

очевидно, катализируемым фосфорсодержащими группировками. Оба фактора способствуют ингибиованию горения полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков А. Д., Машляковский Л. Н., Репкин В. Ю., Охрименко И. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с 1252.
2. Лыков А. Д., Машляковский Л. Н., Вафина Г. С., Ионин Б. И. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, № 8, с. 1703
3. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 591 с.
5. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 498.
6. Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П. Хлорированные полимеры М.: Химия, 1979. 232 с.
7. Польман Г. С., Гинзбург Л. В., Кузьминский А. С., Медведева А. М., Соколовский А. А., Шашков А. С., Соболева Т. А., Беляевский А. Б. В кн.: Кинетика и механизм полиреакций. Будапешт: Академия киадо, 1969, т. 5, с. 61.
8. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, с. 184.
9. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 525 с.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
25.V.1984

УДК 541(64+127) : 547.81

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ЖИДКОЙ И ПАРООБРАЗНОЙ ВОДОЙ

Зенков И. Д., Менько В. Ю., Фролов М. В.,
Словецкий В. И., Папков С. П.

Поглощение паров воды целлюлозой и ее смачивание водой — процессы экзотермические. При этом выделяется довольно большое количество тепла [1, 2]. Дифференциальная теплота сорбции воды целлюлозой достигает существенных величин, если целлюлоза находится в сухом состоянии [1]. Эта величина зависит от условий удаления влаги из целлюлозы [3] и резко уменьшается с возрастанием влагосодержания в исходной целлюлозе [1]. Теплота смачивания водой различных целлюлозных материалов зависит от их происхождения. Для хлопка она составляет 42–46 Дж/г, для различных сортов древесной целлюлозы — 53–58 Дж/г, для гидратцеллюлозных (искусственных) волокон — 83,7–104,6 Дж/г [2].

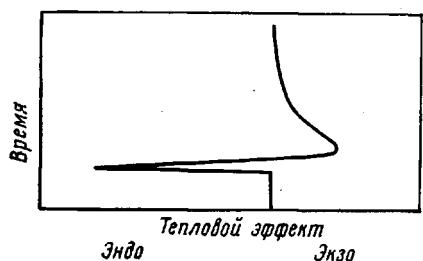
Цель настоящей работы — выяснение динамики процессов, протекающих при взаимодействии сухой целлюлозы с парообразной и жидкой формами воды.

Использован калориметрический метод, позволяющий дифференцировать по времени ход выделения тепла. Эксперименты проводили на микрокалориметре Кальве модель ВТ-215 при 303 К и атмосферном давлении. Образцы целлюлозы сушили в вакуумном шкафу (остаточное давление ~10 мм рт. ст.) при 333 К в течение 8 ч (до постоянного веса) и до начала опытов изолировали от воздействия атмосферной влаги. Навеску образца ~0,03 г (точность взвешивания ±0,0002 г) помещали в герметическом состоянии в рабочую ячейку калориметра объемом 10 мл, куда предварительно вносили 1 мл воды. Ячейку терmostатировали при заданной температуре и после установления теплового равновесия приводили в соприкосновение с парами воды или погружали непосредственно в воду. Тепловой эффект регистрировали на цифропечатающем устройстве и записывали в виде кривых на диаграммной ленте в зависимости от времени течения теплового процесса.

Как показали исследования, проведенные в описанных условиях, кинетика тепловыделения характеризуется двумя стадиями. На первой наблюдается эндотермический эффект, а на второй (более медленной) преобладает экзотермический. Это разделение общего процесса взаимодействия

особенно отчетливо обнаруживается при сорбции воды из паровой фазы. На рисунке приведены изменения тепловых эффектов в зависимости от времени взаимодействия образца целлюлозы с парами воды. Как видно, первоначально наблюдается резко выраженный эндотермический эффект, который затем перекрывается протекающим медленнее процессом выделения тепла. При взаимодействии с жидкой водой этот эффект также удается отчетливо обнаружить, хотя он и иногда существенно меньше по сравнению со случаем сорбции воды из паровой фазы.

Суммарный эффект до достижения равновесия оказывается практически одинаковым как при взаимодействии с насыщенными парами воды, так и при непосредственном контакте образца с жидким водой, о чем свидетельствуют результаты, полученные для различных образцов целлюлозы (хлопок, сульфитная целлюлоза, микрокристаллическая целлюлоза и карбоксиметилцеллюлоза), приведенные в табл. 1. Как видно из этих данных, разница между экзо- и эндотермическими эффектами при поглощении паров воды совпадает в пределах ошибки опыта с суммарным тепловыделением при смачивании целлюлозы и



Изменение тепловых эффектов при взаимодействии образца целлюлозы с парами воды

Таблица 1

Теплоты взаимодействия различных видов целлюлозы с парами воды и с жидким водой при 303 К

Целлюлоза	Тепловой эффект, Дж/г		
	жидкая вода	пары воды.	
		экзо	эндо
Хлопковая (ГОСТ 595-79)	34,8	16,8	51,5
Сульфатная беленая хвойная, АС-1 (ГОСТ 9571-60)	75,3	20,9	95,4
Микрокристаллическая	62,9	30,7	93,9
Карбоксиметилцеллюлоза *	33,6	26,9	60,7

* Данные приведены для сравнения.

ее производного жидким водой. Суммарный (равновесный) эффект взаимодействия воды в жидким и газообразной фазах с целлюлозой во всех случаях экзотермичен.

Наличие двух стадий тепловыделения, несколько неожиданное с точки зрения имеющихся в литературе данных, отражающих всегда общий тепловой эффект взаимодействия целлюлозы с водой, в действительности имеет место и может быть объяснено протеканием двух самостоятельных процессов, а именно, сольватации гидроксильных групп макромолекул целлюлозы водой (экзотермический эффект) и разрыва водородных связей между молекулами целлюлозы (эндотермический эффект). Различие во времени протекания двух процессов, дающих суммарную теплоту взаимодействия, предположительно интерпретируется следующим образом. В отсутствие воды взаимодействие между макромолекулами осуществляется за счет водородных связей. При проникновении молекул воды по месту какой-либо одной водородной связи происходит ее разрыв и одновременно сольватация гидроксильной группы, обусловливающей разрыв водородной связи. Энергия сольватации выше энергии межмолекулярной водородной связи и поэтому общая теплота этого локального взаимодействия — экзо-

термична и складывается из суммы двух энергий. Но при этом одновременно происходит раздвижение («расклинивание») макромолекул и разрыв части последующих (соседних) водородных связей, вследствие чего общая сумма тепловыделения окажется эндотермичной. На следующем этапе, после проникновения молекул воды к вновь освободившимся гидроксильным группам, суммарный эффект становится экзотермичным из-за преобладания энергии сольватации над энергией разрыва водородных связей. Такая последовательность (сольватация, разрыв водородных соседних связей и затем сольватация свободных гидроксильных групп) приводит к разделению эндо- и экзотермических эффектов, что и отражается на кинетике тепловыделения.

Естественно полагать, что кинетика последовательных процессов связана со скоростью проникновения воды в полимер. При смачивании жидкой водой целлюлозы транспорт молекул воды в полимер облегчается потому, что в этом случае преобладает капиллярный транспорт воды в слои полимера в отличие от механизма молекулярной диффузии, характерной для поглощения из паровой фазы. Как известно, капиллярный транспорт в полимер происходит значительно быстрее, чем молекулярная диффузия

Таблица 2

Теплоты взаимодействия хлопковой и микрокристаллической целлюлозы и их инклюдированных образцов с жидкой и парообразной водой при 303 К

Целлюлоза	Тепловой эффект, Дж/г		
	жидкая вода		пары воды
	экзо	эндо	экзо
Хлопковая	39,6	21,2	58,7
	80,0	13,8	92,9
Микрокристаллическая	67,9	26,7	96,8
	75,4	6,7	82,5

Примечание. Данные в числителе относятся к исходной, в знаменателе — к инклюдированной целлюлозе.

[4]. Это и объясняет более быстрое тепловыделение при смачивании целлюлозы жидкой водой и более быструю компенсацию эндотермического эффекта экзотермическим.

Для подтверждения предположения о последовательности сольватации и разрыва водородных связей были проведены дополнительные эксперименты с использованием инклюдированной целлюлозы. Хлопковую и микрокристаллическую целлюлозу инклюдировали последовательно ацетоном и четыреххлористым углеродом. Сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния, а затем для более полного удаления четыреххлористого углерода — в стандартных условиях: в вакуумном сушильном шкафу в течение 8 ч при 333 К и давлении ~10 мм рт. ст. Такой способ удаления связанный воды из целлюлозы, как известно [2], значительно уменьшает возможность образования меж- и внутримолекулярных водородных связей в структуре целлюлозных волокон, что приводит к появлению свободных гидроксильных групп, способных непосредственно гидратироваться без стадии разрыва водородных связей. Результаты определения теплот взаимодействия обработанных таким образом целлюлозы приведены в табл. 2.

Как видно, экзотермический эффект смачивания целлюлозных волокон водой и взаимодействие их с парами воды существенно возрос. В то же время эндотермический эффект заметно понизился. Экзотермический эффект на микрокристаллической целлюлозе изменился мало, а эндотермический намного уменьшился. Различие в поведении между хлопковой и мик-

рокристаллической целлюлозами свидетельствует о том, что основной процесс активации целлюлозы инклюидированием протекает в аморфной части хлопкового волокна и на высокоразвитой поверхности микрокристаллической целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 231 с.
2. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976. 367 с.
3. Цветков В. Г. В кн.: Методы исследования целлюлозы/Под ред. Карливана В. П. Рига: Зинатне, 1981.
4. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971. 372 с.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
31.V.1984

УДК 541.64 : 547.39

ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИАЛКИЛ(АРИЛ)ОКСИАЛКИЛЕНОКСИ- АЛКИЛКАРБОНАТЫ — ИНИЦИATORЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Фомин В. А., Радбиль Т. И., Сорокина Г. Н.,
Штаркман Б. П.*

В отличие от симметричных пероксидикарбонатов, широко используемых в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров [1–3], алкилмоноперкарбонаты изучены в меньшей степени [4, 5]. Это обусловлено тем, что моноэфиры перугольной кислоты могут служить активными источниками свободных радикалов в температурном интервале, близком к области использования перэфирированных карбоновых кислот.

Цель настоящей работы — исследование инициирующей способности нового ряда трет-бутилпероксиалкил(арил)оксиалкиленоксиалкилкарбонатов (I—IV) в процессе полимеризации MMA, а также определение некоторых свойств образующегося ПММА.

Исходные перкарбонаты I—IV синтезировали взаимодействием соответствующих алкил(арил)оксиалкиленоксиалкилхлорформиатов с трет-бутилгидропероксидом в среде органического растворителя в присутствии основания. Значения n_D^{20} , ММ и содержание активного кислорода $[O]_a$ в исследуемых пероксидах удовлетворительно совпадали с литературными данными [6]. Трет-бутилпероксиметоксиэтоксистеилькарбонат (I): $n_D^{20} 1,4256$, $[O]_a=6,73\%$, $M=234$; трет-бутилпероксифенилоксистеилькарбонат (II): $n_D^{20} 1,4861$, $[O]_a=5,24\%$, $M=288$; трет-бутилпероксибензилоксистеоксистеилькарбонат (III): $n_D^{20} 1,4809$, $[O]_a=5,14\%$, $M=307$; трет-бутилпероксибензилоксиизопропоксизопропилякарбонат (IV): $n_D^{20} 1,4838$, $[O]_a=4,68\%$, $M=333$. Периоды полураспада $\tau_{1/2}$ пероксидов I—IV измеряли в приборе, позволяющем отбирать пробы в токе аргона. Специально очищенный хлорбензол перед применением дополнительно перегоняли. Анализ пероксидов проводили иодометрическим методом.

Кинетику полимеризации MMA изучали термометрическим методом в стеклянных ампулах с внешним диаметром 5 мм в атмосфере аргона; навеска исследуемого вещества 0,1–0,2 г. Чистота MMA 99,98%. Расчет начальной скорости полимеризации и констант скорости инициирования проводили при 2–3%-ной конверсии мономера [7]. ММ полимера определяли вискозиметрическим методом в хлороформе при 25° и рассчитывали по формуле $[\eta]=4,8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,8}$.

Одним из основных показателей, характеризующих активность пероксидов в качестве инициатора полимеризации, является значение периода полураспада. Величины $\tau_{1/2}$ моноперкарбонатов I—IV в хлорбензоле при исходной концентрации 0,01 моль/л при 120° соответственно равны 93,