

На рис. 1 приведены данные термомеханических исследований сухих волокон регенерированной целлюлозы в БС, ПЭГ и силиконовом масле ПМС-15 при температурах 293—473° К. Как видно, полученные термомеханические кривые практически совпадают. Следовательно, выбранные жидкости (БС и ПЭГ) действуют аналогично силиконовому маслу, что подтверждает их инертность по отношению к целлюлозе.

В интервале 398—403° К на всех кривых имеется температурный переход, проявляющийся в резком увеличении температурного коэффициента деформации. В этом же температурном интервале наблюдается переход и

для сухих волокон хлопковой целлюлозы в среде БС (рис. 2). Однако деформация этих волокон меньше, чем волокон регенерированной целлюлозы, что, по-видимому, обусловлено более высокой упорядоченностью целлюлозы хлопка [1].

Дилатометрические исследования сухой целлюлозной пленки в среде инертных жидкостей показывают (рис. 3), что ниже 398° и выше 403° К изменение размеров происходит линейно с температурой. При 398–403° К

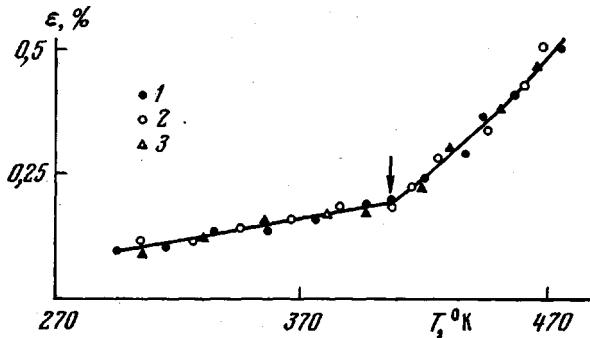


Рис. 1. Термомеханическая кривая волокон регенерированной целлюлозы в среде инертных жидкостей. 1 – БС, 2 – ПЭГ, 3 – силиконовое масло ПМС-15

наблюдается излом дилатометрической кривой, связанный с возрастанием коэффициента линейного теплового расширения.

Температурный переход сухих образцов целлюлозы при 393–403° К установлен в других работах [9–11]. В работе [9] было показано, что этот переход имеет энтропийную природу и связан с увеличением моле-

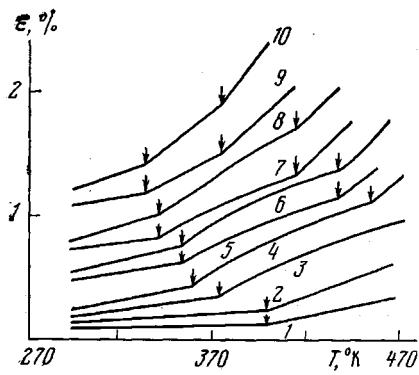


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические кривые волокон хлопковой (1, 5, 7, 9) и регенерированной (2–4, 6, 8, 10) целлюлозы в системе БС–ЭГ; 1, 2–0, 3–20, 4–40, 5, 6–60, 7, 8–80, 9, 10–100% ЭГ

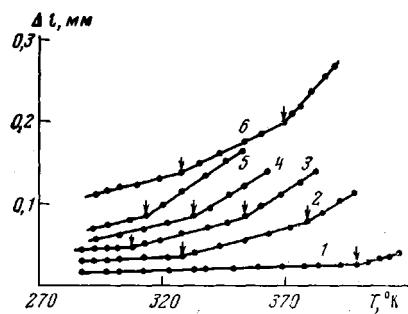


Рис. 3

Рис. 3. Дилатометрические кривые целлюлозной пленки в системе ПЭГ – вода (1–5) и в среде ЭГ (6): 1 – 0, 2 – 50, 3 – 60, 4 – 70, 5 – 80% воды; 6 – 100% ЭГ

кулярной подвижности целлюлозы. Известно также, что он осуществляется в аморфных областях целлюлозы [10, 11].

При термомеханических и дилатометрических исследованиях образцов целлюлозы в жидких системах пластификатор – инертный растворитель были установлены две температуры переходов (T_{n_1} и T_{n_2}), которые с увеличением содержания пластификатора в системе уменьшаются. В качестве примера на рис. 2 приведены термомеханические кривые волокон регенерированной и хлопковой целлюлозы в системе БС–ЭГ. Как видно, с возрастанием концентрации ЭГ в бензиловом спирте T_{n_1} и T_{n_2} уменьшают-

ся и при 100%-ном содержании его составляют соответственно 328 и 373° К. Близкие значения T_n были получены и при дилатометрических исследованиях целлюлозной пленки в среде ЭГ (рис. 3).

При термомеханических исследованиях целлюлозных волокон в системах, содержащих воду и некоторые другие пластификаторы, было определено изменение лишь T_n , с составом системы. Зависимость T_n от состава

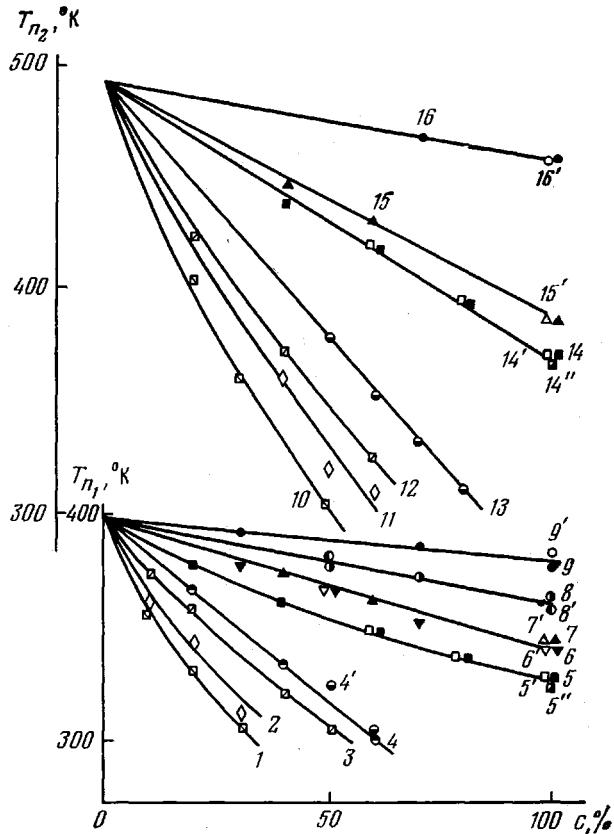


Рис. 4. Зависимость T_{n_1} и T_{n_2} образцов целлюлозы в жидкких системах от концентрации пластификатора c :

1, 2, 3, 10, 11, 12 — волокна регенерированной целлюлозы в системе БС — МЭА (1, 10), БС — ЭДА (2, 11) и БС — ДМСО (3, 12); 4, 4', 13 — волокна регенерированной целлюлозы (4), и целлюлозной пленки (4', 13) в системе ПЭГ — вода; 5, 5', 5'', 14, 14', 14'' — волокна регенерированной (5, 14) хлопковой (5', 14') целлюлозы и целлюлозной пленки (5'', 14'') в системе БС — ЭГ; 6, 6', 9, 9', 15, 15', 16, 16' — волокна регенерированной (6—9, 15, 16) и хлопковой (6', 9', 15', 16') целлюлозы в системе БС — УК (6, 6'), БС — ДЭА (7, 7', 15, 15'); БС — ДМФ (8, 8') и БС — глицерин (9, 9', 16, 16')

из-за испарения пластификатора установить не удалось. Однако если испарение пластификатора предотвратить, то можно установить и высокотемпературный переход целлюлозы в системе определенного состава. Так, при дилатометрических исследованиях целлюлозной пленки в системе вода — ПЭГ, проведенных в герметически запаянных ампулах, были определены два температурных перехода, закономерно понижающихся при увеличении содержания воды в системе (рис. 3 и 4).

Зависимость T_{n_1} и T_{n_2} образцов целлюлозы в различных системах пластификатор — инертный растворитель от концентрации пластификатора в системе представлены на рис. 4. Видно, что значения T_n для различных образцов целлюлозы в одних и тех же системах практически совпадают. Способность к понижению T_n возрастает в следующем ряду пластификаторов: глицерин, ДМФ, УК, ДЭА, ЭГ, вода, ДМСО, ЭДА, МЭА. Экстраполяцией

Температуры переходов целлюлозы в среде пластификаторов

Пластифи-катор	A_V	$T_{\text{п}_1}$, °К	$T_{\text{п}_2}$, °К	Пластифи-катор	A_V	$T_{\text{п}_1}$, °К	$T_{\text{п}_2}$, °К
Нет	0	398	493	ЭГ	$0,41 \pm 0,05$	328	373
Глицерин	$0,10 \pm 0,05$	383	463	Вода	$0,53 \pm 0,01$	243	263
ДМФ	$0,20 \pm 0,03$	363	428	ДМСО	$1,10 \pm 0,01$	213	233
УК	—	343	403	ЭДА	$1,37 \pm 0,06$	193	223
ДЭА	$0,32 \pm 0,03$	343	383	МЭА	$2,01 \pm 0,02$	178	213

концентрационной зависимости $T_{\text{п}_1}$ и $T_{\text{п}_2}$ до значений, соответствующих нулевому содержанию пластификатора в системе, были получены $T_{\text{п}}=398$ и 493°K , характерные для непластифицированной целлюлозы [4, 9–11] (рис. 4). Это согласуется с результатами непосредственного определения $T_{\text{п}}$ сухих образцов.

При анализе соотношений $N=T_{\text{п}_2}/T_{\text{п}_1}$ для образцов целлюлозы в различных системах было установлено, что N имеют близкие значения, составляющие в среднем $1,17 \pm 0,03$. Это позволяет, зная $T_{\text{п}_1}$, рассчитать $T_{\text{п}_2}$, если экспериментальное определение последней из-за испарения пластификатора затруднено. Таким способом, например, можно оценить $T_{\text{п}_2}$ целлюлозы в среде ДМФ или УК, значения которых находятся выше температуры кипения этих жидкостей.

Значения $T_{\text{п}_1}$ и $T_{\text{п}_2}$ целлюлозы в среде пластификаторов, полученные экстраполяцией или расчетным путем, в зависимости от степени набухания приведены в таблице.

Как видно, имеется корреляция между значениями $T_{\text{п}}$ и степенью набухания, которая в первом приближении характеризует совместимость целлюлозы с пластификаторами. Таким образом, значения $T_{\text{п}}$ целлюлозы в среде пластификаторов определяются в основном совместимостью. Чем сильнее пластифицирована целлюлоза, тем ниже $T_{\text{п}}$.

Равновесное количество пластификатора, абсорбированного целлюлозой, пропорционально содержанию аморфных областей [2, 3]. Поэтому концентрация пластификатора в этих областях для различных образцов целлюлозы практически одинакова, что приводит к близким значениям $T_{\text{п}}$ различных образцов в одних и тех же средах.

Институт химии древесины
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
18 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Дж. Хонимен, Успехи химии целлюлозы и крахмала, Изд-во иностр. лит., 1962.
3. С. П. Папков, Э. З. Файнберг, Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой, «Химия», 1976.
4. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
5. И. Ф. Кайминь, М. Я. Иоелович, Л. И. Смыш, Высокомолек. соед., Б19, 612, 1977.
6. Э. Л. Аким, Н. И. Наймарк, Б. В. Васильев, Б. А. Фоменко, Э. В. Игнатьева, Н. Н. Жегалова, Высокомолек. соед., А13, 2244, 1971.
7. Н. И. Наймарк, А. Г. Зацепин, Труды I Всесоюзной конференции по физике и химии целлюлозы, «Зинатне», Рига, 1975, т. 2, стр. 143.
8. И. Ф. Кайминь. Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
9. Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., А9, 920, 1967.
10. Е. Back, E. Didriksson, Svensk. Papperstidn., 72, 687, 1969.
11. М. Я. Иоелович, И. Ф. Кайминь, Р. Э. Рейзиньш, Изучение пластификации целлюлозы низкомолекулярными веществами, ВНИТИ, Деп. № 2363-74, 1974.