

УДК 661.728.82 + 678.01 : 53

**НАБУХАНИЕ ПЛЕНОК ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧАЕМЫХ
ИЗ СТУДНЕЙ**

С. П. Папков, С. Г. Ефимова

Заstudневание растворов полимеров представляет собой сложное и недостаточно еще изученное явление. Переход раствора из текучего состояния в состояние практически полной нетекучести, несомненно, связан со специфическим изменением его структуры. Однако исследовать эти изменения структуры прямыми методами и, в частности, электронно-микроскопическим пока не удается, так как такие исследования связаны с удалением растворителя и соответственно с появлением вторичных структур. Именно поэтому большое значение сохраняют до настоящего времени косвенные методы изучения свойств заstudневающих систем.

При изучении процессов формования искусственных волокон, получаемых методом так называемого «коагуляционного» прядения (т. е. через стадию заstudневания прядильного раствора), мы провели ряд наблюдений над модельными студнями диацетата целлюлозы в бензиловом спирте. Нас интересовал вопрос о различиях в свойствах пленок диацетата целлюлозы, полученных путем удаления растворителя при температурах ниже и выше температур заstudневания раствора. Предполагалось, что исследование набухания полученных таким образом пленок позволит сделать некоторые заключения относительно их структуры.

Экспериментальные данные *

Растворы диацетата целлюлозы (54,3% связанной уксусной кислоты; степень полимеризации 380) готовили путем растворения полимера в бензиловом спирте при нагревании. В зависимости от концентрации полимера температура заstudневания системы изменяется в пределах 40–55°. Выше этих температур система представляет собой легко текучий раствор, ниже — типичный студень.

Пленки получали путем испарения растворителя из раствора, нанесенного на стеклянную поверхность, двояким способом: при температуре 55–70°, т. е. выше температуры плавления студня (пленки типа А), и при температуре 20–25°, т. е. из заstudневшегося раствора (пленки типа Б). После удаления растворителя (для типа А — 3–5 час., для типа Б — 2–3 суток) пленки снимали со стекла и исследовали их набухание в бензиловом спирте. Толщина пленок колебалась в пределах 70–150 мк. Проводили по 5–8 параллельных опытов и брали средние величины.

* В проведении экспериментов принимали участие Л. Г. Народицкая и З. И. Демкина.

Полученные результаты приведены на рис. 1, где по оси абсцисс отложено время набухания, а по оси ординат — степень набухания (привес растворителя, %). Как видно из кривых, кинетика набухания и равновесные значения степени набухания резко различны для пленок типа А и Б. Пленки типа А показывают в начальной стадии высокое набухание, которое затем довольно быстро уменьшается до установления равновесной величины. Набухание пленок типа Б непрерывно возрастает, достигая через 8—12 час. состояния, близкого к равновесному. Интересно отметить, что для пленок типа А равновесная степень набухания

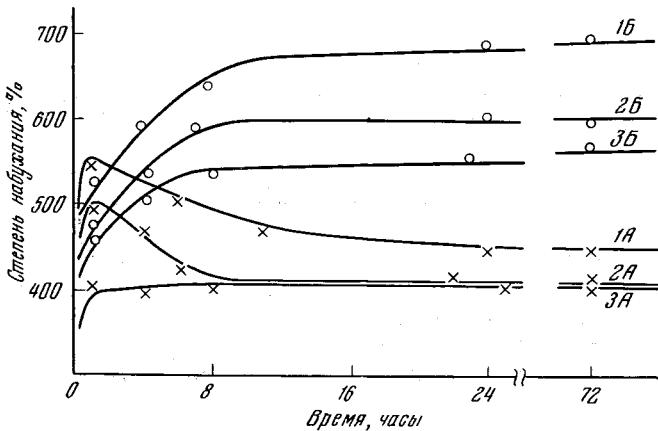


Рис. 1. Кинетика набухания ацетатцеллюлозных пленок в бензиловом спирте.

1А, 2А, 3А — для пленок, полученных из раствора с исходной концентрацией полимера соответственно 3, 5 и 15%; 1Б, 2Б, 3Б — тоже для пленок, полученных через стадию студня

в меньшей степени зависит от концентрации полимера в системе (тенденция к выравниванию степени набухания), в то время как степень набухания пленок типа Б резко увеличивается с уменьшением общей концентрации полимера в исходном растворе. По абсолютной величине степень набухания пленок типа Б значительно выше, чем пленок типа А.

Для последующего обсуждения наибольшее значение имеет сопоставление равновесных величин набухания сравниваемых типов пленок. Предварительно отметим, что появление максимума в начальной части кривой набухания для пленок типа А объясняется теми же причинами, что и изменение толщины нитроцеллюлозных пленок, полученных из обычных растворов при их формовании на стекле и подвергнутых последующему набуханию в спирте. Козлов и сотр. [1], детально исследовавшие это явление, установили, что оно связано с релаксацией внутренних напряжений, образовавшихся при высушивании пленки, фиксированной на жесткой подложке.

Аналогично этому, полученные лами неравновесные пленки типа А в начальный период поглощают избыток растворителя, отдавая его затем по мере релаксации внутренних напряжений и консолидации структуры. Такие же явления наблюдал и Иоплинг [2] для желатиновых пленок, формование которых осуществляли на жесткой подложке.

В случае пленок типа Б, которые представляют собой перед испарением растворителя застудневшую систему, контакт с подложкой ослаблен из-за очень небольшого, но достаточного для образования жидкой прослойки отделения синеретической жидкости. Кроме того, из-за длительного времени высушивания релаксация внутренних напряжений может протекать в процессе самого формования пленок.

Таким образом, основным вопросом, подлежащим выяснению, является установление причин, обусловливающих различие в равновесных значениях степени набухания пленок, полученных из обычного раствора, и пленок, образовавшихся через стадию студня.

Обсуждение результатов

Все представления о строении студней сходны в одном, а именно, в признании наличия пространственной структуры, обеспечивающей практическую нетекучесть системы и одновременно ее упругую деформируемость. В отношении нетекучести студни аналогичны твердым аморфным телам, что подтверждается их поведением при механическом разрушении и, в частности, образованием на поверхности разрушения морфологических картин хрупкого излома, как это было экспериментально подтверждено в работе одного из нас совместно с Иовлевой [3].

Различия в представлениях о строении студней связаны в то же время с пониманием структуры пространственного остова и причин его образования. Согласно одним представлениям остов образован отдельными макромолекулами, причем узлы сетки создаются благодаря частичной кристаллизации звеньев соседних полимерных цепей. Это представление наиболее отчетливо сформулировано в недавно выпущенной монографии Манделькерна [4]. Однако такое предположение не оправдывается для ряда полимерных систем, в том числе и для описываемой в данной работе системы. Действительно, нерегулярность чередования ацетатных и гидроксильных групп вдоль цепи диацетата целлюлозы препятствует кристаллизации полимера. Нами было отмечено в одной из недавних работ [5], что даже для случая кристаллизующегося полимера — поливинилового спирта — более вероятным является предположение о том, что процессу кристаллизации в некоторых растворах предшествует именно образование аморфного студня.

Согласно более распространенным представлениям (см., например, [6]), контакты между макромолекулами возникают за счет взаимодействия боковых групп цепей полимера. Сложность интерпретации приводимых в настоящей работе экспериментальных данных с точки зрения этих представлений заключается в том, что подобного рода контактные связи не являются стабильными и, как видно из описанных выше релаксационных эффектов в пленках типа А, сравнительно легко разрушаются под действием набухающего агента.

Нам представляется, что более всего отвечает накопившимся сведениям о свойствах и поведении студней и, в частности, описанным выше особенностям в набухании пленок типа А и типа Б представление о строении студней как систем, состоящих из двух равновесных аморфных фаз [7]. Согласно этим представлениям пространственный остов студня образован равновесной высококонцентрированной фазой, имеющей свойства твердого тела. Низкоконцентрированная (первая) фаза распределена в высококонцентрированной (второй) фазе в виде замкнутых ячеек. Не останавливаясь здесь на детальном описании процессов, приводящих к такому распределению равновесных фаз в студнях, отметим, что при распаде однофазного раствора на две фазы и отделении первой фазы от второй одновременно происходит частичное разделение полимера по молекулярному весу, причем в первой, низкоконцентрированной фазе распределение сдвинуто в сторону низкомолекулярных фракций, а во второй, высокомолекулярной фазе — в сторону высокомолекулярных фракций. В первую фазу полностью переходят, в частности, те фракции полимера, которые обладают растворимостью ниже температуры застудневания всей системы. Такое разделение по молекулярному весу общеизвестно. Оно используется для фракционирования полимеров с тем, однако, различием, что при фракционировании избегают застудневающих систем, а предпо-

читают легко расслаивающиеся системы, у которых концентрация и соответственно вязкость второй фазы не очень высока и обеспечивает легкое разделение фаз.

Но в том случае, когда вязкость второй фазы велика и полного разделения фаз не происходит, т. е. когда образуется студень, происходит локальное концентрирование низкомолекулярных фракций именно в тех участках, которые отвечают ячейкам первой фазы. Это локальное распределение низкомолекулярных фракций сохраняется и после высушивания студня до сухого полимера, так как из-за практически ничтожных скоростей диффузии макромолекул выравнивания распределения их по молекулярному весу не происходит. При помещении такого полимера (в нашем случае ацетилцеллюлозная пленка типа Б) в жидкость отдельные участки ведут себя по-разному. Те участки, которые отвечают по «предыстории» студня второй фазе, набухают до равновесной концентрации, соответствующей концентрации этой фазы при застудневании. В участки, содержащие низкомолекулярные фракции, жидкость проникает в таком количестве, которое необходимо для восстановления исходной концентрации первой фазы. Следовательно, при взаимодействии высокой пленки типа Б с растворителем набухание должно, в принципе, идти до восстановления первоначального объема.

Рис. 2. Схема получения пленок через стадию раствора (путь $\sigma - \varepsilon$) и стадию студня (путь $a - b$). Р — растворитель, П — полимер

Поясним существо описанных в настоящей работе экспериментов схемой, изображенной на рис. 2. Если раствор полимера с концентрацией x_1 , находящийся при температуре T_1 , охладить до температуры T_2 (путь a), то образуется студень с локальным распределением низкомолекулярных фракций. Отметим, кстати, что причиной образования студня является попадание второй фазы с концентрацией полимера x_2 в область, лежащую ниже кривой температур текучести, которая отмечена на рис. 2 пунктиром. При высушивании студня (путь b) образуется полимер, в котором сохраняется локальное распределение фракций. Тот же раствор с исходной концентрацией x_1 можно высушить при температуре T_1 , не заходя в область распада на две фазы (путь σ). После охлаждения высшенного образца система попадает (путь ε) в ту же точку, что и путем $a - b$, но должна отличаться отсутствием локального распределения низкомолекулярных фракций. Если справедливы высказанные здесь положения, то полимер, полученный по пути $a - b$, должен набухать гораздо интенсивнее, чем полимер, полученный по пути $\sigma - \varepsilon$, у которого степень набухания определяется величиной, не превышающей существенно равновесный состав x_2 .

Приведенные на рис. 1 результаты совпадают с этими выводами из представлений о двухфазном строении студней.

Следует указать, что аналогичный эксперимент был проделан для системы желатина — вода Иоплингом [8]. Подвергая пленки высушиванию при различных температурах и измеряя затем их толщину при набухании в воде, он установил, что при сушке в области 35° (точка плавления студня) и выше наблюдается скачкообразное уменьшение степени набухания.

Подобный же результат получен нами и для пленок из поливинилового спирта. Несмотря на то, что в этом случае явления усложнены частичной кристаллизацией поливинилового спирта в студнеобразном состоянии [9], отмечается существенное различие в степени набухания

пленок, полученных из раствора и через стадию студня (осаждение смесью ацетон — вода). В таблице приведены соответствующие данные.

В заключение необходимо сделать замечание о кажущемся противоречии рассматриваемого здесь представления о двухфазном строении студней второму закону термодинамики [10]. Такое утверждение сделано на основании того, что студни образуются двумя путями: застудневанием раствора и набуханием сухого полимера (желатина, агар). Если

Степень набухания пленок из поливинилового спирта в зависимости от метода их получения

Способ формования пленок	Степень набухания (привес растворителя, %) в смеси вода — ацетон (1:1) для пленок с исходной концентрацией полимера в растворе, %			
	8	12	16	20
Через студень	210	140	140	90
Через раствор	97	93	82	90

первый путь образования студня путем распада неравновесного раствора на две фазы является очевидным, то, как предполагается в работе [10], возникновение двухфазной системы при набухании твердого полимера в изотермических условиях противоречит второму закону термодинамики (процесс конденсации растворителя в виде изолированных участков в среде равновесно набухшего полимера). Однако, если учесть локальное распределение в высшенном студне низкомолекулярной, т. е. растворимой при обычной температуре фракции полимера, то становится понятным и термодинамически оправданным процесс осмотического проникновения жидкости в участки скопления растворимой фракции и образования в них раствора.

Естественно поэтому ожидать, что при повторном набухании студня, высшенного при низкой температуре, система будет стремиться восстановить первоначальный объем. Тенденция к этому видна из сопоставления набухания пленок типа Б, полученных из студней различной концентрации (рис. 1, кривые 1Б, 2Б, 3Б).

Выводы

1. Исследовано набухание в бензиловом спирте пленок диацетата целлюлозы, полученных через стадию раствора (тип А) и стадию студня (тип Б).

2. Показано, что степень набухания пленок типа А значительно меньше, чем набухание пленок типа Б. Аналогичные результаты получены для пленок из поливинилового спирта.

3. Степень набухания пленок типа Б зависит от исходной концентрации студня, увеличиваясь с уменьшением концентрации.

4. Дано объяснение наблюденным явлениям с точки зрения представлений о двухфазном аморфном строении студней.

Научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
4 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Физико-химия эфироцеллюлозных пленок, М., 1948.
2. D. W. Iopling, Research, London, 6, 275, 1953.
3. М. М. Иовлева, С. П. Папков, Высокомолек. соед., 8, 855, 1966.
4. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров (пер. с англ.), М., 1966.
5. С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Н. В. Михайлов, Л. Ф. Быркова, Высокомолек. соед., 8, 69, 1966.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.

7. С. П. Папков, Коллоидн. ж., 19, 333, 1957.
 8. D. W. Iopling. J. appl. chem., 6, 74, 1956.
 9. С. П. Папков, С. Г. Ефимова, М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 8, 1035, 1966.
 10. П. И. Зубов, Диссертация, 1949.
-

SWELLING OF CELLULOSE DIACETATE FILMS OBTAINED FROM GELS

S. P. Papkov, S. G. Efimova

Summary

It has been studied swelling of cellulose diacetate films in benzyl alkohol obtained from solution (A-type) and from gel (B-type). The degree of swelling of the films of A-type is much lower than of films of B-type. The analogous results have been got for polyvinyl alkohol. The degree of swelling of the films of B-type depends on initial gel concentration being increased at lower concentrations. The results are interpreted in terms of hypothesis about two-phase amorphous structure of gels.