

УДК 678.01:53:661.728.82:678.(744+746)

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВТОРИЧНОГО
АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНОМ
И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ***

*P. И. Кавалюнас, Р. М. Лившиц, В. Е. Ложкин,
З. А. Роговин*

В литературе отсутствуют данные о течении концентрированных растворов привитых сополимеров, не содержащих обоих гомополимеров, несмотря на то, что этот вопрос представляет не только теоретический, но также и практический интерес.

В процессе привитой сополимеризации в большинстве случаев получается сложная смесь, состоящая из привитого сополимера, не вступившего в реакцию исходного полимера и гомополимера, образовавшегося в результате реакции. Поэтому в данном сообщении реологические свойства концентрированных растворов привитых сополимеров сопоставлены с аналогичными свойствами гомополимеров, входящих в состав привитого сополимера и смесей гомополимеров с привитым сополимером. Для этой цели продукт привитой сополимеризации вторичного ацетата целлюлозы (ВАЦ)

Таблица 1

Характеристика исследованных продуктов

Образец, №	Характеристика продукта
I	Исходный ВАЦ, содержание связанной уксусной кислоты 53,65%, $M_v = 67400$.
II	ВАЦ, не вступивший в реакцию, содержание связанной уксусной кислоты 53,65%, $M_v = 52000$.
III	Гомо-ПМВП, $M_v = 156700$.
IV	Привитый сополимер ВАЦ (51 вес. %) и ПМВП (49 вес. %), M_v привитой цепи 252000.
V	Продукт привитой сополимеризации: смесь продуктов II (60 вес. %), III (30 вес. %) и IV (10 вес. %).
VI	Смесь продуктов II (85,7 вес. %) и IV (14,3 вес. %).
VII	Смесь продуктов III (75 вес. %) и IV (25 вес. %).
VIII	Привитой сополимер ВАЦ (40 вес. %) и ПМАК (60 вес. %), M_v привитой цепи 192000.
IX	Механическая смесь продуктов II (70 вес. %) и VIII (30 вес. %).

и поли-2-метил-5-винилпиримидина (ПМВП) по описанной ранее методике был разделен на указанные выше компоненты [1]. Синтез и методика выделения привитых сополимеров ВАЦ с полиметакриловой кислотой (ПМАК) описаны в [2].

Характеристика исследованных продуктов приведена в табл. 1.

* 250-ое сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

Реологические исследования проводили на реовискозиметре Хеплера, работающем в режиме постоянных напряжений сдвига (рабочий диапазон $0,98 \cdot 10^4 - 1,96 \cdot 10^5$ дин/см 2). В качестве растворителя для образцов I—IV применяли азеотропную смесь ацетона и метанола (87,7 : 12,3), а для образцов II, VIII и IX смесь ацетона и воды (9 : 1).

Привитые сополимеры ВАЦ и ПМВП. На рис. 1 в двойных логарифмических координатах приведена зависимость скорости деформации сдвига (D) от напряжения сдвига (τ). Как видно из этих данных, течение исследованных систем в данном диапазоне напряжений сдвига описывается

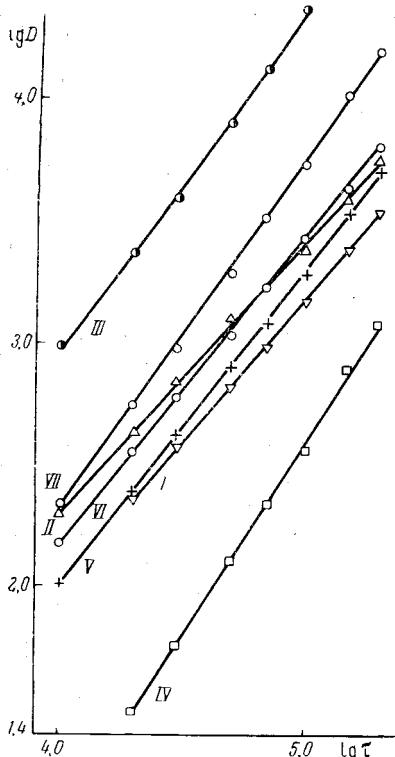


Рис. 1. Зависимость D от τ .

Концентрация полимера в растворе — 15%; температура 10°. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов, указанным в тексте

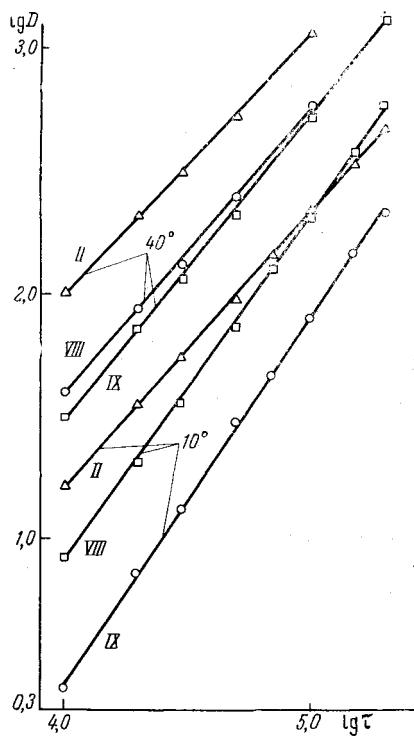


Рис. 2. Зависимость D от τ для 22,5%-ных растворов полимеров (образцы II, VIII, IX) при 10 и 40°

степенным уравнением: $D = k\tau^n$. Как известно, показатель степени n характеризует отклонение системы от ньютоновского течения жидкости. Значения n приведены в табл. 2. Там же даны значения эффективной вязкости (η) при различном τ . Из приведенных данных видно, что наиболее структурированы растворы привитого сополимера. Вязкость 15%-ных растворов привитого сополимера в среднем на порядок выше, чем вязкость эквивалентных растворов гомополимеров или смесей привитого сополимера с ВАЦ или ПМВП. Исследование 22,5%-ных растворов привитого сополимера не представляется возможным ввиду почти полной потери текучести. Добавление к раствору ВАЦ или ПМВП привитого сополимера (продукты VI, VII) приводит к повышению вязкости и степени структурирования.

Наличие даже 10% привитого сополимера в растворе двух несовместимых полимеров (ВАЦ и ПМВП) позволяет получать стабильные концентрированные растворы смесей этих полимеров. Так, например, растворы смеси привитого сополимера с ВАЦ и ПМВП (продукты V, VI, VII) не расслаиваются в течение 4 мес. при комнатной температуре, в то время

Таблица 2

Влияние концентрации раствора, температуры и напряжения сдвига на степень структурирования и эффективную вязкость

Образец, №	Концентрация раствора, %																	
	10							15										
	Temperatura, °C																	
	10			40			10			40			10					
	n	$\tau, \text{дин}/\text{см}^2$ $0,98 \cdot 10^4$ $0,98 \cdot 10^5$	n	n	$\tau, \text{дин}/\text{см}^2$ $0,98 \cdot 10^4$ $0,98 \cdot 10^5$	n	n	$\tau, \text{дин}/\text{см}^2$ $0,98 \cdot 10^4$ $0,98 \cdot 10^5$	n	n	$\tau, \text{дин}/\text{см}^2$ $0,98 \cdot 10^4$ $0,98 \cdot 10^5$	n	$\tau, \text{дин}/\text{см}^2$ $0,98 \cdot 10^4$ $0,98 \cdot 10^5$					
		$\eta, \text{пазы}$			$\eta, \text{пазы}$			$\eta, \text{пазы}$			$\eta, \text{пазы}$		$\eta, \text{пазы}$		$\eta, \text{пазы}$			
I	1,07	9,13	7,97	1,05	2,53	2,25	1,17	83,5	68,2	1,05	17,5	15,0	1,20	1515,0	1185,0	1,10	196,5	167,5
II	1,07	5,41	4,56	1,05	1,30	1,26	1,10	46,6	41,6	1,06	9,9	8,9	1,14	677,0	548,0	1,08	97,8	85,2
III	1,35	1,52	0,76	1,26	0,66	0,32	1,40	10,0	4,2	1,31	3,2	0,9	1,44	116,0	39,6	1,32	32,7	—
IV	1,45	61,5	21,5	1,40	13,4	3,93	1,57	795,0	267,0	1,54	8,1	28,1	—	—	—	—	—	—
V	1,28	9,34	5,60	1,23	—	1,22	1,31	96,5	51,5	1,27	14,2	8,45	1,36	1495,0	720,0	1,30	187,0	91,2
VI	—	—	—	—	—	—	1,25	65,0	38,0	1,20	12,0	7,57	—	—	—	—	—	—
VII	—	—	—	—	—	—	1,42	45,0	18,1	1,30	8,94	3,13	—	—	—	—	—	—

как растворы смеси ВАЦ и ПМВП расслаиваются за 24 часа. Этот факт является одним из преимуществ модификации полимеров методом привитой сополимеризации.

Температурная зависимость вязкости подчиняется экспоненциальному закону $\eta = Ae^{E/RT}$. По тангенсу угла наклона прямых в координатах $\lg \eta - 1/T$ была рассчитана эффективная энергия активации вязкого течения (E) (см. табл. 3).

Таблица 3

Зависимость энергии активации вязкого течения от концентрации раствора и напряжения сдвига

Образец №	Концентрация, %					
	20		15		22,5	
	E (ккал/моль) при τ , дин/см ²					
	$0,98 \cdot 10^4$	$0,98 \cdot 10^5$	$0,98 \cdot 10^4$	$0,98 \cdot 10^5$	$0,98 \cdot 10^4$	$0,98 \cdot 10^5$
I	8,1	7,6	9,9	9,2	12,6	11,8
II	8,2	7,8	9,7	9,2	12,5	11,9
III	5,2	4,8	6,4	5,9	8,1	7,7
IV	13,2	11,1	15,5	14,1	—	—
V	9,7	9,4	11,2	10,7	13,1	12,6
VI	—	—	10,3	10,0	—	—
VIII	—	—	19,4	9,7	—	—

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что энергия активации вязкого течения приблизительно линейно возрастает с увеличением концентрации раствора и зависит от напряжения сдвига. Энергия активации вязкого течения растворов привитого сополимера значительно выше, чем растворов ВАЦ или ПМВП, а для растворов смесей привитого сополимера с ВАЦ и ПМВП занимает промежуточное значение. Высокая энергия активации вязкого течения растворов привитых сополимеров, по-видимому, связана с разветвленностью этих продуктов. Известно, что энергия активации течения расплавов разветвленных полиэтиленов значительно выше, чем линейных [3]. Шотт объясняет этот факт снижением гибкости и увеличением размера сегмента [4].

Сопоставление свойств растворов исследованных систем позволяет сделать вывод, что по реологическим характеристикам более целесообразно проводить переработку в изделия не привитых сополимеров, а смесей гомополимеров с небольшим количеством привитого сополимера, обеспечивающего высокую стабильность растворов. Следовательно, наличие гомополимера в продуктах привитой сополимеризации, предназначенных для переработки в изделия из растворов, в ряде случаев приемлемо.

Привитые сополимеры ВАЦ и ПМАК. На рис. 2 в двойных логарифмических координатах приведена зависимость D от τ . По тангенсу угла наклона прямых были найдены значения показателя степени n в уравнении $D = k\tau^n$. Значения n и η для исследованных систем приведены в табл. 4. Из приведенных в табл. 4 и рис. 2 данных видно, что все исследованные растворы ведут себя как типичные структурированные жидкости.

Так как степень структурирования растворов ВАЦ сравнительно невелика, то повышение степени структурирования растворов привитого сополимера, а также смеси ВАЦ и привитого сополимера вызвало прививкой высокомолекулярной ПМАК, структурообразование в концентрированных растворах которой может быть обусловлено диссоциацией карбоксильных групп или ионным взаимодействием [5].

Для выяснения причины повышенного структурообразования в растворах была измерена их электропроводность. Полученные данные приведены в табл. 5.

Как видно из приведенных данных, увеличения электропроводности растворов при повышении содержания ПМАК не наблюдается, что указывает на отсутствие диссоциации ПМАК. Следовательно, структурирование в растворах привитых сополимеров ВАЦ — ПМАК связано в основном с ионным взаимодействием.

По уравнению $\eta = Ae^{E/RT}$ были найдены значения эффективной энергии активации вязкого течения (E), которые приведены в табл. 6.

Приведенные в табл. 6 данные показывают, что значение энергии активации вязкого течения эквивалентных растворов привитого сополимера, несмотря на повышенное содержание ПМАК в привитом сополимере, оказалось значительно ниже энергии активации течения растворов смеси ВАЦ и привитого сополимера. Поэтому вязкость растворов привитого сополимера в зависимости от температуры (табл. 4) может быть выше или ниже вязкости эквивалентных растворов смеси привитого сополимера и ВАЦ.

Низкая энергия активации вязкого течения растворов привитого сополимера может объясняться специфическими для этой системы особенностями строения надмолекулярных образований в растворе, в частности, с низкой степенью асимметрии привитых цепей ПМАК. Известно, что ПМАК даже в концентрированных растворах склонен к глобуллизации в результате образования внутримолекулярных водородных связей [6]. Повышению степени асимметрии цепей ПМАК при смешении привитого сополимера с ВАЦ, по-видимому, способствуют два фактора.

1. Повышение содержания ВАЦ в растворе приводит к уменьшению количества ацетона, играющего роль осадителя для цепей ПМАК [2].

2. Увеличение содержания жестких макромолекул ВАЦ повышает вероятность образования водородных связей между группами ОН ВАЦ и карбоксильными группами привитой ПМАК. Наличие интенсивного межмолекулярного взаимодействия в растворах смеси ВАЦ и привитого сополимера при нормальных температурах обуславливает сильное структурирование этих растворов. При повышенной температуре, когда разрушается часть межмолекуляр-

Таблица 4

Концентрация, %	Температура, °С											
	10						15					
	40			10			40			10		
%	$\tau, \text{дин}/\text{см}^2$											
n	$0,98 \cdot 10^4$	$0,98 \cdot 10^4$	n	$0,98 \cdot 10^4$	$0,98 \cdot 10^4$	n	$0,98 \cdot 10^4$	$0,98 \cdot 10^4$	n	$0,98 \cdot 10^4$	$0,98 \cdot 10^4$	n
o�арен,	η_{sp}/η_{sp}											
II	1,08	6,67	5,94	1,06	1,62	1,10	44,8	36,9	1,06	8,6	7,5	1,15
V	1,20	8,87	5,35	1,20	3,86	2,70	1,30	56,3	32,4	1,26	22,8	14,5
III	1,20	9,03	6,69	1,10	1,86	1,40	2,22	153,0	65,8	1,15	22,4	15,3
IX	1,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Влияние концентрации, раствора температуры и напряжения сдвига на степень структурирования и эффективную вязкость

ных связей, степень структурирования растворов смеси ВАЦ и привитого сopolимера становится меньше, чем растворов привитого сopolимера (табл. 4).

Таблица 5

Удельная электропроводность κ растворов смеси привитого сopolимера и ВАЦ
(Температура измерений 25°. Вязкость определяли при $\tau = 340$ дин/см²)

Содержание привитого сopolимера, %	Концентрация раствора, %			
	10		15	
	$\kappa \cdot 10^{-7}$, ом ⁻¹ ·см ⁻¹	η , пузз	$\kappa \cdot 10^{-7}$, ом ⁻¹ ·см ⁻¹	η , пузз
6,6	177,4	5,8	213,3	32,8
18,9	157,1	6,5	187,5	45,0
25,3	160,9	7,1	195,1	58,4

Таблица 6

Зависимость энергии активации вязкого течения от концентрации раствора и напряжения сдвига

Образец, №	Концентрация, %					
	10		15		22,5	
	E (ккал/моль) при τ , дин/см ²					
	$0,98 \cdot 10^4$	$0,98 \cdot 10^5$	$0,98 \cdot 10^4$	$0,98 \cdot 10^4$	$0,98 \cdot 10^4$	$0,98 \cdot 10^5$
II	8,0	7,9	9,9	9,4	12,4	11,3
VIII	6,1	4,3	6,9	4,8	8,0	5,9
XI	8,6	7,5	12,5	8,9	16,9	11,6

Выходы

1. Исследованы реологические свойства растворов привитых сopolимеров вторичного ацетата целлюлозы с поли-2-метил-5-винилпиридином и полиметакриловой кислотой.

2. Показано, что эффективная вязкость, степень структурирования и энергии активации вязкого течения эквиконцентрированных растворов привитого сopolимера вторичного ацетата целлюлозы с поли-2-метил-5-винилпиридином значительно выше соответствующих показателей для отдельных гомополимеров или их смесей с привитым сopolимером.

3. Установлено, что вязкость эквиконцентрированных растворов смеси привитого сopolимера вторичного ацетата целлюлозы с полиметакриловой кислотой и вторичного ацетата целлюлозы в зависимости от напряжения сдвига и температуры может быть меньше или больше вязкости растворов привитого сopolимера. Энергия активации вязкого течения растворов привитого сopolимера ниже, чем вторичного ацетата целлюлозы или его смеси с привитым сopolимером.

Московский текстильный институт
Владимирский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
18 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Р. И. Кавалюнас, Г. З. Шершнева, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 240, 1966.
- Р. И. Кавалюнас, Р. М. Лившиц, В. Е. Ложкин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А9, 672, 1967.

3. L. H. Tung, J. Polymer Sci., **46**, 409, 1960.
 4. H. Schott, W. S. Kagham, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 175, 1961.
 5. A. Simon, M. Mücklich, D. Kunath, G. Heintz, J. Polymer Sci., **30**, 201, 1958.
 6. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Е. Н. Андрющенко, Коллоидн. ж., **21**, 598, 1959.
-

**RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF SOLUTIONS OF SECONDARY
CELLULOSE ACETATE WITH POLY-2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE
AND POLYMETHACRYLIC ACID**

*R. I. Kovalunas, R. M. Livshits, V. E. Lozhkin,
Z. A. Rogovin*

S u m m a r y

Rheological behavior of concentrated solutions of graft-copolymers of secondary cellulose acetate with poly-2-methyl-5-vinylpyridine and polymethacrylic acid and of the homopolymers mixtures has been studied. Apparent viscosity, structuration and viscous flow activation energy of the graft-copolymer with poly-2-methyl-5-vinylpyridine are much higher than the ones of the homopolymers or the mixtures with the graft-copolymer. Activation energy of viscous flow of equiconcentrated solutions of the graft-copolymer with polymethacrylic acid is, lower viscosity and structuration can be lower or higher depending on temperature than the ones of the mixture of homopolymers.