

СОРБЦИЯ ВОДЫ ЭФИРАМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ГИДРАТНЫЕ ЧИСЛА КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

А.А. Борисевич, А.Е. Чалых

ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4

e-mail: delphine_07@mail.ru

Для прогнозирования сорбции воды полимерными материалами широко используется метод групповых вкладов. Однако вопрос о численных значениях гидратных чисел функциональных групп мономерных звеньев полимеров остается открытым. Ранее нами были определены гидратные вклады карбоксильной группы полиакриловой кислоты в широком диапазоне относительных влажностей и молекулярных масс полимера. В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований сорбционной емкости эфиров целлюлозы разной степени замещения (СЗ).

Измерения проводились в диапазоне относительных влажностей (р/ps) от 0,10 до 0,98 на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевыми спиралями чувствительностью не менее 1мг/мм и оптической системой регистрации. Для интерпретирования были привлечены полученные ранее данные по аннигиляции позитронов.

На рисунке представлены типичные изотермы сорбции для ацетатов целлюлозы со СЗ от 0,6 до 3,0. Видно, что S – образные изотермы наблюдаются для незамещенной целлюлозы и АЦ со СЗ до 2,0. При более высоких СЗ изотермы вогнуты. Показано, что S-образность изотерм обусловлена заполнением молекулами воды свободного объема. Термическая обработка образцов целлюлозы и ее эфиров приводит к вырождению Ленгмюровской составляющей изотерм сорбции. Построена зависимость сорбционной емкости от СЗ макромолекул сорбатов.

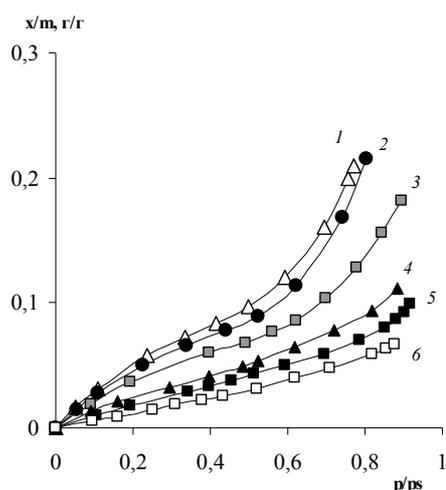


Рис.1 Изотермы сорбции паров воды эфирами целлюлозы различной СЗ: 1 – 0,6, 2 – 1,21, 3 – 1,7, 4 – 2,00, 6 – 2,7, 8 – 3,00 при 30⁰С.

Показано, что существует критическая степень этерификации, для которой изменяется значение гидратного числа гидроксильной группы мономерного звена. Высказано предположение, что описанный эффект обусловлен экранированием ОН- групп менее гидрофильным фрагментом звена.

Показано, что при использовании гидратных чисел следует учитывать окружение гидрофильных и гидрофобных группировок.