

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 4

УДК 539.2:547 (458.82+56)

## ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ СТУДНЕЙ АЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ – БЕНЗИЛОВЫЙ СПИРТ

*И. И. Рыскина, В. М. Аверьянова*

Изучена структура сетки студней ацетат целлюлозы – бензиловый спирт в широком диапазоне концентраций. Установлен сложный характер зависимости структуры сетки от содержания полимера в системе: с увеличением концентрации растет частота сетки, однако в некоторой концентрационной области, где частота сетки остается постоянной, увеличивается плотность межузлия. При этом энергия узла сетки студня растет с концентрацией до некоторого предела, после которого наблюдается ее значительное уменьшение. Качество растворителя влияет на структуру сетки студней.

Если в студнеобразующей системе, являющейся однородным раствором полимера, реализуются термодинамические условия образования твердой полимерной фазы, то можно выделить следующие стадии студнеобразования. Первая стадия связана с возникновением в растворе зародышей новой фазы. При этом в непрерывной статистической сетке макромолекул, состоящей из лабильных ассоциатов, возникают прочные межмолекулярные контакты, определяющие устойчивость во времени образующихся агрегатов макромолекул.

Образование прочных межмолекулярных контактов связано с термодинамической гибкостью макромолекул или непосредственно с локальной жесткостью, которая зависит от их химических и структурных особенностей: наличие и распределение функциональных групп, отличающихся энергией микроброуновского движения [1]. Термодинамическую гибкость макромолекул в растворе ограничивают внешние факторы: температура и растворитель.

Вторая стадия структурных изменений в застудневающей системе связана как с изменением в структуре твердой фазы, так и с образованием, задержанным в результате релаксационных процессов, некоторого числа зародышей этой фазы. Она является лишь последующей стадией термодинамического перехода. На этой стадии путем объединения агрегатов макромолекул в системе образуется каркас студня, в результате чего появляется плато высокой эластичности и возможность развития больших упругих деформаций в студнях.

Представляло интерес с этих позиций выяснить влияние концентрации полимера и качества растворителя на структуру сетки студней. Для этой цели выбрана исследованная ранее [2] система ацетат целлюлозы – бензиловый спирт, в которой изучали механизм студнеобразования и установили связь микроструктуры молекулы полимера с макроструктурой системы.

Объектом исследования служили термообратимые студни ацетатов целлюлозы (АЦ) в бензиловом спирте (БС), полученные по методике [3]. Студни формовали при 20° в течение 24 час. Материалом для исследования служили производственные образцы триацетата (ТАЦ) и вторичного ацетата целлюлозы (ДАЦ), характеризующиеся приблизительно одинаковым молекулярным весом ( $\bar{M}_n = 90 \cdot 10^3$ ), при содержании связанной уксусной кислоты 61,4 и 55% соответственно.

Рассчитывали энергию активации вязкого течения однородного раствора по температурной зависимости абсолютной вязкости. Вязкость измеряли с помощью вискозиметра Хенцлера.

Механические измерения проводили методом сжатия образца студня размером  $20 \times 15 \times 30 \text{ мм}$  и при постоянной температуре определяли модуль упругости  $E_1$ .

Структуру пространственной сетки студней оценивали по ее частоте и энергии связи узлов. Согласно представлениям статистической теории высокомолекулярной полимерной структуры, частота сетки, определяемая средним расстоянием

между двумя соседними узлами  $f_0$ , связана с модулем упругости системы формулой  $E_1 = (3/f_0) \cdot N_A kT$ , где  $N_A$  — число Авогадро,  $k$  — постоянная Больцмана [4].

Представленная на рис. 1 зависимость энергии активации вязкого течения однородного раствора от концентрации свидетельствует о сложном характере изменения структуры флюктуационной сетки. Кривую условно можно разделить на три концентрационные области. В первой области (до  $25 \text{ г/дл}$ ) растет число структурных единиц — ассоциатов — в растворе; флюктуационная сетка становится чаще, но структура самих ассоциатов остается неизменной. Во второй области ( $25\text{--}40 \text{ г/дл}$ ) сохраняется, достигнутая ранее, частота сетки. С концентрацией увеличивается число макромолекул, входящих в ассоциаты, т. е. растет плотность последних. И, наконец, дальнейшее увеличение концентрации — третья область (свыше  $40 \text{ г/дл}$ ) — приводит

Рис. 1. Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения в системе ДАЦ — БС

опять к росту числа структурных единиц, возникающих в предыдущей области с повышенной плотностью.

Наблюдаемые закономерности изменения в структуре флюктуационной сетки, существующей в однородном растворе полимера, прослеживаются и в студнях. Агрегаты макромолекул отражают структуру ассоциатов, существующих в однородном растворе.

Введение в систему ДАЦ — БС небольших количеств более активного растворителя (ацетона) влияет на термодинамические условия и кинетику процесса образования новой фазы; при этом обнаруживаются изменения в структуре студней (рис. 2, 3). Уменьшается жесткость студней в изучаемой области температур и концентраций, что связано с уменьшением числа узлов в единице объема студня. Максимальная плотность сетки достигается при большей (чем для ДАЦ — БС) концентрации полимера в системе. Увеличивается концентрационная область постоянного числа узлов в сетке, хотя характер изменения модуля с концентрацией сохраняется. Добавление ацетона приводит к изменению  $T_{\text{пл}}$  студней, которую определяли экстраполяцией к нулю температурной зависимости модуля упругости  $E_1$ . Плавление студней связано с резким увеличением подвижности макромолекул: чем больше термодинамическая гибкость, тем выше и энтропия плавления  $\Delta S_{\text{пл}}$ , которая может служить мерой термодинамической гибкости. Поскольку  $T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta S_{\text{пл}}$  ( $\Delta H_{\text{пл}}$  — теплота плавления), то в случае одинаковых значений теплот плавления, что имеет место в области малых концентраций полимеров, можно отметить различную жесткость макромолекул в изучаемых системах. В данном растворителе молекулы ТАЦ обладают большей жесткостью, чем ДАЦ, а добавление ацетона в системе ДАЦ — БС увеличивает жесткость макромолекул. Поэтому кривая  $T_{\text{пл}} = f(c)$  для студней ДАЦ — БС — ацетон располагается выше, чем для студней ДАЦ — БС.

В связи с этим оказалось интересным рассчитать энергию связи в узлах студня. Расчет производили с помощью формулы Ферри — Эллриджа [5]. При  $T_{\text{пл}}$  студня происходит разрушение наиболее прочных узлов сетки, образованных частью полимера, которая выделилась из раствора при понижении температуры в первую очередь. И чем больше период второй

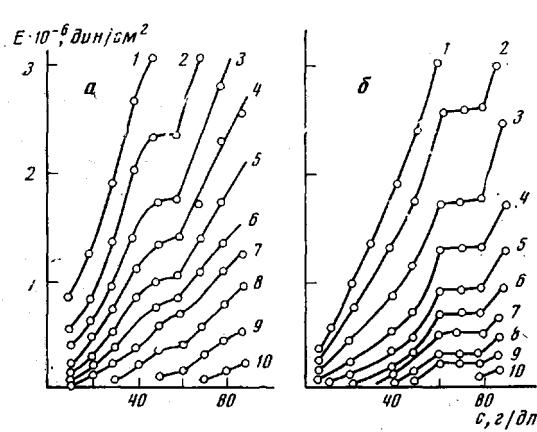


Рис. 2

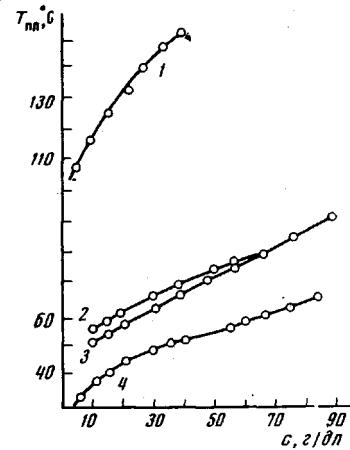


Рис. 3

стадии структурообразования, т. е. чем больше период, отделяющий момент образования первой прочной связи между макромолекулами с момента возникновения в системе непрерывной пространственной сетки студня, тем больше размер, а следовательно, и энергия такого узла.

Как видно из рис. 4, значения энергии связи узла в студнях ТАЦ — БС при одинаковом содержании полимера в системе и условии застудневания значительно меньше таковых в студнях ДАЦ — БС. Это, несомненно, является следствием различия в строении макромолекул по числу и регулярности расположения ацетатных групп в этих полимерах. Была установлена [2] большая продолжительность второй стадии структурообразования для ДАЦ — БС. Вероятно также и образование некоторого числа межмолекулярных контактов по гидроксильным группам, энергия взаимодействия которых выше, чем диполь-дипольное взаимодействие по ацетальным группам.

Меньшее значение энергии узла в сетке ДАЦ — БС — ацетон по сравнению с ДАЦ — БС, возможно, связано с уменьшением в результате сольватации некоторого числа функциональных групп, способных к образованию межмолекулярных связей.

Обращает на себя внимание форма кривых  $\Delta H = f(c)$ . Появление максимума можно объяснить соотношением двух факторов, влияющих на про-

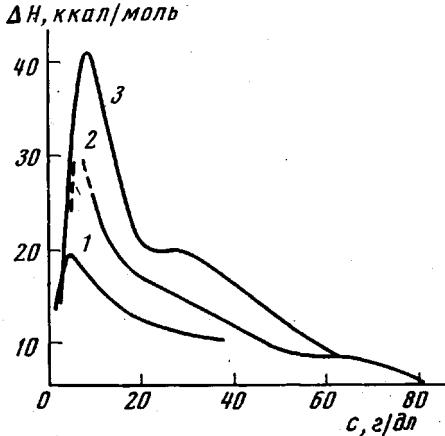


Рис. 4. Концентрационная зависимость энергии связи узлов в студнях ТАЦ — БС (1), ДАЦ — БС — ацетон (2) и ДАЦ — БС (3)

цесс образования новой фазы в системе АЦ-БС: изменение растворимости полимера и изменение содержания ТАЦ-структур в макромолекуле. При увеличении концентрации раствора происходит увеличение концентрации высокомолекулярных фракций в системе и сдвиг термодинамических условий образования новой фазы в область более высоких температур. Об этом свидетельствует кривая  $T_{\text{агр}}=f(c)$  (рис. 3). За  $T_{\text{агр}}$  принимали температуру порога агрегации, определяемую по появлению процесса самоизвестного возрастания вязкости системы. Поскольку время формирования студней было одинаковым, то увеличение содержания полимера в системе приводит к возрастанию продолжительности второй стадии структурообразования и тем самым к возрастанию числа межмолекулярных связей в узле. Возможно, что дальнейшее увеличение концентрации, повышающее содержание структур ТАЦ, которые, по нашим представлениям, главным образом образуют твердую фазу в системе, сокращает время, необходимое для подбора макромолекул, ускоряя тем самым процесс образования сетки студня. И, следовательно, при этом уменьшается число связей в узле. Подтверждение этому предположению можно обнаружить в сдвиге максимума кривой  $\Delta H=f(c)$  в область меньших концентраций для студней ТАЦ-БС.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
7 I 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Рыскина, В. М. Аверьянова, Л. И. Хомутов, Л. Н. Кириленко, Высокомолек. соед., B15, 233, 1973.
2. И. И. Рыскина, В. М. Аверьянова, Высокомолек. соед., A13, 2189, 1972.
3. В. М. Аверьянова, С. А. Гликман, Л. И. Хомутов, Высокомолек. соед., 5, 589, 1963.
4. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
5. J. Eldridge, J. Ferry, J. Phys. Chem., 58, 192, 1954.