

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ АЦЕТАТА
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СМЕСЯХ РАСТВОРИТЕЛЬ — ОСАДИТЕЛЬ**

**A. Л. Волынский, Т. М. Орлова, Н. Ф. Бакеев,
B. A. Karгин**

В работах [1, 2] были описаны методы препарирования, позволяющие исследовать структуру полимеров непосредственно в растворе электронно-микроскопическим методом. С помощью этих методов было показано, что в растворах полимеров до макрорасслаивания возникают агрегаты макромолекул фибриллярной морфологии. Однако разработанные методы предусматривают использование в качестве растворителей таких веществ, которые при обычных температурах и давлениях представляют собой газы либо твердые стекла (например пропан, аммиак, канифоль и др.). Это обстоятельство не позволяет применять указанные методы для изучения структуры растворов полимеров, широко используемых в лабораторной и промышленной практике. Вместе с тем можно предположить, что обнаруженнное с помощью этих методов явление структурообразования растворов полимеров, предшествующее макрорасслаиванию, имеет общий характер.

Поэтому получение данных о поведении и структуре растворов полимеров представляется весьма важным, особенно в связи с задачами формирования полимерных материалов из их растворов.

Задача данной работы заключалась в исследовании структуры растворов ацетата целлюлозы в смеси растворителя с осадителем с целью изучения процессов структурообразования по мере приближения к критической точке расслаивания.

В качестве объекта был взят ацетат целлюлозы (АЦ), полученный гетерогенным ацетилированием с содержанием связанный уксусной кислоты 59,7% и мол. весом 100 000. Были изучены системы АЦ — диоксан — вода и АЦ — диоксан — декалин. Для обеих систем в качестве растворителя использовали диоксан, а в качестве осадителя — воду и декалин. Для исследования структуры растворов применяли электронно-микроскопический метод. В связи с тем, что использованные растворители не позволяли применить ранее разработанные методы препарирования, в настоящей работе для приготовления объектов был выбран метод теплового прикрепления [3]. Достоинство этого метода по сравнению с широко используемым приемом препарирования растворов путем испарения жидкого растворителя заключается в возможности быстрого удаления растворителя. Это позволяет существенно сохранить морфологию и степень дисперсности растворенного вещества, в особенности в случае суспензий или разбавленных структурированных систем. Препарирование объектов осуществляли следующим образом. На каплю раствора, находящуюся в небольшой стеклянной кювете, помещали свежерасщепленную слюду. Кювету помещали в стакан с подогретой до 40—50° водой. По истечении экспериментально подобранных времени (1—3 мин.) слюду снимали с капли и остатки растворителя удаляли биологическим фильтром. Далее с поверхности слюды снимали палладиево-угольные рецикли, которые исследовали в электронном микроскопе JEM-7. Наряду с прямым электронно-микроскопическим исследованием процессов структурообразования в растворах (АЦ) для оценки гидродинамического поведения последних были проведены опыты по определению характеристической вязкости и констант седиментации. Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелоде; седиментограммы были получены на ультрацентрифуге типа «Спинко-Е».

Результаты электронно-микроскопического исследования растворов АЦ в диоксане, а также в смесях диоксан — вода представлены на рис. 1. На этом рисунке показана структура АЦ в двухкомпонентном растворителе с содержанием воды от 0 до 22 %. Концентрация полимера во всех системах была постоянной и составляла 0,38 вес. %. Для данной концентрации полимера макрорасслаивание (при 20°) наступает при содержании воды 24 %. На рисунке хорошо видны агрегаты макромолекул глобулярного типа, а также асимметричные образования. Однако при большем увеличении (рис. 1, б) нетрудно заметить, что асимметричные аггр



Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от содержания воды в растворе

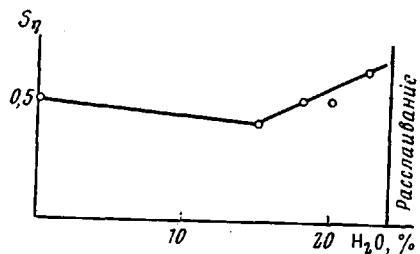


Рис. 3. Зависимость константы седиментации с поправкой на изменение вязкости от содержания воды в растворе

гаты состоят из глобулярных образований, контактирующих друг с другом. Размеры таких глобул составляют в диаметре 300—500 Å. На рис. 1, в показана структура АЦ в растворителе, содержащем 10 % воды. При увеличении содержания воды от 10 до 18 % структура существенно изменяется. Как видно на снимке, в таких растворах наблюдаются компактные агрегаты, однородные по размерам, имеющие форму коротких палочек длиной порядка 600 и шириной 100 Å. При дальнейшем увеличении содержания воды в растворах (рис. 1, г, д) структура АЦ приобретает ярко выраженный фибрillярный характер. Ширина фибрилл составляет сотые доли микрона, а длина несколько микрон (см. вклейку к стр. 179).

Для всех исследованных растворов была измерена характеристическая вязкость и определены константы седиментации. На рис. 2 приведена зависимость характеристической вязкости от содержания воды в системе. Характеристическая вязкость при добавлении воды сначала уменьшается, а затем возрастает при приближении к точке расслаивания. На рис. 3 представлена зависимость константы седиментации с поправкой на изменение вязкости растворителя от содержания воды в растворе. Нетрудно заметить, что характер кривой аналогичен зависимости характеристической вязкости от состава растворителя. Такой характер изменения характеристической вязкости и констант седиментации может быть связан с тем, что вначале при добавлении воды уменьшаются размеры молекулярных клубков за счет ухудшения растворителя. В результате уменьшается гидродинамический объем дисперской фазы, что сопровождается уменьшением констант седиментации и характеристической вязкости. Увеличение этих параметров при дальнейшем повышении содержания воды в растворе может быть следствием процессов агрегации макромолекул. Таким образом, можно отметить определенную корреляцию между электронно-микроскопическими данными и данными вискозиметрии и седиментометрии.

Помимо системы АЦ — диоксан — вода были изучены также растворы АЦ в диоксане с добавками в качестве осадителя декалина. Выбор декалина в качестве осадителя был обусловлен следующими обстоятельствами. В работе [4] было исследовано вискозиметрическое поведение растворов

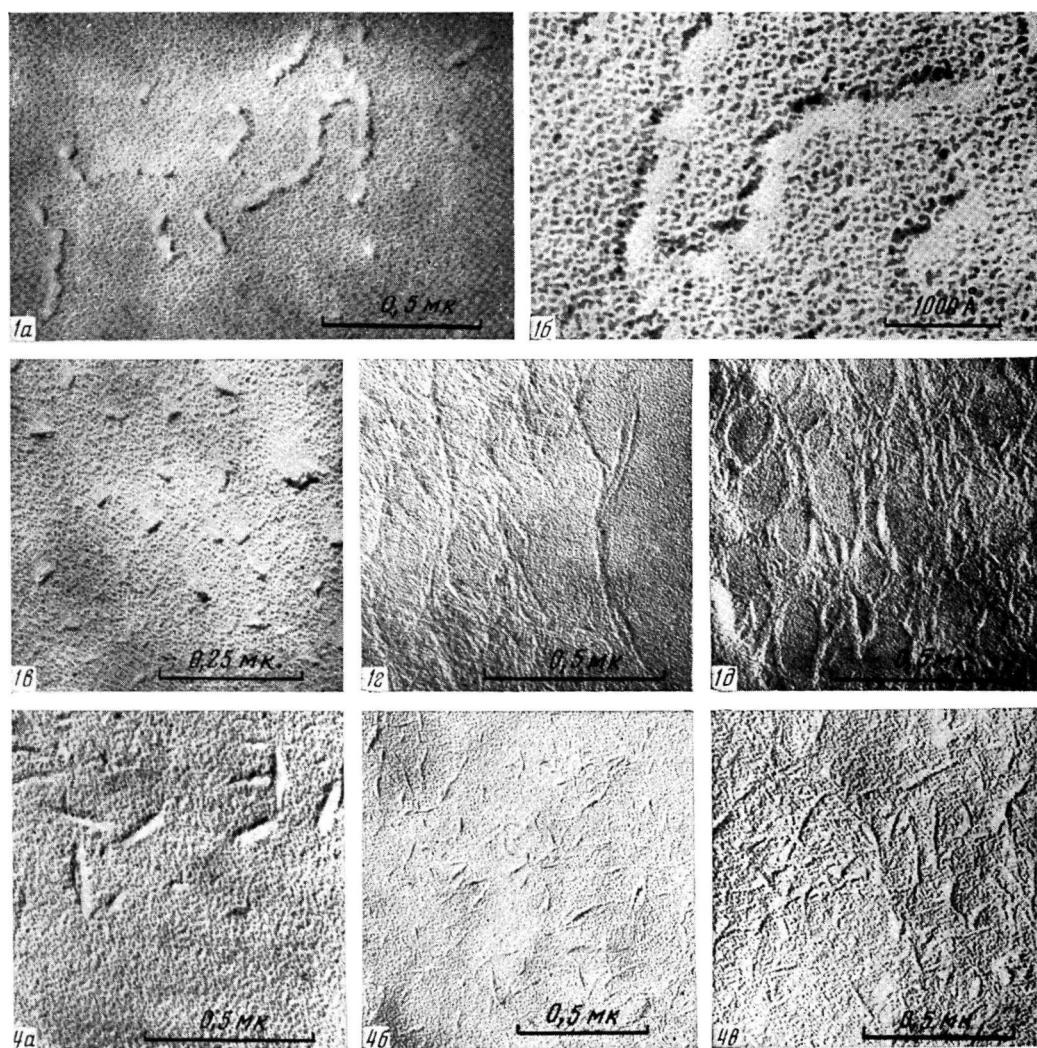


Рис. 1. Структура 0,38% раствора АЦ в диоксане (а, б); 10% H_2O + 90% диоксана (в); 21,5% H_2O + 78,5% диоксана (г); 22,5% H_2O + 77,5% диоксана (д)

Рис. 4. Структура 0,31% раствора АЦ в смешанном растворителе: а — 12% декалина + 88% диоксана; б — 13,5% декалина + 86,5% диоксана; в — 15% декалина + 85% диоксана

АЦ в метиленхлориде с добавками метилового спирта. Характер обнаруженной зависимости характеристической вязкости от состава растворителя оказался аналогичным описанному выше. Однако для объяснения обнаруженного эффекта авторы предположили, что метиловый спирт является агентом, действующим на внутримолекулярные водородные связи, влияющие на скелетную жесткость макромолекул АЦ. Можно предположить, что вода, использованная в нашей работе в качестве осадителя, также является активным агентом, способным разрушать водородные связи. Поэтому представляло интерес изучить поведение растворов АЦ в смеси осадителя и растворителя, не способных влиять на внутримолекулярные водородные связи АЦ. В связи с этим был использован в качестве осадителя декалин.

На рис. 4 представлены микрофотографии растворов АЦ в смешанном растворителе диоксан — декалин с содержанием декалина 12, 13, 5 и 15% соответственно. Точка расслаивания для выбранной концентрации АЦ (0,31%) соответствует содержанию декалина в системе 16%. На

этих фотографиях хорошо видно, что процесс структурообразования в такой системе полностью аналогичен описанному выше для системы АЦ — диоксан — вода. Вискозиметрические исследования также показали, что изменения характеристической вязкости при введении осадителя аналогичны для обеих систем (рис. 5).

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости от содержания декалина в растворе

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что характер структурообразования АЦ в смешанных растворителях не зависит от специфической природы осадителя и что по мере приближения к критическим точкам расслаивания в растворах АЦ происходит агрегация макромолекул с образованием фибриллярных структур.

Выводы

1. Электронно-микроскопическим методом, а также методами вискозиметрии и седиментометрии изучена структура растворов ацетата целлюлозы в смеси растворителя и осадителя.
2. Показано, что при ухудшении растворителя и приближении к макрорасслаиванию происходит агрегация макромолекул, в результате которой образуются фибриллярные структуры.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964.
2. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, А. Л. Волынский. Докл. АН СССР, 162, 851, 1965.
3. С. Б. Степанов, Биофизика, 6, 725, 1965.
4. М. И. Шахаронов, Н. П. Закурдаева, Е. К. Подгородецкий, Высокомолек. соед., A9, 1212, 1967.