

УДК 541.64 : 547.26

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАСТУДНЕВАНИЯ И СТРУКТУРЫ
СТУДНЕЙ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ В БЕНЗИЛОВОМ СПИРТЕ**

И. И. Рыскина, В. М. Аверьянова

При изучении явления застудневания полимеров внимание ряда исследователей было обращено на исследование структуры и свойств студней диацетата целлюлозы в бензиловом спирте [1–3]. Однако многие стороны процесса и механизм застудневания диацетата в бензиловом спирте остаются еще не выясненными.

В данной работе сделана попытка изучить механизм застудневания ацетилцеллюлозы, содержащей различное количество связанный уксусной кислоты, в бензиловом спирте (БС), исходя из представлений о последовательном выделении из раствора фракций различной растворимости, что приводит при изменении термодинамических условий к образованию устойчивых агрегатов или студней [4].

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были производственные образцы триацетата целлюлозы (ТАЦ), диацетата целлюлозы (ДАЦ) и его фракций. В табл. 1 приведена характеристика образцов и использованных в работе фракций ДАЦ, полученных методом осаждения и перекрестного фракционирования из ацетоновых растворов водно-ацитоновой смесью и *n*-гексаном; фракции характеризовали по средневязкостному молекулярному весу, который определяли из уравнения Кунна — Марка $[\eta] = KM^a$ ($a = 0,72$; $K = 3,977 \cdot 10^{-4}$) и содержанию связанный уксусной кислоты [5]. Молекулярный вес M ТАЦ определяли в смеси метиленхлорид — эталовый спирт (9 : 1) и рассчитывали по приведенному выше уравнению с константами $a = 0,74$; $K = 3,8 \cdot 10^{-2}$ [6].

Таблица 1

Характеристика производственных образцов ТАЦ и ДАЦ и его фракций

Образец	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	Содержание связанный уксусной кислоты, %	Образец	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	Содержание связанный уксусной кислоты, %
ТАЦ	95,10	61,41	Б ₂	100,20	56,01
Б ₄	34,67	58,87	С ₇	120,20	55,59
С ₈	41,01	57,03	С ₆	126,80	58,48
А ₄	55,85	58,71	С ₅	134,90	57,26
А ₃	84,33	56,01	С ₃	138,00	55,08
В ₃	87,16	57,16	С ₂	148,30	55,10
ДАЦ	91,20	55,01	А ₁	173,82	55,01
А ₂	93,33	55,30	Б ₁	220,81	55,01

Данные фракционирования свидетельствуют о неоднородности исходного образца ДАЦ как по молекулярному весу, так и по содержанию связанный уксусной кислоты, причем, как и указывалось [7], понижение молекулярного веса фракций сопровождается возрастанием содержания связанный уксусной кислоты.

ДАЦ и ТАЦ в БС образуют студни. Студни получали путем растворения предварительно набухших в БС ($T_{кип} = 205,4^\circ$, $\eta^{20^\circ} 0,056$ дуаз; $n_D^{20^\circ} 1,54034$) ацетатов при

90–95 для ДАЦ и при 120° для ТАЦ до полной однородности и прозрачности раствора с последующим охлаждением до заданной температуры.

Температуру гелеобразования определяли по температурной зависимости абсолютной вязкости. За температуру гелеобразования принимали температуру, соответствующую точке перегиба на кривой зависимости $\lg \eta_a = f(1/T)$ (рис. 1), которую устанавливали путем прямолинейной аппроксимации реальной зависимости с помощью способа наименьших квадратов. Определение модулей упругости E_1 , эластичности E_2 и предела упругости P_k проводили на приборе Ребиндера — Вейлера и деформетре типа ППГИ. Измерение величины двойного лучепреломления студней осуществляли на координатно-синхронном поляризаторе КПС-5 с нагрузочным приспособлением для создания деформации в студнях и измерения ее величины. Для студней ДАЦ в БС, дающих большие оптические эффекты, измерения проводили с помощью компенсатора Берека. Для студней ТАЦ в БС, в которых оптический коэффициент по напряжению понижается в результате роста поляризуемости макромолекул из-за увеличения числа ацетатных групп, с целью увеличения точности результатов был применен полутеневой эллиптический компенсатор. Этим методом определяли динамооптические константы: оптический коэффициент по напряжению B_e из зависимости $\Delta n = f(\sigma)$ и оптический коэффициент по деформации B_d из зависимости $\Delta n = f(e)$, значения которых использовали для расчета числа межузий в единице объема студня N_z [8].

Результаты и их обсуждения

Изучение процессов застудневания в системе ДАЦ — БС показало, что температура гелеобразования зависит от молекулярного веса и содержания связанной уксусной кислоты. Кривая $\lg \eta_a = f(1/T)$ (рис. 1) при высоких температурах выражает температурную зависимость вязкости раствора, структурными единицами которого являются ассоциаты — надмолекулярные образования с кратковременными связями; область указанной зависимости при низких температурах соответствует изменению вяз-

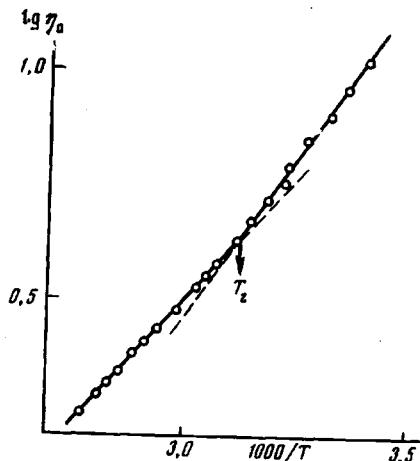


Рис. 1

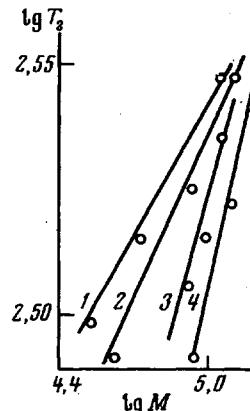


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость логарифма абсолютной вязкости η_a от обратной температуры для 0,5%-ного раствора фракции ДАЦ в БС ($M = 87\,100$, связанной уксусной кислоты 55,02%)

Рис. 2. Зависимость логарифма температуры гелеобразования от логарифма молекулярного веса для 0,5%-ных растворов фракций ДАЦ в БС с различным содержанием связанной уксусной кислоты: 1 — 58, 2 — 57, 3 — 56, 4 — 55%

кости гель-раствора, структурными единицами которого являются агрегаты — устойчивые группы молекул с перманентными связями [9]. Вязкость гель-раствора самопроизвольно повышается без дальнейшего понижения температуры, что в результате приводит к застудневанию системы в целом. Область перегиба характеризует переход однородного раствора в гель-раствор.

Увеличение как молекулярного веса (при постоянном содержании ацетатных групп), так и содержания ацетатных групп (при постоянном молекулярном весе) способствует процессу застудневания (рис. 2). Для каждой фракции характерна своя температура студнеобразования T_g . Процесс застудневания раствора полимера, состоящего из смеси фракций (исходный полимер), можно представить как последовательное выделение

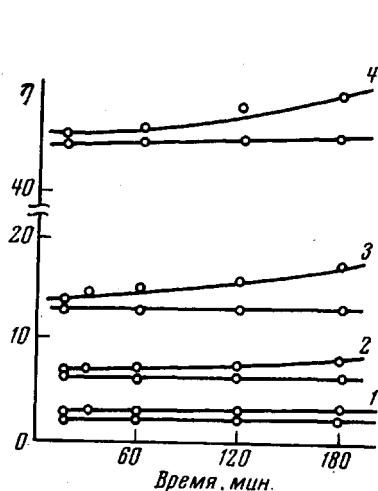


Рис. 3. Изменение η во времени для 1, 2, 3 и 4% ДАЦ в БС, $T_g = 19$ (1), 28,5 (2) и 32 (3) и 36,5° (4)

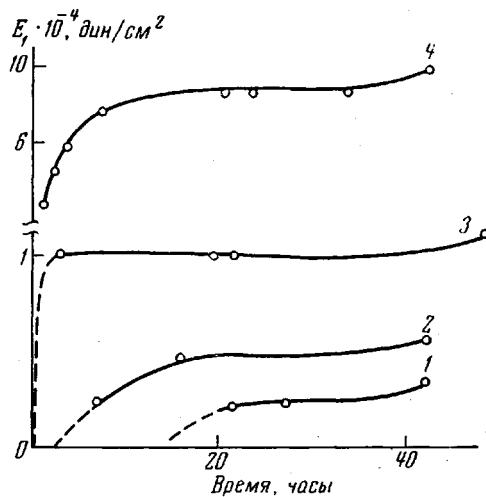


Рис. 4. Изменение E_1 во времени для 2%-ных студней ДАЦ-БС при различных температурах формирования: 1 — 22,5, 2 — 20, 3 — 19, 4 — 3°

нерасторимых при данных термодинамических условиях фракций, причем в первую очередь, как видно из рис. 2, выделяются высокомолекулярные фракции ДАЦ с большим числом функциональных групп. При последующем понижении температуры в построении каркаса будут участвовать более растворимые фракции, что должно существенным образом изменить механические свойства студня, причем процесс агрегации протекает через стадию гель-раствора и тем быстрее, чем ниже температура и выше концентрация гелеобразующего агента (рис. 3, 4). Естественно, при этом следует учитывать роль кооперативных процессов, происходящих при застудневании.

Для подтверждения роли фракций в формировании студневого каркаса были получены 2%- и 4%-ные студни ДАЦ в БС при различных температурах застудневания. Величина модуля упругости этих студней, измеренная при одной температуре (20°), не превышающей температуру плавления студней (рис. 5), возрастает с понижением температуры застудневания до 10° . Дальнейшее понижение температуры застудневания не меняет величину модуля, измеренного при 20° . Это объясняется упрочнением каркаса студня за счет последовательного выделения из раствора фракций полимера при понижении температуры. Температура, ниже которой модуль E_{20° не изменяется, соответствует полному выделению фракции полимера. Эта картина справедлива для студней как нефракционированного полимера, так и смесей фракций. Данное явление не наблюдается для студней, полученных из узкой фракции, имеющей такой же молекулярный вес и степень замещения, как у нефракционированного образца (рис. 5, кривая 2).

С уменьшением концентрации нерастворимых фракций уменьшается E_1 студней (рис. 4, 5), и при достижении предельной концентрации при условии $T_g > T_o$ (T_o — температура опыта) непрерывность каркаса нару-

шается, он уже не может схватывать весь объем системы. Образуется гель-раствор, являющийся лишь структурным вариантом студня [9].

Концентрация студнеобразующего агента, т. е. концентрация нерастворимых при данной температуре опыта фракций, зависящая от $\Delta T = T_r - T_o$, влияет на механизм студнеобразования: резкое возрастание

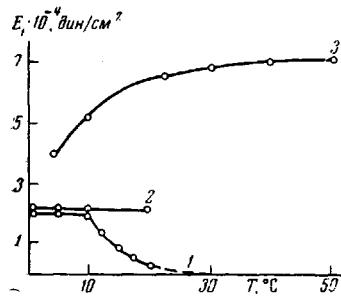


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость E_1 , измеренного при 20° , от температуры формирования для 2%-ных студней ДАЦ — БС (1), 2%-ных студней фракции ДАЦ ($M = 100\ 000$, связанный уксусной кислоты — 55%) (2) и 2%-ных студней ТАЦ — БС (3)

Рис. 6. Концентрационная зависимость E_1 и E_2 студней ДАЦ — БС (1) и ТАЦ — БС (2)

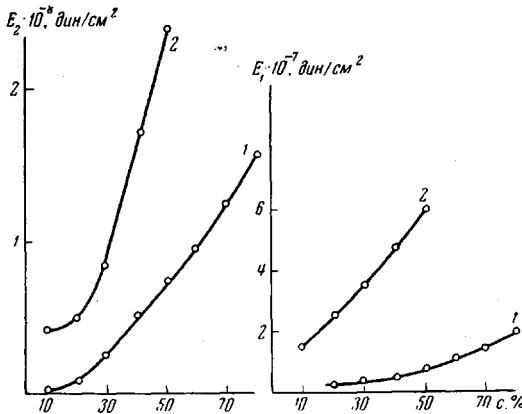


Рис. 6

вязкости при понижении температуры приводит к быстрому застудневанию системы в целом, и тем быстрее, чем больше ΔT и концентрация полимера (рис. 3, 4). В предельном случае стадия гель-раствора будет исключена, и произойдет застуднение системы, подобное стеклованию, которое за счет образования большого числа межмолекулярных связей затрудняет перераспределение молекул.

Очевидно, такая же картина наблюдается для студней ТАЦ в БС. Молекулы ТАЦ имеют регулярную структуру, создающую лучшие условия контакта отдельных цепей по сравнению с молекулами ДАЦ, и это обеспечивает большое межмолекулярное взаимодействие. Нарушение регулярности структуры молекул ТАЦ введением гидроксильных групп (т. е. образование ДАЦ) приводит к изменению свойств этих продуктов [10]. Даже различная растворимость образцов ТАЦ связывается с незначительным различием в количестве свободных гидроксилов, приходящихся на одну цепную молекулу [11]. Возможность образования межмолекулярных контактов в ДАЦ по нерегулярно чередующимся ацетатным группам значительно уменьшается, а межмолекулярное взаимодействие по гидроксильным группам маловероятно, поскольку число гидроксилов, приходящихся на одну молекулу, мало.

Молекулы ТАЦ в БС при понижении температуры раствора проявляют большую способность к студнеобразованию. Это видно из сравнения T_r этих систем при одинаковой концентрации полимера (табл. 2). Так, 2% ДАЦ в БС застудневает при 22° , а ТАЦ в БС уже при 77.5° ; при комнатной температуре эти системы через сутки имеют P_k студней $2 \cdot 10^3$ и $12 \cdot 10^3$ дин/см² соответственно. Сравнение упругого поведения, податливости (рис. 6) и P_k студней ДАЦ и ТАЦ в БС позволило предположить, что структура этих студней различна. Это предположение было проверено методом двойного лучепреломления (рис. 7). Расчет числа межузлий в единице объема студня показал, что студни ТАЦ в БС имеют более частую решетку, короче межузлия и большее число узлов сетки. Определение энергии связи узла сетки ΔH по концентрационной зависимости температур гелеобразования

(рис. 8) с помощью формулы Элдриджа — Ферри [12] дает меньшую величину для студня в БС (табл. 2).

Механизм застудневания в системах ТАЦ — БС отличается от ДАЦ — БС. Полнотью замещенные производные целлюлозы имеют регулярную структуру, способствующую более полному контакту с соседними цепями.

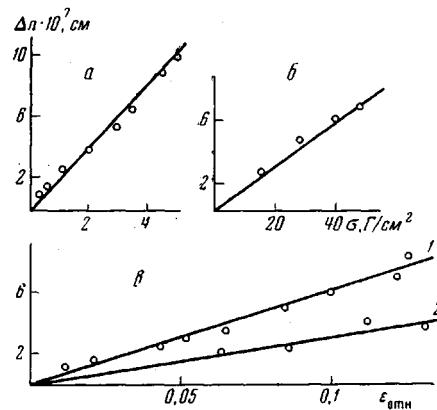


Рис. 7

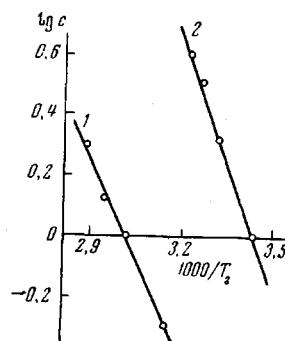


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость двойного лучепреломления Δn от приложенного напряжения для 4%-ных студней ДАЦ — БС (а), для 4%-ных студней ТАЦ — БС (б) и от относительной деформации $\varepsilon_{0\text{min}}$ для 4%-ных студней ДАЦ — БС (1) и для 4%-ных студней ТАЦ — БС (2) (в)

Рис. 8. Концентрационная зависимость температур гелеобразования для систем ТАЦ — БС (1) и ДАЦ — БС (2)

Застудневание в этой системе при комнатной температуре происходит быстро, молекулы связываются по ацетатным группам, образуя часто расположенные узлы. С увеличением температуры в студнях ТАЦ — БС возрастает возможность контакта полимерных молекул. Это связано с более медленным прохождением стадии гель-раствора, когда возможен подбор молекул, приводящий к большему межмолекулярному контакту. При этом происходит увеличение E_1 студней (рис. 5, кривая 3).

Таблица 2

Характеристики студней ДАЦ и ТАЦ в БС

Система	$P_K \cdot 10^{-4}$ дин/см²		T_g , °C		$N_z \cdot 10^{-19}$		$B_G \cdot 10^{12}$		$B_\varepsilon \cdot 10^7$		ΔH_f , ккал/ моль	
	Концентрация полимера, %											
	2	4	2	4	4	4	4	4	4			
ДАЦ — БС	0,2	1,0	22,0	36,5	0,72	2130	657	14,0				
ТАЦ — БС	1,2		77,5	91,0	5,6	147	32	10,5				

В молекулах ДАЦ, в которых регулярность структуры нарушена введением гидроксилов, общая площадь контакта по ацетатным группам значительно уменьшается, а межмолекулярное взаимодействие по гидроксильным группам с образованием водородной связи маловероятно. При студнеобразовании в системе ДАЦ — БС при комнатной температуре только часть полимерных молекул, имеющих больший молекулярный вес и большую степень замещения, образуют каркас студня ДАЦ — БС; энергия связи такого студня больше, поскольку студнеобразование в этой системе происходит не мгновенно, и молекулы полимера успевают ориентироваться.

Остальная часть полимера с меньшим молекулярным весом и меньшей степенью замещения остается в растворенном состоянии в ячейках студня. Если понижать температуру формирования студней, то количество нерасщепленного полимера увеличивается, каркас студня упрочняется. Такая картина наблюдается до определенной температуры, ниже которой механические свойства студней не меняются.

Выводы

1. Отмечено влияние фракционного состава полимера на процесс студнеобразования и механические свойства диацетата целлюлозы (ДАЦ) в бензиловом спирте (БС).

2. Показано, что механизм застудневания триацетата целлюлозы (ТАЦ) в БС отличается от ДАЦ в БС. ТАЦ в БС образует каркас с менее прочными узлами связи, но более частой пространственной сеткой по сравнению со студнями ДАЦ в БС.

3. При студнеобразовании системы ДАЦ и ТАЦ в БС проходят стадию гель-раствора и тем быстрее, чем больше концентрация студнеобразующего агента и ниже температура формирования студня; изменения условия получения студней можно формировать структуру и получать студни с различными механическими свойствами.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
11 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Mardles, Kolloid. Z., 49, 2, 1929; E. Mardles, Trans. Faraday Soc., 18, 327, 1922/23.
2. С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Высокомолек. соед. 8, 11, 1966; М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б10, 3, 1968.
3. С. А. Гликман, Н. К. Колнибоготчук, Сб. Исследование природы и свойств растворов и гелей полимеров, Изд-во Саратовского университета, 1968; В. М. Аверьянова, С. А. Гликман, Л. И. Хомутов, Высокомолек. соед., 5, 598, 1963.
4. S. A. Glikman, L. A. Rooth, L. J. Khomutov, E. N. Gubenkova, I. I. Feigelson, J. Polymer Sci., C16, 2001, 1967.
5. Л. С. Гембицкий, Диссертация, 1964.
6. Н. Н. Дымарчук, Н. Б. Корнилова, С. Л. Талмуд, Труды ЛТИЦП, 12, 1964.
7. A. J. Rosenthal, B. B. White, Industr. and Engng Chem., 44, 11, 1941.
8. Л. С. Гембицкий, С. А. Гликман, Коллоидн. ж., 27, 2, 1965.
9. С. А. Гликман, Коллоидн. ж., 25, 500, 1963.
10. Н. Крюгер, Ацетилцеллюлоза, ОНТИ, 1938.
11. N. Spurlin, Cellulose and cellulose derivatives, N. Y., 1953, p. 864.
12. J. Eldridge, J. Ferry, J. Phys. Chem., 58, 962, 1954.

STUDY OF THE GELATION AND STRUCTURE OF CELLULOSE ACETATE GELS IN BENZYL ALCOHOL

I. I. Ryskina, V. M. Averyanova

Summary

A study has been made of cellulose di- and triacetate gels in benzyl alcohol and the role of the initial polymer structure in the gelation process has been established. The structure regularity of triacetate molecules favors gelation and leads to different gelation mechanisms in these systems. In benzyl alcohol triacetate forms gel skeleton with weaker cross-links but a denser network, as compared with the diacetate gels of the same concentration and formation temperature.