

тить, что при 333 К изотермы сорбции этих сополимеров для кислотной формы лежат несколько выше, чем для солевой. Это свидетельствует о том, что при солеобразовании макромолекула таким образом меняет свою конформацию и солевые группы становятся экранированными для молекул воды.

С повышением температуры до 353 К (рис. 3) изотермы для сополимера II меняются местами: изотерма для солевой формы лежит выше, чем для кислотной. Очевидно, повышение температуры увеличивает подвижность сегментов макромолекулы, что приводит к возможности взаимных конформационных переходов. Это способствует частичному дезэкранированию солевых групп и как следствие увеличению сорбции воды. Аналогичное явление наблюдается и для сополимера III, однако изотерма для солевой формы в этом случае лежит выше, чем для кислотной при температуре более 363 К. Очевидно, имеется более сильное внутримолекулярное взаимодействие, чем в случае сополимера II.

Наименьшей гидрофильностью обладает сополимер IV с метилметакрилатом. Для него нет аномалий в расположении изотерм сорбции для кислотной и солевой форм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В. Г., Никитина Н. С., Фагеева В. М. Докл. АН СССР, 1973, т. 109, № 5, с. 1131.
2. Мысак Л. Е., Войтова Р. А., Дмитрук М. Е. Коллоидн. журн., 1975, т. 37, № 6, с. 1182.
3. Зайцева Е. В., Барамбайм Н. К., Золина Л. И. Коллоидн. журн., 1979, т. 41, № 1, с. 126.

Московский технологический  
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию  
16.XII.1983

УДК 541.64 : 539.2 : 547.458.82

#### ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ПЛОТНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ УПАКОВКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СКОРОСТЬ ЕЕ НИТРОВАНИЯ И СТЕПЕНЬ ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Тагер А. А., Цилипопкина М. В., Тюкова И. С.,  
Марченко Г. Н., Маршева В. Н., Сопин В. Ф.

Одной из существенных проблем при получении эфиров целлюлозы является реакционная способность последней, под которой понимают полноту и равномерность замещения ОН-групп и скорость реакции этерификации. И то и другое может быть связано со степенью кристалличности целлюлозы, ее пористой структурой и системой водородных связей. Однако в литературе отсутствуют данные, свидетельствующие однозначно о влиянии каждого из этих факторов.

Недавно было показано, что скорость ацетилирования целлюлозы и полнота реакции меняются со степенью пористости образцов по кривой с максимумом, отвечающим сравнительно небольшой величине суммарного объема пор [1]. Такая зависимость была объяснена тем, что при создании пористой структуры плотность упаковки макромолекул целлюлозы во всей матрице возрастает и становится настолько большой, что проникновение реагентов в нее затрудняется.

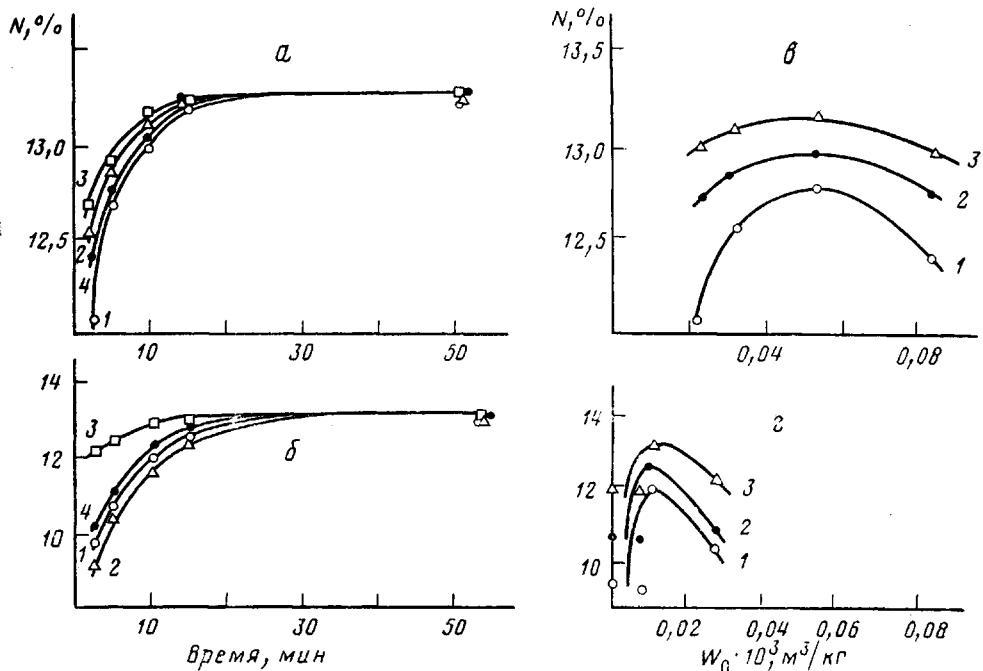


Рис. 1. Изменение содержания связанного азота в процессе нитрования сульфатной (а, в) и сульфитной целлюлозы (б, г) от времени (а, б) и от объема пор (в, г), а, б: номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице; в, г: 1 – 2, 2 – 5, 3 – 10 мин

Цель настоящей работы — изучение влияния пористой структуры, плотности молекулярной упаковки и степени кристалличности целлюлозы на скорость ее нитрования и степень замещения нитратов.

Объектами исследования служили древесные целлюлозы сульфатного (в форме волокна) и сульфитного (в форме бумажного листа) способов получения. На основе каждой из них приготовили образцы с разной пористостью. Для этой цели целлюлозе давали набухать в различных жидким средах и закрепляли образовавшуюся при этом структуру инклудированием [1].

Пористую структуру полученных таким способом образцов оценивали величиной суммарного объема пор, определенного сорбционным методом с помощью чувствительных спиральных весов [1]. Измеренное максимальное количество молей  $a_{\max}$  паров *n*-гексана, в котором целлюлоза практически не набухает, умножали на мольный объем сорбата  $V$  и получали значение общего объема, занятого сорбированным веществом, которое, как это принято [2], приравнивали к объему пор

$$W_0 = a_{\max} \cdot V \quad (1)$$

Коэффициент молекулярной упаковки матрицы  $K$  рассчитывали по уравнению

$$K = \frac{V_w}{V_T} = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{M/\rho}, \quad (2)$$

где  $V_w$  — собственный объем атомов или молекул;  $V_T$  — объем полимера при данной температуре;  $\Delta V_i$  — инкременты объемов атомов или групп атомов, составляющих молекулу;  $N_A$  — число Авогадро;  $M$  — молекулярная масса звена полимера;  $\rho$  — истинная плотность полимера, определенная экспериментально пикнометрическим методом. Значения  $\Delta V_i$  взяты из работы [3] или рассчитаны по формулам с использованием значений межмолекулярных радиусов и длин связей, заимствованных из работы [3].

Степень кристалличности оценивали рентгенографически с использованием прибора Дрон-3 с медным анодом и графитовым монохроматором.

Водородные связи изучали с помощью ИК-спектрофотометра UR-20. Образцы готовили по методике прямого прессования при рабочем давлении 100 МПа.

Нитрование проводили серно-азотнокислотной смесью следующего состава:  $HNO_3$  — 24,61;  $H_2SO_4$  — 68,87 и  $H_2O$  — 6,52% при 293,2 К. О кинетике процесса судили по количеству связанного азота к данному моменту времени.

В таблице представлены значения степени кристалличности, размеров кристаллитов, суммарного объема пор, коэффициента молекулярной упаковки исходных и обработанных различными жидкостями образцов сульфитной и сульфатной целлюлоз. Видно, что исходные образцы имели степень кристалличности от 63 до 69% и были практически непористыми ( $W_0=0$ ) или малопористыми. Коэффициенты упаковки по своим значениям характерны для частично-кристаллических полимеров [4].

Образцы целлюлозы, инклюдированные после набухания в различных жидкостях, практически сохраняли степень кристалличности и размер кристаллитов. Это свидетельствует о том, что жидкости проникали только в аморфную часть целлюлозы, не затрагивая кристаллитов. Следовательно, суммарный объем пор увеличивается за счет раздвижения макромолекул, находящихся в аморфной части, или за счет раздвижения кристаллитов. При этом аморфные области целлюлозы значительно уплотняются и  $K$  достигает значений 0,77, что близко к предельному значению  $K=0,80$ ,

характерному для кристаллов [5]. Наибольшие значения  $W_0$  и  $K$  наблюдаются у образцов, обработанных водой. Это максимальное значение  $W_0$ , которое удается получить при таком способе обработки, так как древесная целлюлоза обладает сравнительно небольшой степенью набухания в низкомолекулярных жидкостях.

На рис. 1, а, б приведены кинетические кривые нитрования целлюлозы образцов. Крутизна подъема этих кривых на начальном участке для разных образцов различна. Через 14–20 мин эти кривые сливаются, и максимальная степень нитрования достигает 13–13,2%. Это

Рис. 2. Изменение приведенной интегральной интенсивности полосы валентных колебаний ОН-группы ( $S_{\text{ОН}}/S_{\text{CH}}$ ) в зависимости от объема пор для образцов сульфатной (1) и сульфитной целлюлозы (2)

свидетельствует о том, что пористость целлюлозы оказывает влияние на скорость реакции и практически не влияет на глубину протекания процесса.

Наглядно влияние пористости на скорость нитрования представлено на рис. 1, в, г в виде кривых зависимости количества связанных азота за

#### Значения параметров пористости, плотности молекулярной упаковки и кристаллической структуры образцов сульфитной и сульфатной целлюлоз

Образец, №	Способы обработки целлюлозы	Степень кристалличности, %		Размер кристаллитов (Å) под углами				Суммарный объем пор $W_0 \cdot 10^3$ , м³/кг		Коэффициент упаковки $K$	
				22,5°		35°					
		СИ	СА	СИ	СА	СИ	СА	СИ	СА	СИ	СА
1	Исходная	63	69	32	35	48	48	0	0,023	0,696	0,700
2	Обработана <i>n</i> -амиловым спиртом и инклюдирована	62	69	32	35	48	48	0,007	0,030	0,754	0,708
3	Обработана 15%-ным раствором NaOH, промыта водой и инклюдирована	—	—	—	—	—	—	0,010	0,052	0,755	0,732
4	Обработана водой и инклюдирована	62	65	32	35	48	48	0,026	0,083	0,758	0,770

Примечание. СИ — сульфитная, СА — сульфатная целлюлоза.

определенный промежуток времени после начала реакции (через 2,5 и 10 мин) от величины  $W_0$ . Как видно, все зависимости носят экстремальный характер: с увеличением  $W_0$  скорость нитрования сначала возрастает, а затем падает. При этом максимальное значение степени нитрования к данному моменту времени достигается при сравнительно малых значениях  $W_0$ . Такой характер зависимости скорости нитрования от пористости аналогичен подобной зависимости для ацетилирования [1].

Обращает внимание различие в положении максимума на кривых. Так, для сульфатной целлюлозы он отвечает  $W_0=0,04 \cdot 10^{-3} - 0,05 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг, в то время как для сульфитной значение составляет  $0,01 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг, что, по-видимому, обусловлено различием в химическом составе целлюлоз, в их исходной пористости и разницей в форме (волокно и бумажный лист).

Весь представленный материал свидетельствует о том, что небольшая пористость ( $W_0=0,01 \cdot 10^{-3} - 0,04 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг) способствует повышению реакционной способности целлюлозы, а большая — ухудшает ее, вследствие резкого увеличения плотности молекулярной упаковки аморфной матрицы, что приводит к повышению интенсивности межцепных водородных связей (рис. 2) и к затруднению диффузии этирифицирующих реагентов.

Для получения целлюлозы с высокой реакционной способностью необходимо создавать небольшую пористость, которая, как правило, закрывается в процессе сушки, особенно при нагревании.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цилипогина М. В., Тагер А. А., Тюкова И. С., Храмова Е., Папина Н. В. Высокоомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 587.
2. Тагер А. А., Цилипогина М. В., Маковская Э. Б., Пашков А. Б., Люстгартен Е. И. Высокоомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 5, с. 1065.
3. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокоомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
4. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Китайгородский А. И. Высокоомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 424.
5. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
17.XII.1983

УДК 541.64:546.86

#### ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ СМЕСЕЙ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ АНТИПИРЕНОВ С ТРИОКСИДОМ СУРЬМЫ В ПОДАВЛЕНИИ ГОРЕНИЯ ТОНКОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Насыбуллин Ш. А., Хакимуллин Ю. Н.

Придание негорючести тонкослойным полимерным материалам (пленки, облицовочные материалы, ткани, лакоткани, резинотканевые материалы (РТМ) и др.) затруднено из-за возрастания скорости распространения пламени по поверхности тонких слоев полимеров при уменьшении их толщины [1].

В случае РТМ понижения горючести обычно достигают путем применения огнестойких каучуков и пропиток тканевой основы, а также введением в полимерное покрытие антипиренов [2]. Для уменьшения их дозировок и увеличения эффективности действия рекомендуется [3] наполнение полимера бинарными смесями антипиренов с синергическим взаимодействием элементов, ответственных за подавление горения, типа галоген — сурьма, галоген — фосфор, фосфор — азот.