

© 1990 г. С. В. Бушин, М. А. Безрукова

## О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ АЦЕТОБЕНЗОАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

На основе теории деформационной гибкости молекул исследована и обсуждена температурная зависимость характеристической вязкости эфиров целлюлозы. Найденное соотношение для температурного коэффициента характеристической вязкости согласуется с результатами измерений, выполненных для ацетобензоата целлюлозы.

Данные о температурной зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  большого числа эфиров целлюлозы различного строения являются качественным свидетельством высокой равновесной жесткости их молекул [1]. В настоящей работе представлено количественное описание температурной зависимости невозмущенных размеров и  $[\eta]$  молекул эфиров целлюлозы на основе теории деформационной гибкости макромолекул, развитой в работах [1, 2].

Выполнены измерения температурного коэффициента вязкости  $\alpha = -d \ln [\eta] / dT$  для образца ацетобензоата целлюлозы (АБЦ) с  $M=7,5 \cdot 10^5$  (найденной из измерений скоростной седиментации и поступательной диффузии в диоксане при  $25^\circ$  [3]). Равновесная жесткость для изученного полимера охарактеризована ранее [3, 4]. Измерения  $[\eta]$  выполнены в диоксане на капиллярном вискозиметре Оствальда по обычной методике [5] для 21, 25, 40 и  $60^\circ$ . На рис. 1 приведены величины  $\ln [\eta]$  для тех же температур. Зависимость  $\ln [\eta] - T$  аппроксимируется прямой. Температурный коэффициент  $\alpha = 6,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , полученный из рис. 1, по знаку и абсолютной величине характерен для эфиров целлюлозы.

Температурный коэффициент характеристической вязкости можно представить соотношением

$$\alpha = \frac{d \ln (M_0 [\eta])}{dT} = \frac{d \ln \Phi}{dT} + \frac{3}{2} \frac{d \ln (\langle h^2 \rangle / z)}{dT}, \quad (1)$$

где  $\langle h^2 \rangle$  — среднеквадратичное расстояние между концами молекулярной цепи;  $z$  — степень полимеризации;  $M_0$  — ММ повторяющейся единицы макромолекулы;  $\Phi$  — коэффициент Флори. В связи с отсутствием у эфиров целлюлозы объемных эффектов [6] размеры их молекул не возмущены, а предельное значение коэффициента Флори  $\Phi_\infty$  не зависит от термодинамического качества растворителя и его температуры. На основании этого для достаточно высокой ММ, полагая пренебрежимым вклад первого слагаемого  $d \ln \Phi / dT$  в правой части равенства (1), будем связывать температурное изменение  $[\eta]$  эфиров целлюлозы с изменением равновесной жесткости их молекул

$$\frac{d \ln (M_0 [\eta])}{dT} = \frac{3}{2} \frac{d \ln S}{dT}, \quad (2)$$

где  $S$  — число повторяющихся единиц молекулярной цепи в сегменте Куна.

Согласно теории деформационной гибкости [1, 2], для величины  $S$  имеем

$$S = 2 \sin^{-2} (\pi - \theta) [1 - \langle \cos \varphi \rangle]^{-1} \quad (3)$$

Здесь  $(\pi - \theta) = 110^\circ$  — валентный угол у атома кислорода связи пиранозных колец полиглюкозидной цепи. Деформация структуры полиглюкозидной цепи характеризуется при этом величиной угла  $\varphi$  отклонения направления связей  $OC_1$  и  $OC_4$  в каждой третьей повторяющейся единице

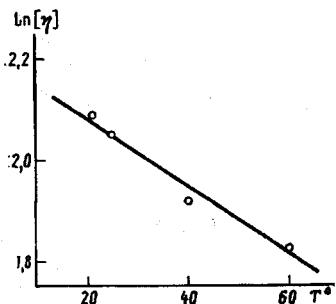


Рис. 1. Зависимость  $\ln[\eta]$  от температуры

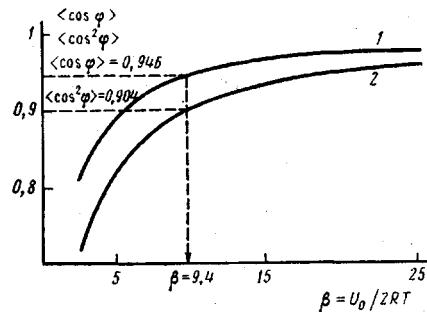


Рис. 2. Зависимости  $\langle \cos \varphi \rangle$  (1) и  $\langle \cos^2 \varphi \rangle$  (2) от  $\beta = U_0 / 2RT$

полиглюкозидной цепи относительно плоскости, проведенной через направления тех же связей в двух предыдущих повторяющихся единицах. Согласно формуле (3), температурное изменение равновесной жесткости молекул эфиров целлюлозы следует связывать прежде всего с изменением величины  $\langle \cos \varphi \rangle$ , представленной как функция температуры формулой

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos \varphi \exp[-U_0(1-\cos \varphi)/2RT] d\varphi}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \exp[-U_0(1-\cos \varphi)/2RT] d\varphi}, \quad (4)$$

где  $U_0$  — энергия активации перехода *транс*-расположения связей вращения трех последовательных повторяющихся единиц полиглюкозидной цепи к *цис*-расположению,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. Используя в уравнении (2) соотношение (3), находим

$$\frac{d \ln(M_0[\eta])}{dT} = \frac{3}{2} \frac{d \langle \cos \varphi \rangle / d\beta}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \frac{d\beta}{dT}, \quad (5)$$

где  $\beta = U_0 / 2RT$ . Нетрудно показать (исходя из формулы (4)) справедливость соотношения

$$d \langle \cos \varphi \rangle / d\beta = \langle \cos^2 \varphi \rangle - \langle \cos \varphi \rangle^2, \quad (6)$$

причем

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^2 \varphi \exp[-U_0(1-\cos \varphi)/2RT] d\varphi}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \exp[-U_0(1-\cos \varphi)/2RT] d\varphi} \quad (7)$$

Таким образом, полагая  $U_0$  в исследуемом интервале температур постоянной величиной, находим

$$\alpha = \frac{d \ln(M_0[\eta])}{dT} = -\frac{3U_0}{4RT^2} \frac{\langle \cos^2 \varphi \rangle - \langle \cos \varphi \rangle^2}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \quad (8)$$

На рис. 2 представлены зависимости  $\langle \cos \varphi \rangle$  и  $\langle \cos^2 \varphi \rangle$  от параметра  $\beta = U_0 / 2RT$ , рассчитанные по формулам (4) и (7).

Для изученного образца АБЦ, согласно данным работ [3, 4], величина  $S=40,8$ , что приводит к  $\langle \cos \varphi \rangle = 0,946$  (по формуле (3)) и к  $\langle \cos^2 \varphi \rangle = 0,902$  и  $\beta = 9,4$ , как показано на рис. 2. Итак, согласно формуле (8), находим при  $300\text{ K}$  величину  $\alpha = -6,2 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ . Рассчитанная величина  $\alpha$  согласуется с экспериментально найденной.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 378 с.
2. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2681.
3. Цветков В. Н., Бушин С. В., Безрукова М. А., Астапенко Э. П., Хрипунов А. К., Котовская Н. П., Денисов В. М., Петропавловский Г. А. // Химия древесины. 1990. № 3.
4. Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Уринов Э., Хрипунов А. К., Куценко Л. И. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 31. № 7. С. 1547.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 719 с.
6. Цветков В. Н. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 9. С. 1678.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10.10.89

УДК 541.64:547'128

© 1990 г. Т. Н. Колосова, Р. М. Асеева, А. А. Жданов,  
А. Л. Русанов, Н. А. Курашева, Л. И. Кутейникова

#### ГОРЮЧЕСТЬ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИ(АЛКИЛ)АРИЛСИЛОКСАНОВ

Определены показатели горючести фосфорсодержащих ПДМС. Кислородный индекс полимеров зависит от ММ, наличия и количества фосфора в боковой цепи макромолекулы. Методом термогравиметрического анализа установлена связь термоокислительной стабильности фосфорсодержащих ПДМС с их горючестью.

Известно, что органические производные фосфиноксидов используют в качестве модификаторов различных полимеров с целью снижения их горючести [1, 2]. Для этой цели было проведено сравнительное изучение влияния различных факторов (относительного содержания метил[диэтилфосфорил]этил] силоксановых звеньев, природы концевых групп и боковых заместителей на некоторые показатели горючести ПДМС.

ТГА осуществляли на воздухе на дериватографе фирмы МОМ при скорости нагревания 5 град/мин. Навески образцов 50 мг. Использовали образцы диалкил(арил)силоксановых олигомеров, модифицированных метил[2-(диэтилфосфорил)-этил]диэтоксисиланом. Синтез и определение физико-химических свойств полученных продуктов описаны в работе [3].

Горючость оценивали по кислородному индексу (КИ) в условиях испытаний (ГОСТ 12.1.044-84).

Исследуемые полидиалкил(арил)силоксаны, в том числе модифицированные метил[диэтилфосфорил]этил]диэтоксисиланом, представляют собой прозрачные вязкие жидкости [3]. Для определения КИ вещество наносили на полоску асбокартона. Избыток после пропитки удаляли. Другими показателями горючести служили температура самовоспламенения олигомерных веществ на воздухе, период индукции и температурный коэффициент самовоспламенения [4].

В табл. 1 приведены структурные формулы исследуемых образцов и показатели их горючести.

Сравнение ПДМС I – IV, отличающихся природой концевых групп и ММ, показывает, что последний фактор имеет наиболее существенное зна-