

УДК 541.64:532.77:547.458.82

## ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК, ФОРМУЕМЫХ ИЗ НИХ

*Л. П. Перепечкин, Н. Н. Барабанов, Н. В. Барыкина,  
В. П. Дубяга, Г. П. Барыкин, Т. П. Трубецкова*

Приведены результаты исследования влияния структуры растворов ацетатов целлюлозы в смеси уксусная кислота — вода на показатели пористых пленок (ультрафильтров), изготовленных из этих растворов. Установлено, что зависимость показателей растворов от содержания в них воды носит экстремальный характер, что, вероятно, связано с различным составом гидратов уксусной кислоты. Содержание воды в растворах оказывает влияние на скорость их фазового распада. Путем изменения содержания нерастворителя (воды) в растворах полимера можно регулировать размеры и количество пор в ультрафильтрах.

Переход раствор полимера — твердое тело рассмотрен в многочисленных исследованиях, причем можно выделить несколько аспектов рассмотрения этой проблемы. Так, Папков в ряде работ, обобщенных в монографиях [1, 2], акцентирует внимание на анализе равновесия фаз в системе полимер — растворитель. При этом высказывается предположение, что распад полимера на фазы начинается путем спонтанного образования зародышей новых фаз и их последующего роста [3]. Существует и гипотеза беззародышевого распада на фазы метастабильных растворов. Эта гипотеза нашла развитие в работах [4, 5]. Френкель с сотр. уделяют большое внимание процессам самоупорядочения полимера при формировании химических волокон [6, 7]. Тагер с сотр. исследовали влияние природы растворителя и условий образования полимерных пленок на их структуру и свойства, при этом изучаемые свойства пленок авторы связывали в основном с гибкостью полимерных цепей в растворителях различной природы [8]. Решающее значение конформации полимерных цепей в растворе как фактора, определяющего структуру пленок, отмечают Козлов и сотр. [9].

Упомянутые точки зрения в ряде случаев дополняют друг друга, а порой являются взаимоисключающими. Менее подробно рассмотрен вопрос о влиянии размеров флюктуационных надмолекулярных образований в растворах на структуру и свойства изделий, формуемых из них. О наличии надмолекулярных структурных образований в концентрированных растворах полимеров писал еще в 1962 г. Каргин [10], позже этот вопрос рассмотрен в ряде работ, в частности в обзорной статье [11].

Нам представляется весьма целесообразным проследить связь между растворимостью полимера, структурой и свойствами получаемых из этих растворов изделий (полупроницаемых мембранны). Исследование проводили на системе ацетат целлюлозы — уксусная кислота — вода. Как известно, растворяющая способность смеси растворителя с нерастворителем существенно изменяется в зависимости от соотношения компонентов. Поэтому для варьирования растворимости ацетата целлюлозы и степени приближения системы к распаду на фазы было использовано изменение соотношения уксусной кислоты и воды.

Для приготовления растворов использовали ацетаты целлюлозы со средней степенью полимеризации 220—230 и степенью замещения  $\gamma=240$  и 270. Полученные растворы подвергали фильтрации. Реологические свойства растворов изучали с помощью реовискозиметра Хенцлера, работающего в режиме постоянных напряжений сдвига и позволяющего определять эффективную вязкость, а также с помощью ультразвукового вискозиметра УЗК-37В с частотой вибратора 700  $\text{гц}$ , позволяющего определять динамическую вязкость при скоростях сдвига, значительно более высоких,

чем на реовискозиметре Хенпера. Плотность растворов измеряли пикнометрически, показатель преломления определяли с помощью рефрактометра ИРФ-22.

Пористые пленки (ультрафильтры) формовали из 10%-ных растворов ацетатов целлюлозы в смеси уксусная кислота — вода. Раствор с помощью специальной рамочной фильтры наносили на жесткую подложку, после чего подложку с жидкой пленкой помещали в осадительную ванну, представляющую собой 20%-ный водный раствор уксусной кислоты с температурой  $20 \pm 1^\circ$ . Мембранны характеризовали средним радиусом пор  $r_{cp}$ , количеством пор  $n$  на  $1 \text{ cm}^2$  и влагосодержанием  $W$ , которое соответствовало объему пористой пленки, не занятому полимером. Отклонения величины среднего значения не превышали 15% измеряемой величины.

Были исследованы 10%-ные растворы ацетатов целлюлозы в уксусной кислоте, содержащие 0, 10, 15, 20, 25, 30 вес.% воды. Из рис. 1 следует, что зависимость эффективной и динамической вязкости, энергии активации вязкого течения, плотности и показателя преломления растворов от содержания в них воды, носит экстремальный характер. Все указанные характеристики монотонно возрастают при повышении содержания воды в системе до 20%. При повышении содержания воды до 30% значения этих характеристик уменьшаются. Увеличение содержания воды до 35% и более вызывает потерю системной гомогенности. Характер зависимостей и концентрация воды, соответ-

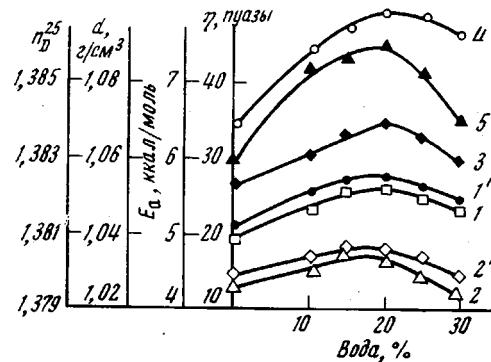


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость эффективной (1, 1') и динамической вязкости (2, 2'), энергии активации вязкого течения  $E_a$  (3), плотности при  $25^\circ$  (4) и  $\eta_{sp}^{25}$  (5) 10%-ных уксуснокислотных растворов ацетата целлюлозы с  $\gamma=240$  (1, 2) и 270 (1', 2');  $\tau=12 \cdot 10^4$  дин/см<sup>2</sup> (1, 1') и  $\omega=700$  г<sub>ц</sub> (2, 2', 3) при  $50^\circ$  (1, 1', 2, 2')

Рис. 2. Влияние концентрации водных растворов уксусной кислоты на их свойства

ствующая экстремальным значениям показателей растворов, одинаковы для ацетатов целлюлозы различной степени замещения.

Поскольку обнаруженные зависимости не связаны со степенью замещения ацетата целлюлозы, видимо, они обусловлены не взаимодействием воды с группами ОН ацетата целлюлозы, а свойствами растворителя. Действительно, свойства водных растворов уксусной кислоты не являются аддитивными. На рис. 2 показано влияние концентрации уксусной кислоты на вязкость, плотность и показатель преломления ее водных растворов. Эти зависимости по своему характеру весьма сходны с зависимостями, приведенными на рис. 1, и обусловлены взаимодействием уксусной кислоты с водой. Известно [13], что уксусная кислота образует с водой ряд молекулярных соединений типа гидратов. Экстремальному значению приведенных выше характеристик соответствует гидрат состава  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot$

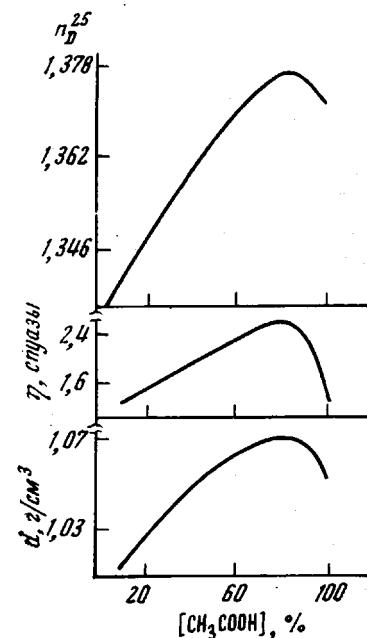


Рис. 2

$\cdot \text{H}_2\text{O}$ . Термодинамическая энергия образования этого гидратного соединения составляет 0,18 ккал/моль АсОН. Представляется возможным высказать следующее предположение. При повышении содержания воды в уксусной кислоте до соотношения 1:1 в системе остается все меньшее «свободной» уксусной кислоты. Включение ее в состав гидратов затрудняет сольватацию юношеским макромолекул ацетата целлюлозы. Это приводит к возрастанию межмолекулярного взаимодействия ацетата целлюлозы, на что указывает увеличение энергии активации вязкого течения растворов.

При дальнейшем увеличении содержания воды в системе изменяется состав гидратов уксусной кислоты. Появляются гидраты состава  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [14] и даже  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [15]. Видимо, прочность этих молекулярных соединений ниже, чем прочность соединений  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . На такую возможность указывает тот факт, что при бесконечном разбавлении тепловой эффект смешения уксусной кислоты с водой составляет  $-0,454$  ккал/моль АсОН. За счет уменьшения прочности гидратов увеличивается степень сольватации уксусной кислотой молекул ацетата целлюлозы, вследствие чего уменьшается вязкость растворов.

Увеличение содержания воды в уксуснокислотных растворах ацетатов целлюлозы приближает растворы к распаду на фазы. В свою очередь скорость распада системы на две фазы непременно должна сказаться на свойствах пленок (ультрафильтров), формуемых из этих растворов. Ниже приведены данные по влиянию содержания воды в растворе ацетата целлюлозы с  $\gamma = 240$  на показатели пористых пленок, изготовленных из этих растворов

| Концентрация<br>воды в растворе, % | 10   | 15   | 20   | 25  | 30  |
|------------------------------------|------|------|------|-----|-----|
| $W, \%$                            | 73   | 73   | 73   | 78  | 79  |
| $r_{cp}, \text{\AA}$               | 2000 | 2200 | 2300 | 450 | 600 |
| $n \cdot 10^{-12}$                 | 5,8  | 4,8  | 4,4  | 124 | 70  |

Видно, что содержание воды в формовочном растворе оказывает влияние на размер и количество пор в мембранах. Резкое увеличение числа пор и уменьшение их размера наблюдается при содержании воды в растворе  $\geq 25\%$ .

Сопоставляя данные по влиянию содержания воды в растворах на свойства этих растворов и показатели ультрафильтров, можно сделать ряд предположений относительно связи свойств растворов и пористых пленок, изготовленных из них. Здесь возможен подход, использованный ранее Тагер с сотр. [8]. Как указывают авторы, применение «хорошего» растворителя увеличивает гибкость полимерных цепей, что способствует получению более плотных пленок. Указывается также на возможность частичного разрушения надмолекулярной структуры раствора. Применительно к ацетатным пленкам в указанной работе рассмотрено, главным образом, их получение путем испарения растворителя, т. е. процесс, не связанный с распадом раствора полимера на две фазы. В нашем случае увеличение содержания воды в растворе до 20% соответствует «ухудшению» растворителя. При этом гибкость полимерных цепей может несколько уменьшиться. Но одновременно при этом за счет уменьшения растворяющей способности растворителя должно возрасти взаимодействие между макромолекулами, что приведет к увеличению среднестатистических размеров структурных элементов в растворе.

Поскольку исследованные нами системы представляют собой растворы жесткоцепного полимера достаточно высокой концентрации, где подвижность отдельных полимерных цепей весьма ограничена, роль конформационных изменений макромолекул, по-видимому, невелика. Поэтому закономерности, полученные при изучении процессов формования пленок

из низкоконцентрированных растворов нитрата целлюлозы [9] и нитей из полистирола [8], не могут быть перенесены на изучаемые нами объекты.

Повышение содержания воды в уксусно-кислотных растворах ацетатов целлюлозы до 30% за счет изменения состава и уменьшения прочности тиодратов  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  позволяет «отвлечь» часть растворителя для сольватации макромолекул ацетата целлюлозы. Это приводит к дезагрегации надмолекулярных структурных образований в растворе.

Поскольку в растворе присутствует довольно большое количество нерастворителя, осаждение полимера при погружении жидкой пленки в воду происходит быстро и образующаяся мембрана «запоминает» структуру исходного раствора. Так, из растворов, где размер структурных образований был относительно велик, формуются мембранны, построенные из крупных структурных элементов и содержащие относительно большие межструктурные пространства (поры). И хотя быстрый распад раствора на фазы вызывает почти одновременное осаждение полимера во всем объеме системы и создает тем самым значительные стерические препятствия росту элементов структуры, все же предыстория мембранны оставляет заметный след в ее структуре. При содержании воды в системе более 20% оба фактора (структура раствора и быстрый процесс его распада на фазы) способствуют образованию мембранны, построенных из мелких структурных элементов и имеющих малые межструктурные объемы.

Таким образом, не только термодинамические характеристики раствора полимера, но и кинетика его распада на фазы определяют структуру формуемых мембранны.

Всесоюзный научно-исследовательский институт

искусственного волокна

Всесоюзный научно-исследовательский институт

синтетических смол

Владимирский политехнический институт

Поступила в редакцию

31 VIII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Панков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
2. С. П. Панков, Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон, «Химия», 1972.
3. С. П. Панков, Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1967, стр. 165.
4. П. А. Ребиндер, И. Н. Владавец, Там же, стр. 5.
5. K. H. Maier, E. A. Schenermann, Kolloid-Z., 171, 122, 1960.
6. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Ю. Н. Панов, А. С. Агранова, В. Г. Алдошин, Л. Н. Коржавин, Т. И. Самсонова, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 22.
7. С. Я. Френкель, Доклад на Международном симпозиуме по химическим волокнам, Калинин, 1974.
8. М. В. Цилингрина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, В. Партина, Высокомолек. соед., А12, 1085, 1970.
9. В. И. Фартунин, Г. В. Новосельская, Н. Я. Грибкова, С. В. Якубович, П. В. Козлов, Докл. АН СССР, 193, 865, 1970.
10. В. А. Карагин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд-во МГУ, 1962.
11. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 87.
12. О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козьмина, К. П. Тизомолова, Д. А. Фридрихсберг, Ю. М. Чернобережский, Руководство к практическим работам по коллоидной химии, «Химия», 1964.
13. F. B. Stumpf, Z. A. Crun, J. Acoust. Soc. America, 39, 170, 1966.
14. А. А. Глаголева, Ж. общ. химии, 18, 1005, 1948.
15. С. Я. Левитман, Н. Ф. Ермоленко, Ж. общ. химии, 18, 1967, 1948.