

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
ЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

Т. И. Самсонова

Структурно-механические свойства растворов полимеров наиболее полно характеризуют особенности полимеров, определяющие их высокую эластичность, наличие межмолекулярного взаимодействия и образование сетчатых пространственных структур [1]. Эти свойства растворов чувствительны к изменениям состава и строения макромолекул и зависят от молекулярного веса, полидисперсности высокомолекулярных соединений и от концентраций их растворов.

В данной работе изучались структурно-механические свойства растворов этилцеллюзы в зависимости от ее состава и растворителей.

Исследовались растворы различных образцов этилцеллюзы со следующими характеристиками.

Исходная этилцеллюзоза НИ—этоксильное число=48,5%; мол.вес (M)=
 $=60 \cdot 10^3$; характеристическая вязкость $[\eta] = 2,20 \text{ дл/г}$. Окисленные образцы этой этилцеллюзозы: НИ-3—этоксильное число=46,7%, $M = 40 \cdot 10^3$, $[\eta] = 1,3$ и НИ-5—этоксильное число=42,0%, $M = 25 \cdot 10^3$, $[\eta] = 0,6$, а также неокисленная этилцеллюзоза К с более низкой степенью замещения: этоксильное число=44,5%, $M = 70 \cdot 10^3$, $[\eta] = 2,20$.

Содержание зольных примесей во всех предварительно очищенных образцах было $0,08 \pm 0,01\%$. Окисление этилцеллюзозы проводили по методике, описанной в работе [2], при нагревании в атмосфере кислорода при 120° . Как было показано, термоокисление приводит к снижению молекулярного веса и увеличению полидисперсности этилцеллюзозы [4], а также к снижению степени замещения и к увеличению и возникновению новых функциональных групп: перекисных, карбонильных и карбоксильных [2, 3].

Структурно-механические свойства изучали в двух капиллярных вискозиметрах: с радиусом $R = 0,036 \text{ см}$ и объемом шарика $V = 1,64 \text{ см}^3$ и $R = 0,056 \text{ см}$ и $V = 1,90 \text{ см}^3$, а также на приборе типа Шведова с коаксиальными цилиндрами [5].

В табл. 1 приведены результаты измерений в капиллярных вискозиметрах зависимости вязкости от градиента скорости (G) для растворов этилцеллюзозы различной концентрации в бензиловом спирте.

Средний градиент скорости рассчитывали по формуле Кроепелина [6]:

$$\bar{G} = \frac{8}{3} \frac{V}{\pi R^3 t}, \quad (1)$$

напряжение на стенке капилляра по формуле

$$P = \frac{R}{2} \frac{dP}{dx} = \frac{pR}{2t}, \quad (2)$$

а вязкость по формуле Ньютона:

$$\eta = \frac{P}{G}, \quad (3)$$

где V — объем жидкости, протекающей через капилляр (объем шарика);

Таблица 1

Структурная вязкость растворов этилцеллюзы в бензиловом спирте при 22°

Образцы этилцеллюзы	с, г/100 мл	$\eta = l(G)$										$\Delta \eta$
		G	η	60,0	101,7	127,4	155,5	217,2	299,3	384,1	496,67	
Чистый растворитель				0,0954	0,0954	0,0954	0,0952	0,0954	0,0952	0,0955	0,0954	
НИ	5	<i>p</i>	15,96	23,21	30,72	40,06	55,76	94,34	125,52	—	—	3,5
		<i>G</i>	0,877	0,909	1,606	2,106	2,927	4,981	6,869	—	—	
		η	19,44	19,12	19,04	18,95	18,96	18,92	18,76	—	—	
НИ	2	<i>p</i>	12,23	14,68	20,71	27,42	40,51	45,63	70,89	102,2	—	1,7
		<i>G</i>	6,747	8,096	11,46	15,29	22,59	25,5	39,88	57,34	—	
		η	1,806	1,806	1,799	1,786	1,786	1,778	1,776	1,775	—	
НИ	1	<i>p</i>	9,99	14,8	20,5	27,7	37,2	49,1	60,9	83,3	—	1,0
		<i>G</i>	17,11	25,40	35,51	47,75	69,60	85,21	106,2	145,7	—	
		η	0,5686	0,5686	0,5684	0,5668	0,5657	0,5638	0,5626	0,5604	—	
НИ-3	5	<i>p</i>	17,30	26,06	39,50	53,60	69,20	89,79	109,4	131,1	—	11,1
		<i>G</i>	3,465	5,361	8,334	11,54	14,94	19,42	24,29	29,05	—	
		η	4,973	4,834	4,707	4,629	4,613	4,606	4,486	4,421	—	
НИ-3	1	<i>p</i>	9,842	17,69	29,94	34,19	44,25	59,98	70,71	84,95	—	2,5
		<i>G</i>	32,01	57,53	80,99	111,8	145,2	195,8	234,1	281,7	—	
		η	0,3034	0,3012	0,3009	0,2995	0,2986	0,2976	0,2962	0,2956	—	
НИ-5	5	<i>p</i>	12,80	20,77	30,84	38,81	57,71	79,20	104,1	116,4	—	13,5
		<i>G</i>	20,82	33,08	49,64	63,67	90,97	135,1	181,4	203,4	—	
		η	0,6613	0,6272	0,6186	0,6072	0,5882	0,5860	0,5725	0,5708	—	
НИ-5	1	<i>p</i>	9,439	11,54	12,80	19,46	27,60	36,41	52,47	76,14	—	3,8
		<i>G</i>	57,80	73,57	82,63	125,6	177,4	235,7	343,9	500,7	—	
		η	0,1548	0,1536	0,1518	0,1516	0,1515	0,1500	0,1494	0,1489	—	

П р и м е ч а н и е: с — концентрация, г/100 мл; *p* — напряжение на стенках капилляра, дин/см²; *G* — градиент скорости, сек⁻¹; η , пуз.

R и l — радиус и длина капилляра, t — время истечения и P — перепад давления на концах капилляра.

Как видно из табл. 1, степень структурирования, которая может быть выражена как

$$\Delta \eta = \frac{\eta_{\max} - \eta_{\min}}{\eta_{\max}} \cdot 100,$$

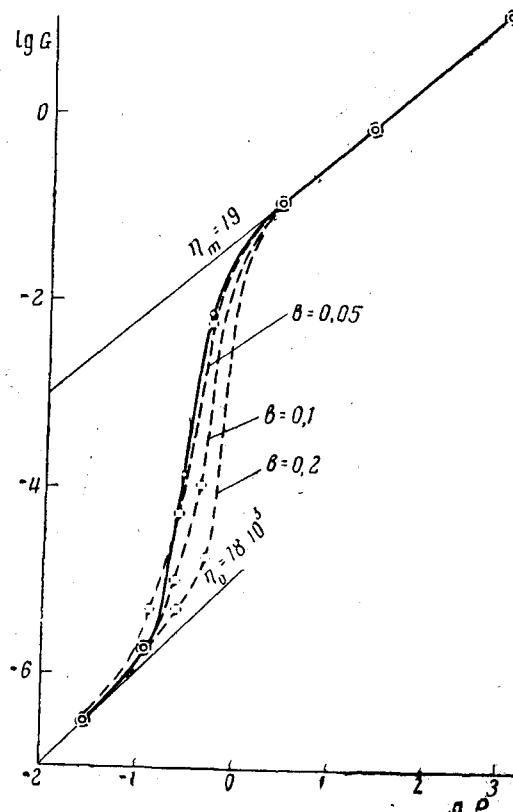
растет с увеличением концентрации раствора и со степенью окисления этилцеллюлозы, несмотря на то, что при окислении уменьшается молекулярный вес, а следовательно, и абсолютная вязкость ее растворов. Это увеличение степени структурирования может быть вызвано усилением межмолекулярного взаимодействия в растворе между молекулами этилцеллюлозы за счет появления новых функциональных групп.

В растворах этилцеллюлозы в различных растворителях, в том числе и в спирто-бензольной смеси, структурная вязкость была обнаружена в ряде работ [7, 8]. Используя капиллярные вискозиметры для измерения структурной вязкости, редко удается получить полную кривую течения даже при применении набора капилляров.

Кривая течения, т. е. кривая зависимости вязкости от G или напряжения

Кривая течения для раствора этилцеллюлозы НИ-5 в бензиловом спирте (при 22°) (18,5 г/100 мл)

Сплошная линия — экспериментальная кривая, пунктирные линии — теоретические кривые



от G , дает очень ценные характеристики структурированных систем, такие как вязкость неразрушенной структуры η_0 , вязкость практически разрушенной структуры η_m , прочность пространственной сетки и др. Как было показано в работах [9—10], градиент скорости в точке перегиба кривой течения G является линейной функцией молекулярного веса. На этом основании в этих работах рекомендуется проводить определение молекулярных весов полимеров из реологических данных, а из кривой течения оценить полидисперсность высокомолекулярных соединений.

Для растворов этилцеллюлозы в бензиловом спирте были получены полные кривые течения, одна из которых приведена в логарифмическом масштабе (сплошная линия) на рисунке. Эта кривая течения для 18,5%-ного раствора этилцеллюлозы НИ-5 ($t = 22^\circ$) была получена на приборе типа Шведова при испытании этого раствора в широкой области градиентов скорости (от $3 \cdot 10^{-7}$ до 12). Она характеризуется вязкостью неразрушенной структуры ($\eta_0 = 75 \cdot 10^3$ пуз) и вязкостью практически разрушенной структуры ($\eta_m = 19$ пуз). Резкое разрушение пространственной сетки происходило при напряжении $\sim 0,2$ дин/ см^2 .

Кривые течения для растворов этилцеллюлозы обладали большим перепадом вязкости в довольно узкой области напряжений. Поэтому ни одна из них не удовлетворяла феноменологической формуле, выведенной Филипповым [11], но вполне удовлетворительно совпадает с теоретической кривой, вычисленной по уравнению Михайлова и Лихтгейма [12]:

$$\eta' = \eta_m + (\eta_0 - \eta_m) \frac{P/b}{\sinh P/b}, \quad (4)$$

где η' — эффективная вязкость, P — напряжение; b — константа $= 2kT/\delta$ (δ — среднее расстояние между растворенными частицами при данной температуре, k — константа Больцмана).

Постоянная b определяется, как условная граница прочности (P_r) практически неразрушенной структуры [12].

Из наших экспериментальных кривых течения трудно определить значение b , так как при построении кривой течения использовались значения вязкости, вычисленные по величинам постоянных скоростей течения, устанавливавшихся в конце опытов после того, как наступит равновесие между разрушенной и восстановленной структурой и произойдет некоторое упрочнение пространственной сетки за счет ориентации молекул в потоке. Теория, на основании которой было выведено уравнение [4], не учитывает этого упрочнения сетки. Поэтому значение b при построении теоретической кривой подбирали путем подстановки значения b , близкого к прочности структуры.

На рисунке сплошной линией проведена экспериментальная кривая течения, а пунктирными линиями — теоретические кривые со значениями $b = 2,0, 0,1$ и $0,05 \text{ дин}/\text{см}^2$. Наилучшее совпадение получается при значении $b = 0,05 \text{ дин}/\text{см}^2$.

Структурно-механические свойства концентрированных растворов этилцеллюлозы чрезвычайно чувствительны к изменениям в составе этилцеллюлозы, в то время как гидродинамические свойства молекул в разбавленных растворах (при бесконечном разбавлении) мало изменяются в зависимости от степени замещения и возникновения новых функциональных групп [4].

В табл. 2 и 3 приведена зависимость структурно-механических свойств растворов этилцеллюлозы в бензиловом спирте и в дигидрофталате от степени замещения и окисления, от молекулярного веса и концентрации раствора.

Как видно из табл. 2 и 3, растворы высокозамещенной этилцеллюлозы в бензиловом спирте образуют пространственные сетки в сравнительно короткий промежуток времени — эти пространственные сетки резко разрушаются при напряжениях $\sim 0,2 \text{ дин}/\text{см}^2$ и характеризуются резким перепадом вязкости в узкой области напряжений, — в то время как низкозамещенная этилцеллюлоза К медленнее (приблизительно в 20 раз) образует пространственные сетки и с меньшим перепадом вязкости. В дигидрофталате зависимость от степени замещения противоположная.

Объяснение экспериментальных результатов, приведенных в табл. 2 и 3, может быть дано на основании представления о существовании в растворе пространственной сетки с ограниченным временем жизни контактов τ [13]. Прочность пространственной сетки является мерой межмолекулярного взаимодействия и функцией времени жизни и числа контактов. Последняя определяется концентрацией раствора, химической природой, размером и конформацией макромолекул в растворе. τ зависит от состава молекул, т. е. характера и числа взаимодействующих групп, природы растворителя и от интенсивности броуновского движения макромолекул. Для того чтобы могла образоваться прочная пространственная сетка, необходима достаточно высокая концентрация раствора. Но увеличение концентрации приводит, с одной стороны, к увеличению числа потенциально возможных контактов и, с другой стороны, увеличение вязкости

Таблица 2

Зависимость структурно-механических свойств растворов этилцеллюлозы в бензиловом спирте от состава этилцеллюлозы при 22°

Образец этилцеллюлозы	Этоxильное число	$M \cdot 10^{-3}$	с	Время, сутки	$\eta = f(p)$								P_r	
					p	η	0,042 4300	0,105 4300	0,463 4200	2,345 4300	5,168 4200	7220 4200	— —	
К	44,5	70	18,5	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
К	44,5	70	18,5	40	p	η	1,46 78000	14,6 75000	103,0 9000	1139 9000	— —	— —	— —	20
К	44,5	70	10	2	p	η	0,05 8876	0,52 434	8,00 270	109 250	— —	— —	— —	0,1
К	44,5	70	10	20	p	η	0,05 $1,4 \cdot 10^5$	0,10 $1,4 \cdot 10^6$	0,52 434	1,04 424	33,8 270	321 260	3096 250	0,3
НИ	48,5	60	18,5	2-3	p	η	0,50 $4 \cdot 10^5$	0,13 $2 \cdot 10^5$	0,26 $9 \cdot 10^3$	0,52 $6 \cdot 10^3$	1,19 $3 \cdot 10^3$	25,1 $2 \cdot 10^3$	2335 $2 \cdot 10^3$	0,2
НИ-5	42,0	25	18,5	2	p	η	0,026 $7,8 \cdot 10^4$	0,13 $7,2 \cdot 10^4$	0,26 $1,7 \cdot 10^4$	0,52 67	2,5 20	24 19	239 19	0,2

Таблица 3

Зависимость структурно-механических свойств растворов этилцеллюлозы в дигидрофталате от степени замещения

Образец этилцеллюлозы	Этоxильное число	$M \cdot 10^{-3}$	с	$\eta = f(p)$								P_r	
				p	η	4,9 $4 \cdot 10^7$	13,5 1091	27,8 275	50,7 40,9	— —	— —		
К	44,5	70	3	—	—	—	—	—	—	—	—	5	
НИ	48,5	60	10	p	η	0,52 $2 \cdot 10^6$	1,04 $2 \cdot 10^6$	4,9 $7 \cdot 10^5$	10,2 $1,10^4$	93 $7 \cdot 10^3$	400 $4 \cdot 10^3$	2678 $2 \cdot 10^3$	9

Примечание: p — прочность пространственной сетки; c — концентрация в г/100 мл; t — время образования структуры (в сутках).

раствора мешает броуновскому движению макромолекул. Требуется более длительное время для приобретения макромолекулами таких взаимных ориентаций, при которых потенциальные контакты реализуются наиболее полным образом. Так, для того чтобы могла образоваться пространственная сетка, обладающая достаточной прочностью, потребовалось в случае этилцеллюлозы К концентрация не менее чем 10%, но при дальнейшем увеличении концентрации значительно увеличилось время образования структуры.

Для 18,5%-ного раствора этилцеллюлозы К для этого потребовалось 40 суток, а для 10%-ного раствора было достаточно 10 суток (табл. 2). Аналогичное влияние оказывает молекулярный вес и полидисперсность, особенно наличие высокомолекулярных примесей. Увеличение M приводит к повышению вязкости раствора и прочности структурной сетки, но, с другой стороны, снижается интенсивность броуновского движения

Таблица 4

Влияние растворителя на [η] этилцеллюлозы НИ при 20°

[η], дл/г	Растворитель
2,20	Спирт—бензол (1:4)
2,20	Бензиловый спирт
1,85	Этилацетат
1,75	Ацетон

(падают коэффициенты поступательной и поворотной диффузии), увеличивается время структурообразования. В растворе этилцеллюлозы К в бензиловом спирте, кроме важного фактора — наличие большего числа гидроксильных групп, чем у НИ (см. ниже), — на время образования структуры оказало значительное влияние то, что этилцеллюлоза К имеет больший средний молекулярный вес, а также наличие высокомолекуляр-

а также налипко высокомолекулярных фракций. Данные о молекулярных весах и полидисперсности были получены при изучении этих же образцов этилцеллюлозы на ультрацентрифуге и из диффузионных измерений [4]. Особенно большое влияние на структурно-механические свойства растворов этилцеллюлозы оказывает природа растворителя. Бензиловый спирт является хорошим растворителем для этилцеллюлозы, о чем мы могли судить по характеристическим вязкостям одного образца этилцеллюлозы в разных растворителях (табл. 4).

Несмотря на то, что $[\eta]$ для этилцеллюлозы К и НИ в бензиловом спирте одна и та же, явление структурирования в этом растворителе зависит от степени замещения. Так, низкозамещенная этилцеллюлоза К, т. е. с большим числом OH-групп, в бензиловом спирте лучше сольватируется. Поэтому процесс структурообразования замедлен, и только после 40 дней образуется пространственная сетка, которая имеет меньший перепад вязостей, чем для раствора той же концентрации (18,5%) этилцеллюлозы НИ (время структурообразования 2–3 суток, табл. 2). Значение η_m у обоих образцов одного порядка, но для К ($\eta_m = 9000$) она немного выше, чем для НИ ($\eta_m = 2000$), что находится в соответствии с их молекулярными весами. В дибутилфталате, который лучше сольвирует неполярную часть молекулы [14], зависимость от степени замещения — противоположная. В этом растворителе этилцеллюлоза К, наоборот, образует прочные пространственные сетки даже при 3%-ной концентрации, с большим перепадом вязости. Поскольку между молекулами этилцеллюлозы в этом растворителе очень повышено взаимодействие и низка концентрация растворов, процесс структурообразования идет быстрее. 3%-ный раствор этилцеллюлозы имеет очень большой перепад вязости при изменении напряжения от $5 \cdot 10^3$ до 40 пас . Прочность и η_0 у 3%-ного раствора К выше, чем у 10%-ного раствора НИ (для НИ: $\eta_0 = 2 \cdot 10^6$, а $\eta_m = 2 \times 10^3$, табл. 3). Все перечисленные факторы, влияющие на скорость образования и прочность пространственной сетки, действуют и в растворах окисленной этилцеллюлозы. Снижение молекулярного веса и увеличение числа функциональных групп значительно ускоряют процесс структурообразования. Возникновение новых функциональных групп приводят

к резкому увеличению межмолекулярного взаимодействия в растворе. Увеличение этого фактора значительно перекрывает эффект снижения молекулярного веса. При одной и той же концентрации прочность пространственной сетки и вязкость практически неразрушенной структуры у окисленных образцов НИ-3 и НИ-5 остаются такими же, как и у неокисленной, но резко снижаются вязкости практически разрушенной структуры (табл. 2).

В заключение выражаю признательность С. Н. Данилову за предложенную тему; П. А. Ребиндеру, а также Л. В. Ивановой-Чумаковой за предоставленную возможность проведения части работы и за полезные советы при обсуждении результатов исследования. Выражаю также благодарность С. Я. Френкелью за плодотворное обсуждение результатов данной работы.

Выходы

1. Изучены структурно-механические свойства растворов различных по составу образцов этилцеллюлозы при концентрациях от 1 до 18,5%.

2. Получены полные кривые течения для растворов этилцеллюлозы, которые удовлетворительно описываются уравнением Михайлова и Лихтгейма.

3. Показано, что структурно-механические свойства — прочность и время образования пространственной сетки, а также изменения вязкости с увеличением напряжения, — зависят от состава молекул этилцеллюлозы, от ее молекулярного веса, природы растворителя и концентрации раствора.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

- П. А. Ребиндер, Л. В. Иванова-Чумакова, Успехи химии и технологии полимеров, 2, 146, 1957.
- О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Ж. прикл. химии, 31, 601, 1958.
- О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Е. Н. Матвеева, Докл. АН СССР, 114, 789, 1957.
- Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 20, 67, 1958.
- Т. И. Самсонова, Л. В. Иванова-Чумакова, Коллоидн. ж., 19, 343, 1957.
- Н. Сгерелин, Koll.-Z., 47, 294, 1929.
- С. Н. Данилов, Р. С. Александрова, Сб. Пластмассы, 1, 100, 1935; С. Н. Ушаков, Р. С. Александрова, Сб. Пластмассы, 2—4, 1, 1932.
- С. А. Гликман, О. Г. Ефремова, Докл. АН СССР, 81, 1088, 1951. С. А. Гликман, О. Г. Ефремова, В. М. Аверьянова, Ж. общей химии, 24, 1427, 1954. О. Г. Ефремова, Н. К. Косярева, А. Н. Кондрашова, С. А. Гликман, Ж. прикл. химии, 30, 142, 1957.
- К. Edelman, Faserforschung u. Textiltechnik, 3, 2, 344, 1952; Koll.-Z., 145, 92, 1956.
- I. Schurz, Koll.-Z., 147, 57, 1956; J. Colloid Sci., 14, 492, 1959.
- W. Philippoff, Koll.-Z., 71, 1, 1935.
- Н. В. Михайлов, А. М. Лихтгейм, Коллоидн. ж., 17, 364, 1955.
- С. Маск, J. Polymer Sci., 13, 69, 279, 1954; L. Furukawa, J. Polymer Sci., 15, 79, 1955.
- С. М. Липатов, С. И. Meerzon, Коллоидн. ж., 12, 122, 1950.

INVESTIGATION OF SOLUTIONS OF ETHYLCELLULOSE OF VARYING CHEMICAL COMPOSITION

T. I. Samsonova

Summary

The structural and mechanical properties of 1 to 18.5% solutions of ethylcellulose of varying composition have been investigated. Complete flow curves have been obtained for the solutions, satisfactorily obeying the Mikhailov-Likhtheim equation. The structuro-mechanical properties, namely, strength and time of three-dimensional lattice formation as well as the change in viscosity with stress have been shown to depend upon the composition of the ethylcellulose molecule and its molecular weight, as well as upon the nature of the solvent and the concentration of the solution.