

661.728.82

## О СТРУКТУРЕ РАСТВОРОВ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*С. А. Гликман, В. М. Аверьянова, Л. И. Хомутов*

Частично омыленные ацетаты целлюлозы (АЦ), содержащие от 52 до 58% связанной уксусной кислоты (что соответствует замещению от 2,2 до 2,6 ацетильных групп из трех возможных), растворимы в ацетоне. Однако однородность растворов, получаемых из нефракционированных производственных партий, неполная. Нерастворимые примеси нецеллюлозного характера или обрывки волоконец, недостаточно эфиризованных или недостаточно омыленных, легко удаляются фильтрацией. Но даже освобожденные от этих примесей растворы нельзя считать истинными; их однородность и равновесность нарушаются наличием структур, обнаруживаемых визуально в виде сгустков, или косвенно по реологическим данным. Сгустки, в заводской практике именуемые «геликами», не только затрудняют прядение волокна из растворов, вызывая засорение фильтр и частые обрывы нитей, но оказывают влияние и на физико-механические свойства получаемого волокна. Образование макро- и микроструктур в растворах АЦ, обязанное возникновению лабильных или стойких межмолекулярных связей, является причиной сильного изменения вязкости с концентрацией и температурой и тиксотропных явлений. Однако характер и природа надмолекулярных структур, существующих в концентрированных растворах АЦ, недостаточно ясны. Изучению этих вопросов посвящена излагаемая работа.

Неоднородные и неравновесные растворы часто называют «структурированными». Их экспериментально определяемая «вязкость» — понятие неопределенное, даже не имеющее физического смысла. От такой «вязкости» надо отличать «структурную вязкость» неионовых однородных жидкостей, вязкость, изменяющуюся в зависимости от скорости течения. Термин «структурная вязкость» введен в 1925 г. Остальдом [1] и сейчас применяется многими [2] для обозначения изменяющейся в зависимости от градиента скорости вязкости истинных растворов полимеров. Течение таких растворов — «псевдоэластическое» (термин де Виля [3]) — качественно отличается от «пластического» течения бингамовских тел и студней тем, что имеет место при любых, самых малых напряжениях сдвига, как бы ни была высока вязкость жидкости. Между тем, пластическое течение бингамовского тела характеризуется наличием предела упругости (РК), т. е. некоторого предельного напряжения сдвига, ниже которого течение практически не наблюдается. При изменении термодинамических условий из истинного раствора может выделиться фаза, образованная молекулами, отличающимися более высокой энергией когезии. Фаза эта иногда выделяется в виде более или менее плотных сгустков, создающих явную дискретность раствора, либо в виде рыхлой студневой сетки, охватывающей весь объем. Однако единая структура слабых студней легко разрушается.

Примером могут служить «гель-растворы», которыми являются сильно разбавленные растворы агара и желатина при комнатных температурах. Такие «растворы» по своему существу являются студнями, т. е. бингамовскими телами. При исследовании их достаточно прецизионными методами обнаруживается предел упругости, что было впервые установлено Шведовым [4]. Кроме того, они отличаются от истинных растворов полимеров сильно выраженным явлением тиксотропии. Но хотя в гель-растворах, как и в студнях, некоторые молекулы прочно связаны между собой, образуя трехмерный студневый каркас, однако стойких, т. е. длительно существующих, связей в единице объема мало, и время тиксотропного восстановления разрушающей при тече-

чении структуры относительно коротко. Поэтому зависимость их «вязкости» от градиента скорости часто бывает подобна зависимости, характерной для псевдопластического течения истинных растворов полимера.

Структурная вязкость (псевдопластическое течение) истинных растворов полимеров имеет сложную природу [2]. Но в случае более или менее концентрированных растворов зависимость вязкости от градиента скорости определяется главным образом тем, что ассоциаты цепных молекул, т. е. статистически возникающие в растворе межмолекулярные группы, разрушающиеся при сдвиге слоев ламинарного потока, не успевают полностью восстанавливаться и, таким образом, их эффективный объем с увеличением градиента скорости в большей или меньшей степени уменьшается [5, 6].

Для слабых студней и гель-растворов характерно сочетание явлений тиксотропии, обвязанной разрушению и восстановлению студневых макроструктур с их более или менее прочными связями, и структурной вязкости, обвязанной деформации и распаду лабильных ассоциатов макромолекул. В некоторых случаях оба явления (тиксотропии и структурной вязкости) могут быть изучены параллельно в одной и той же системе, поскольку время тиксотропного восстановления студневой структуры много больше, чем время восстановления ассоциатов [7]. В других случаях явление тиксотропии затемняет проявление структурной вязкости, а частичное разрушение студневых макроструктур, приводящее к сдвигу обломков макроструктур, может быть принято за течение псевдопластическое.

Подлинное течение студней или гель-раствора может быть изучено в условиях достаточно медленной деформации, обеспечивающих полноту релаксации [8]. Так, определяемую вязкость, в отличие от кажущейся вязкости, можно называть «тиксотропной» или (по Ребиндери) «релаксационной» вязкостью. Однако некоторое представление о «степени структурирования» гель-растворов и структурной вязкости истинных растворов дает отношение значений их кажущейся вязкости при разных градиентах скорости  $\eta_1/\eta_2$  [6]. Пользуясь этими, хотя и условными, единицами, получаем возможность сравнивать между собой состояния различных систем или одной системы в разных физических условиях.

Предметом нашего исследования были растворы а) в бензиловом спирте и б) в ацетоне нескольких производственных партий АЦ с близкими значениями ацетильных чисел (порядка 54%) и характеристической вязкости (1,4–1,5). 5%-ные растворы этих АЦ в бензиловом спирте, полученные при 60–80°, по охлаждении до 25° образуют студни с явно выраженным пределом текучести. В табл. 1 приведены значения их упруго-вязких констант, определенные методом тангенциального смещения пластиинки, разработанным Ребиндлером [9] и примененным нами ранее для изучения студней других целлюлозных материалов [10].

Таблица 1  
Упруго-вязкие характеристики 5%-ных студней ацетилцеллюлозы  
[в бензиловом спирте при 25°]

| Образец ацетилцеллюлозы | Ацетильное число, % | Характеристическая вязкость в ацетоне [ $\eta$ ] | Модуль упругости, $E \cdot 10^{-3}$ | Релаксационная вязкость, $\eta_1 \cdot 10^{-3}$ | Предел упругости, $PR \cdot 10^{-3}$ |
|-------------------------|---------------------|--|-------------------------------------|---|--------------------------------------|
| 932                     | 54,6                | 1,42   | 2,0                                 | 1,1   | 10,2                                 |
| 708                     | 55,2                | 1,46   | 2,9                                 | 3,4   | 12,2                                 |
| 967                     | 54,7                | 1,46   | 1,6                                 | 2,8   | 8,9                                  |
| 871                     | 54,1                | 1,50   | 2,8                                 | 1,3   | 15,6                                 |

1%-ные растворы тех же образцов в бензиловом спирте образуют студни слабые, тиксотропные. 0,5%-ные растворы при 25° являются гель-растворами, подобными водным растворам желатины. Определение их кажущейся вязкости капиллярным методом при разных напряжениях сдвига дает картину, аналогичную наблюдаемой для псевдопластического течения истинных растворов полимеров.

Однако аналогия здесь только кажущаяся. При дальнейшем разбавлении явно обнаруживается неоднородность растворов: вторая фаза выделяется из них в виде рассеянных в объеме раствора и при стоянии осаждающихся на стенах сосуда небольших густоков. Подобные явления мы наблюдали для растворов этилцеллюлозы в бензоле [11].

Для изучения реологических свойств 0,5%-ных растворов АЦ в бензиловом спирте использовали вискозиметр Оствальда с радиусом капил-

Таблица 2

## Вязкость 0,5%-ных гель-растворов ацетилцеллюлозы в бензиловом спирте

| Образец        | Условия растворения и термической обработки | Время старения при 25°, дни | $\eta_{\text{абс}}$<br>при $P =$<br>=20 дин/см <sup>2</sup> ,<br>сн | отн при $P$ , дин/см <sup>2</sup> |      |      | Степень структурности          |                                |
|----------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------------|------|------|--------------------------------|--------------------------------|
|                |   |                             |   | 20                                | 160  | 320  | $\frac{\eta_{20}}{\eta_{160}}$ | $\frac{\eta_{20}}{\eta_{320}}$ |
| 1              | 2   | 3                           | 4   | 5                                 | 6    | 7    | 8                              | 9                              |
| 932<br>(смесь) | Растворение<br>6 час. при 60°               | 0,2                         | 8,54  | 1,69                              | 1,65 | 1,63 | 1,03                           | 1,03                           |
|                |   | 1                           | 8,34  | 1,65                              | 1,64 | 1,54 | 1,07                           | 1,07                           |
|                |   | 3                           | 7,83  | 1,55                              | 1,50 | 1,46 | 1,04                           | 1,06                           |
|                |   | 5                           | 10,76   | 2,13                              | 1,69 | 1,62 | 1,22                           | 1,26                           |
|                |   | 7                           | 11,27   | 2,23                              | 1,77 | 1,64 | 1,26                           | 1,36                           |
|                | Нагревание<br>3 час. при 60°                | 9                           | 11,22   | 2,22                              | 1,74 | 1,63 | 1,27                           | 1,36                           |
|                |   | 0,2                         | 8,54  | 1,69                              | 1,68 | 1,68 | 1,00                           | 1,00                           |
|                |   | 1                           | 8,54  | 1,69                              | 1,66 | 1,48 | 1,08                           | 1,14                           |
|                |   | 3                           | 9,40  | 1,86                              | 1,58 | 1,52 | 1,18                           | 1,23                           |
|                |   | 5                           | 9,35  | 1,85                              | 1,56 | 1,51 | 1,19                           | 1,23                           |
| 708            | Растворение<br>6 час. при 60°               | 7                           | 9,20  | 1,82                              | 1,53 | 1,48 | 1,19                           | 1,23                           |
|                |   | 0,2                         | 8,49  | 1,68                              | 1,64 | 1,64 | 1,02                           | 1,02                           |
|                |   | 1                           | 7,43  | 1,47                              | 1,32 | 1,28 | 1,12                           | 1,15                           |
|                |   | 3                           | 7,63  | 1,51                              | 1,34 | 1,30 | 1,12                           | 1,16                           |
|                |   | 4                           | 7,18  | 1,42                              | 1,29 | 1,28 | 1,10                           | 1,11                           |
|                | Нагревание<br>3 час. при 60°                | 0,2                         | 8,59  | 1,70                              | 1,70 | 1,64 | 1,00                           | 1,02                           |
|                |   | 1                           | 8,03  | 1,59                              | 1,50 | 1,49 | 1,07                           | 1,07                           |
|                |   | 2                           | 7,93  | 1,57                              | 1,46 | 1,42 | 1,07                           | 1,00                           |
|                |   | 3                           | 8,09  | 1,60                              | 1,47 | 1,42 | 1,09                           | 1,12                           |
|                |   | 4                           | 8,19  | 1,62                              | 1,47 | 1,41 | 1,10                           | 1,15                           |
| 967            | Растворение<br>6 час. при 60°               | 6                           | 8,24  | 1,63                              | 1,47 | 1,41 | 1,11                           | 1,15                           |
|                |   | 0,2                         | 8,31  | 1,64                              | 1,69 | 1,69 | 1,00                           | 1,00                           |
|                |   | 1                           | 7,63  | 1,51                              | 1,51 | 1,51 | 1,00                           | 1,00                           |
|                |   | 3                           | 7,53  | 1,49                              | 1,47 | 1,49 | 1,00                           | 1,00                           |
|                |   | 5                           | 7,73  | 1,53                              | 1,48 | 1,47 | 1,03                           | 1,03                           |
|                | Нагревание<br>3 час. при 60°                | 7                           | 8,48  | 1,68                              | 1,59 | 1,49 | 1,11                           | 1,13                           |
|                |   | 9                           | 8,84  | 1,75                              | 1,57 | 1,47 | 1,12                           | 1,19                           |
|                |   | 0,2                         | 8,31  | 1,64                              | 1,69 | 1,69 | 1,00                           | 1,00                           |
|                |   | 1                           | 7,58  | 1,50                              | 1,50 | 1,53 | 1,00                           | 1,00                           |
|                |   | 3                           | 7,48  | 1,48                              | 1,49 | 1,50 | 1,00                           | 1,00                           |
| 871            | Растворение<br>6 час. при 60°               | 5                           | 7,43  | 1,47                              | 1,48 | 1,48 | 1,00                           | 1,00                           |
|                |   | 7                           | 7,43  | 1,47                              | 1,47 | 1,48 | 1,00                           | 1,00                           |
|                |   | 9                           | 7,43  | 1,47                              | 1,48 | 1,48 | 1,00                           | 1,00                           |
|                |   | 0,2                         | 9,35  | 1,85                              | 1,83 | 1,82 | 1,00                           | 1,00                           |
|                |   | 1                           | 8,59  | 1,70                              | 1,68 | 1,63 | 1,02                           | 1,05                           |
|                | Нагревание<br>3 час. при 60°                | 2                           | 11,17   | 2,21                              | 1,54 | 1,48 | 1,43                           | 1,49                           |
|                |   | 4                           | 10,51   | 2,08                              | 1,56 | 1,47 | 1,34                           | 1,42                           |
|                |   | 5                           | 9,91  | 1,96                              | 1,54 | 1,37 | 1,27                           | 1,37                           |
|                |   | 0,2                         | 9,45  | 1,87                              | 1,81 | 1,83 | 1,01                           | 1,01                           |
|                |   | 1                           | 8,69  | 1,72                              | 1,71 | 1,70 | 1,02                           | 1,02                           |

ляра 0,0298 см, позволявшим уверенно производить определение вязкости исследуемых гель-растворов при добавочном давлении до 15 см рт. ст. Эффективное давление столба жидкости в вискозиметре без добавочного давления рассчитывали по данным, полученным с нормальной жидкостью (водой).

Растворы АЦ приготавливали путем длительного (шестичасового) размешивания АЦ с бензиловым спиртом при температуре 60°, с последующей выдержкой при той же температуре в течение 4 час. Показания снимали непосредственно после растворения при 60°, а по охлаждении — при 25°. Полученные для четырех образцов АЦ данные приведены в табл. 2.

Из этих данных видно, что приготовленные при  $60^{\circ}$  растворы по охлаждении до  $25^{\circ}$  вначале не обнаруживают зависимости кажущейся вязкости от градиента скорости. В последующие дни вязкость растворов несколько понижается и по-прежнему не изменяется с градиентом скорости. Но после 3—5 дней стояния растворов их вязкость начинает возрастать и вскоре приобретает значения более высокие, чем первоначальные. Одновременно появляется и заметный структурновязкий эффект. Повторное трехчасовое нагревание при  $60^{\circ}$ , снимает этот эффект, вязкость снова понижается, а затем при стоянии опять повторяется описанный эффект старения.

Все эти явления в растворах разных образцов протекают с разной скоростью. Разными оказываются и значения степени структурирования  $\eta_1/\eta_2$ .

Относительно природы описанных явлений можно высказать следующие соображения. 0,5%-ные растворы ацетилцеллюлозы в бензиловом спирте при  $60^{\circ}$ , очевидно, являются истинными растворами. При быстром охлаждении этих растворов молекулы, обладающие более высокой энергией межмолекулярной связи, выделяются в виде агрегатов, образующих дисперсионную фазу. Это вызывает понижение вязкости. Но с течением времени выделившиеся агрегаты сливаются, образуя рыхлую студневую сетку, обхватывающую весь объем системы. Структура этого бингамовского тела является причиной относительно высокой кажущейся вязкости, значения которой после нескольких дней старения раствора достигают некоторого предела, соответствующего равновесному состоянию при данной температуре. Слабая студневая структура легко разрушается под действием приложенной сдвигающей силы и быстро восстанавливается. Отсюда понижение кажущейся вязкости с увеличением скорости пластического течения — явление, внешне сходное со структурной вязкостью истинных растворов.

В отличие от растворов в бензиловом спирте ацетоновые растворы АЦ во многих отношениях подобны истинным. Реологические свойства их разбавленных растворов не отличаются от свойств растворов нитроцеллюлозы (НЦ) и этилцеллюлозы (ЭЦ) в хороших растворителях. Однако в концентрированных растворах, как было упомянуто выше, даже простым глазом и под микроскопом обнаруживается их неоднородность. Для изучения зависимости вязкости этих растворов от напряжения сдвига мы применили метод Фиппса [12], основанный на сопоставлении значений абсолютной вязкости, определяемой по скорости падения шариков различного диаметра. Абсолютная вязкость рассчитывается по формуле Стокса с поправками Ладенбурга. Пользуясь шариками шести диаметров (от 0,1596 до 0,4980 см, что соответствовало условным [13] напряжениям сдвига от 176 до 571 дин/см<sup>2</sup>), мы нашли одинаковые значения вязкости для всех напряжений.

Аналогично ведут себя в этих условиях, как было установлено нами ранее [13], 4—10%-ные растворы ЭЦ и 4—7%-ные растворы НЦ. Однако эти растворы, не обнаружившие структурной вязкости при применении шарикового метода, показали явную зависимость вязкости от градиента скорости при исследовании их капиллярным методом при напряжениях сдвига порядка 400—2000 дин/см<sup>2</sup>.

К сожалению, применение для определения в обычных условиях вязкости концентрированных растворов АЦ капиллярного метода исключено, так как студневые сгустки забивают капилляр вискозиметра. Но самый факт наличия сгустков свидетельствует о неоднородности ацетоновых растворов АЦ, т. е. о качественном отличии их от растворов НЦ и ЭЦ. По своей природе они ближе к гель-растворам АЦ в бензиловом спирте, от которых они отличаются характером структур: непрерывной и студневой — в гель-растворах в бензиловом спирте и дискретной структурой студневых сгустков — в ацетоновых растворах. Длительное на-

гревание приводит к разрушению структур, а последующее охлаждение — к медленному восстановлению как той, так и другой структуры. Об этом свидетельствуют полученные нами данные о влиянии температуры на вязкость и визуальную неоднородность приготовленных при комнатной температуре 20%-ных ацетоновых растворов тех же партий АЦ, растворы которых в бензиловом спирте были объектом вышеописанного исследования.

Для суждения о неоднородности растворов мы пользовались широко применяемой в промышленности условной характеристикой: числом сгустков (геликов), наблюдаемых при определенных стандартных условиях в тонкой струе раствора. Абсолютная вязкость определялась методом падающих шариков. Термическая обработка производилась в герметических условиях. Результаты опытов приведены в табл. 3. В последней графе этой таблицы приведены значения характеристической вязкости. Их неизменность после термических воздействий свидетельствует об отсутствии процессов деструкции.

Таблица 3

Влияние температуры на гелеобразование и вязкость ацетоновых растворов АЦ

| Образец     | Условия растворения и термической обработки | Время старения при 25°, дни | $\eta_{\text{абс}}$ при 25°, $\text{сн}$ | $\frac{\Delta \eta}{\eta} \cdot \%$ | Число геликов | [ $\eta$ ] |
|-------------|---|-----------------------------|--|-------------------------------------|---------------|------------|
| 932 (смесь) | Растворение при 25°<br>3 час. при 60°       | —                           | 420                                      | —                                   | 90            | 1,42       |
|             |   | 0,2                         |  |                                     | 20            |            |
|             |   | 1                           |  |                                     | 38            |            |
|             |   | 7                           |  |                                     | 83            |            |
|             | 3 час. при 80°                              | 0,2                         | 274                                      | 35                                  | 32            | 1,42       |
|             |   | 1                           | 314                                      | 25                                  | 29            |            |
| 708         | Растворение при 25°<br>3 час. при 60°       | 7                           | 340                                      | 20                                  | 69            |            |
|             |   | —                           | 346                                      | —                                   | 308           | 1,42       |
|             | 3 час. при 80°                              | 0,2                         |  |                                     | 118           |            |
|             |   | 7                           |  |                                     | 229           |            |
| 871         | Растворение при 25°<br>3 час. при 60°       | 0,2                         | 231                                      | 33                                  | 98            | 1,42       |
|             |   | 7                           | 310                                      | 10                                  | 183           |            |
|             |   | —                           |  |                                     | 242           | 1,50       |
|             | 3 час. при 80°                              | 0,2                         |  |                                     | 36            | 1,50       |
| 967         | Растворение при 25°<br>3 час. при 60°       | 7                           |  |                                     | 242           |            |
|             |   | —                           | 562                                      | —                                   | 146           | 1,46       |
|             |   | 0,2                         |  |                                     | 14            |            |
|             |   | 2                           |  |                                     | 54            |            |
|             | 3 час. при 80°                              | 7                           |  |                                     | 99            |            |
|             |   | 0,2                         | 393                                      | 30                                  | 48            | 1,46       |
|             |   | 2                           | 390                                      | 31                                  | 84            |            |
|             |   | 7                           | 417                                      | 26                                  | 110           |            |

Из табл. 2 и 3 видно, что термическая обработка приводит к уменьшению абсолютной вязкости как 0,5%-ных гель-растворов АЦ в бензиловом спирте, так и 20%-ных ацетоновых растворов при сохранении неизменными размеров молекул. Исчезновение структурно-вязкого эффекта в гель-растворах, уменьшение абсолютной вязкости и числа студневых сгустков «геликов» в ацетоновых растворах и восстановление первоначальных свойств после более или менее длительных периодов старения заставляет считать те и другие не истинными растворами, а неоднородными структурированными тиксотропными системами.

Результаты исследования приводят также к практическому выводу о возможности путем термической обработки ослаблять структурирование и понижать вязкость рабочих растворов АЦ, применяемых для приядения

волокна, что имеет существенное значение для технологического процесса [14].

Относительно природы дискретной структуры студневых сгустков можно высказать следующие соображения. Давно известно, что в разбавленных растворах эфиров целлюлозы под ультрамикроскопом можно наблюдать суспензию частиц отчасти субмикроскопических, отчасти амикроскопических [15]. Есть основание предполагать, что это не посторонние включения, а частицы целлюлозного происхождения.

С другой стороны, электронномикроскопические [16] и нефелометрические [17] исследования коллоидных дисперсий, получаемых при смешении с избытком нерастворителя предельно разбавленных растворов нитроцеллюлозы и ацетилцеллюлозы, показали, что средний радиус их частичек порядка 200 Å, т. е. много больше, чем соответствовало бы радиусу глобулы, образованной единичной молекулой. Из менее разбавленных растворов при десольватации получаются еще более крупные частички с радиусом до 400—500 Å в зависимости от концентрации, особенностей полимера, температуры, состава растворителя [17—19].

Естественно предположить идентичность этих образований с вышеупомянутыми частичками ультрамикроскопических суспензий. На этих частичках в ацетоне, который является относительно плохим растворителем для АЦ (о чем свидетельствует малое значение второго вирильного коэффициента), адсорбированы слои наименее растворимых фракций АЦ. Такова природа видимых и невидимых сгустков-геликов. При повышении температуры эти слои частично переходят в раствор, при последующем охлаждении молекулы нерастворимых в данных условиях фракций снова адсорбируются. Поскольку процесс избирательной адсорбции этих молекул происходит из высоковязкого раствора, восстановление первоначальных сгустков происходит медленно.

### Выводы

Концентрированные растворы нефракционированной вторичной ацетилцеллюлозы в ацетоне, так же как ее студни и разбавленные растворы в бензиловом спирте, представляют собой неоднородные тиксотропные системы. Они различаются по характеру структур: непрерывной студневой — в бензиловом спирте и дискретной структурой студневых сгустков — в ацетоне. При температурах выше 60° те и другие системы переходят в состояние истинных растворов, но при последующем охлаждении структуры и связанные с ними реологические свойства медленно восстанавливаются.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
26 X 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Ostwald, Kolloid-Z., 36, 99, 1925.
2. A. Peterlin, Die Physik der Hochpolymeren, Springer Verlag, Berlin, 1953, S. 324, 332.
3. A. De-Waele, J. Oil and Colour Chemists, Assoc., 6, 33, 1923.
4. Ф. Шедов, J. phys., 8, 341, 1889.
5. С. А. Гликман, Ж. физ. химии, 11, 825, 1938.
6. С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд. Саратовского университета, 1959, стр. 298—313.
7. С. А. Гликман, Уч. зап. Саратовского университета, 21, 40, 1949.
8. П. А. Ребиндер, Тр. института физики АН СССР, вып. 1, 7, 1950.
9. Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 10, 223, 1948.
10. С. А. Гликман, О. Г. Ефремова, В. М. Аврельянова, Ж. физ. химии, 24, 1427, 1954.
11. С. А. Гликман, О. Г. Ефремова, Уч. зап. Саратовского университета, 30, 55, 1952.
12. H. Ripp, Colloid Symposium Monograph, 5, 529, 1928.
13. С. А. Гликман, Н. Я. Владыкина, Т. Н. Перепелова, Докл. АН СССР, 67, 483, 1949.

14. В. А. Соколова, С. А. Гликман, В. Н. Смирнова, А. И. Нитишинская, В. М. Аверьянова, Л. Н. Хомутов, Авт. свид. № 146432, Бюллетень изобретений, № 8, 1962.
15. С. А. Гликман, Ж. физ. химии, 5, 885, 1934.
16. А. Давгу, J. chim. phys., 147, 404, 1950.
17. С. А. Гликман, В. И. Кленин, Тезисы докл. V колл. конференции, Изд. АН СССР, М., 1962, 222.
18. С. А. Гликман, Е. П. Корчагина, Докл. высш. школы, № 1, 147, 1959.
19. С. А. Гликман, Е. П. Корчагина, Л. Л. Севьянц, Высокомолек. соед., 3, 353, 1961.

## STRUCTURE OF ACETYLCELLULOSE SOLUTIONS

*S. A. Glikman, V. M. Averyanova, L. I. Khomutov*

### Summary

The rheological properties of solutions and gels of some unfractionated specimens of partially saponified acetylcellulose (bound acetic acid — 54-55%; intrinsic viscosity — 1.4-1.5) have been investigated. After thermostatting for several hours at 60°, cooled 0.5% solutions in benzyl alcohol and 20% solutions in acetone are at first similar in properties to true solutions of polymers. On storage at 25° for some days, however, the apparent viscosity of both types of solutions gradually increases, the flow in the case of benzyl alcohol solutions assuming the character of plastic flow, whereas jelly-like clumps appear in the acetone solutions. These effects are reproduced on repeated heating and cooling. The results of the investigation led to the conclusion that at 25° both types of solutions are inhomogeneous thixotropic systems differing in the nature of their structures, a continuous gel structure in the case of solution in benzyl alcohol and a discrete structure of jelly-like clumps in acetone.