

УДК 541.64:547(547.458:82+26)

ВЛИЯНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА СТРУКТУРУ  
И СВОЙСТВА РАСТВОРОВ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Н. П. Закурдаева, С. А. Миняйло*

Исследование  $[\eta]$  предельно разбавленных метиленхлоридных растворов ацетатов целлюлозы с алифатическими спиртами показало, что введение спирта вызывает возникновение минимума на кривой зависимости  $[\eta]$  от содержания спирта в растворе, при этом глубина минимума одинакова для всех спиртов, в то время как в концентрированных растворах глубина минимума на кривой зависимости  $\eta_{\text{макс}}$  от содержания спирта определяется молекулярным весом спирта. Даётся объяснение этим явлениям.

Изготовление пленок и волокон из частично омыленного триацетата целлюлозы осуществляется через стадию растворения полимера. Поэтому естественно предположить, что, изменяя структуру раствора, возможно предопределить и структуру формуемых из них изделий, а следовательно, и свойства последних.

В данной статье изучено влияние алифатических спиртов на структуру и свойства метиленхлоридных растворов частично омыленного триацетата целлюлозы.

Исследовали ацетат целлюлозы (АЦ), полученный гетерогенным ацетилированием с последующим частичным омылением со степенью замещения по уксусной кислоте 280 и  $M_w=330\ 000$ . В качестве растворителя применяли метилхлорид и его смеси со спиртами алифатического ряда (метанолом, бутанолом, октанолом, деканолом, ундеканолом и гексадеканолом). Чистоту растворителей контролировали по показателю преломления и плотности. Содержание спирта в растворяющей смеси фиксировали от 0 до 12 об. %.

Разбавленные растворы ряда концентраций с готовили объемным разбавлением исходного раствора высокомолекулярной фракции АЦ с  $M_w=375\ 000$ . Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли графическим экстраполированием значений приведенной вязкости. Ошибка в определении  $[\eta]$  не превышала  $\pm 2\%$ .

Реологические свойства концентрированных растворов ( $c=0,1\ \text{г}/\text{мл}$ ) изучали на вискозиметре Убелоде и ротационном вискозиметре Реотест при градиенте скорости сдвига  $\gamma$  в пределах  $1,5-4\cdot10^2\ \text{см}^{-1}$  и напряжении сдвига  $\sigma=4,0-5,6\cdot10^3\ \text{дин}/\text{см}^2$ . Растворы готовили за 3 суток до измерений, которые проводили в интервале температур  $10-30^\circ$ . Реологические характеристики каждого из растворов: наибольшую ньютоновскую вязкость  $\eta_{\text{макс}}$  и предельное напряжение сдвига  $\sigma_0$  получали из зависимости  $\gamma$  от  $\sigma$  известным способом. Время релаксации системы  $\tau$  определяли как величину, обратно пропорциональную предельной скорости сдвига  $\gamma_0$ , т. е. тому значению, при котором вязкость раствора начинала непрерывно изменяться:  $k\tau=1/\gamma_0$  (где  $k$  — постоянная). Энергию активации вязкого течения раствора  $H_\eta$  рассчитывали из зависимости  $\lg \eta_{\text{макс}}$  от  $1/T$ .

Кроме вышеуказанных показателей для изучения структуры растворов готовили пленки, полученные методом сублимационной сушки [1-3]. Раствор АЦ наносили на охлажденную пластинку из фторопласта, которую быстро переносили в стеклянную ампулу, охлаждаемую жидким азотом. Затем ампулу присоединяли к вакуумной установке и производили откачивание растворителя при остаточном давлении  $10^{-3}\ \text{тор}$  в течение 5 час. при  $-115\pm 5^\circ$ . С «замороженных» таким способом растворов производили микрофотосъемку на поляризационном микроскопе марки МИН-8 при увеличении  $\times 600$ .

Для всех исследованных спиртов характерна одинаковая закономерность: при небольших добавках спирта  $[\eta]$  растворов снижается по срав-

нению с  $[\eta]$  в чистом метиленхлориде; при увеличении доли спирта  $[\eta]$  возрастает и в некотором диапазоне  $\varphi$  достигает максимальной величины. Изменение  $[\eta]$  при добавлении спирта  $>12\%$  нами не исследовалось, так как известно, что после достижения максимальных значений характеристическая вязкость начинает падать вследствие высаживания АЦ [4].

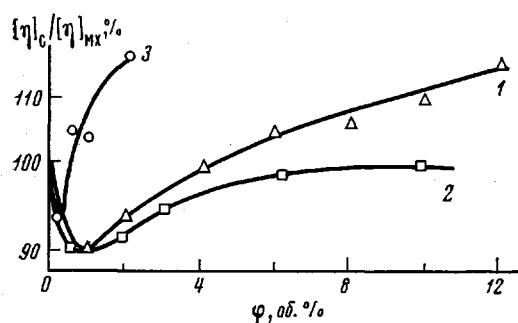


Рис. 1. Изменение отношения  $[\eta]_c / [\eta]_{\text{мх}}$  растворов АЦ в спиртах от объемного содержания последних (пояснения к рисунку см. текст)

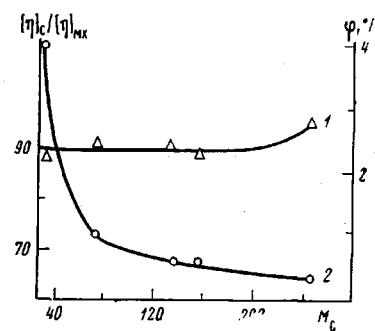


Рис. 2. Влияние молекулярного веса спирта на максимальное снижение  $[\eta]$  растворов АЦ (1) и количество спирта, необходимое для максимального снижения  $[\eta]$  (2)

Как было показано ранее, минимум на кривой зависимости  $[\eta]=f(\varphi)$  в области малых добавок метанола [5] и октанола [6] является следствием свертывания макромолекул, обусловленного разрушением внутримолекулярных водородных связей АЦ в результате сольватации его гидроксильных групп молекулами спирта. Характер кривых  $[\eta]=f(\varphi)$ , полученных в данном исследовании, аналогичный характеру кривых, полученных в работах [5, 6], свидетельствует о том, что все изучаемые спирты способны разрушать внутримолекулярные водородные связи в макромолекулах АЦ.

На рис. 1 представлено в качестве примера изменение отношения  $[\eta]_c / [\eta]_{\text{мх}}$  ( $[\eta]_c$  — приведенная вязкость растворов АЦ в смесях метиленхлорид — бутанол (кривая 1), деканол (кривая 2) или гексанол (кривая 3),  $[\eta]_{\text{мх}}$  — приведенная вязкость АЦ в чистом метиленхлориде) от объемного содержания растворителя.

Изменения минимальных значений отношения  $[\eta]_c / [\eta]_{\text{мх}}$  и количества спирта, необходимого для достижения этих значений в зависимости от молекулярного веса спирта ( $M_c$ ), приведены на рис. 2. Уменьшение характеристической вязкости растворов АЦ в спирте по сравнению с вязкостью АЦ в чистом метиленхлориде для всех исследованных систем, кроме системы с гексадеканолом, одинаково; для растворов, содержащих гексадеканол, оно несколько меньше. Такая зависимость указывает на то, что разрушение Н-связей и свертывание макромолекул АЦ происходят в одинаковой степени в присутствии всех исследованных спиртов, кроме гексадеканола, который, вероятно, вследствие стерических препятствий не способен полностью разрушать водородные связи в макромолекулах АЦ. Для достижения минимальных значений  $[\eta]$  требуется тем меньше спирта, чем больше его молекулярный вес. Это обусловлено, вероятно, экранирующим действием углеводородного радикала при сольватации гидроксильных групп АЦ молекулами спирта, усиливающимся при увеличении  $M_c$ .

Таким образом, исследование разбавленных растворов показало, что все спирты, имеющие в своей молекуле от 1 до 11 атомов углерода, способны разрушать водородные связи в макромолекулах АЦ до одного и того же предела: при этом, чем выше молекулярный вес спирта, тем меньше требуется для этой цели. Гексадеканол, содержащий 16 углерод-

ных атомов, также способен разрушать Н-связи, но в меньшей степени, чем спирты с более низким молекулярным весом.

На рис. 3 представлено изменение при  $20^\circ$  максимальной ньютоновской вязкости, характеризующей структуру концентрированных растворов АЦ, в зависимости от содержания исследуемого спирта. Все перечисленные спирты вызывают снижение  $\eta_{\max}$  растворов АЦ по сравнению с вязкостью в чистом метиленхлориде при содержании спирта  $\approx 0,2$  моля на моль ме-

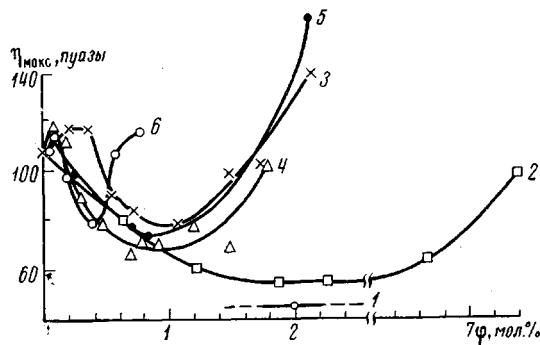


Рис. 3. Зависимость максимальной ньютоновской вязкости растворов АЦ от содержания спирта в растворяющей смеси:

1 — метанол, 2 — бутанол, 3 — октанол, 4 — деканол, 5 — ундеканол, 6 — гексадеканол

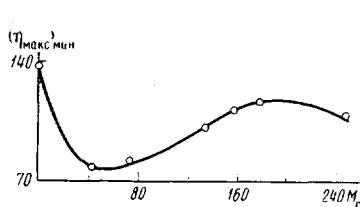


Рис. 4. Зависимость наименьших значений максимальной ньютоновской вязкости растворов АЦ от молекулярного веса спирта, вводимого в раствор

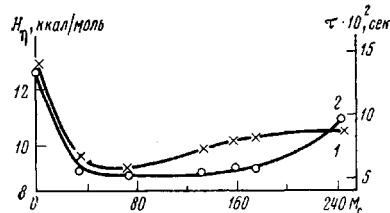


Рис. 5. Зависимость времени релаксации (1) и энергии активации вязкого течения (2) растворов АЦ от молекулярного веса спирта

тиленхлорида. Дальнейшее увеличение содержания спирта в растворе сопровождается повышением вязкости, которое наступает тем раньше, чем выше молекулярный вес спирта. В области содержания спиртов до  $\sim 0,2$  моля на моль МХ наблюдается небольшое увеличение  $\eta_{\max}$  по сравнению с ее значением в чистом метиленхлориде.

Из анализа зависимости  $\eta_{\max} = f(\phi)$  следует, что с увеличением молекулярного веса спирта его количество, необходимое для достижения минимальных значений вязкости, уменьшается (минимум сдвигается к оси ординат) особенно резко для спиртов с молекулярным весом до 74. По мере увеличения молекулярного веса спирта до 172 глубина минимума уменьшается, а при дальнейшем росте  $M_c$  она достигает постоянных значений (рис. 4). Изменения предельного напряжения сдвига, характеризующего податливость структуры раствора при приложении нагрузки, аналогичны вышеописанным изменениям  $\eta_{\max}$ .

Представляется справедливым дать объяснение такому характеру кривых  $\eta_{\max} = f(\phi)$ , аналогичное для предельно разбавленных растворов с учетом, что для концентрированных растворов АЦ основной вклад в структуру надмолекулярных образований вносят межмолекулярные водородные связи. Полимер в концентрированных растворах может образовывать два

типа структур: более или менее упорядоченные пачечные образования и флюктуационные сетки, образованные пачками [7]. В хороших растворителях может происходить как межпачечное, так и внутривидовое набухание. Поскольку  $\text{tg}(\lg \gamma / \lg \sigma)$  для всех исследованных растворов больше единицы, то мы вправе утверждать, что при растворении АЦ образует флюктуационную сетку, в которой размеры надмолекулярных образований и образуемых ими ячеек определяются характером растворителя. Как сле-

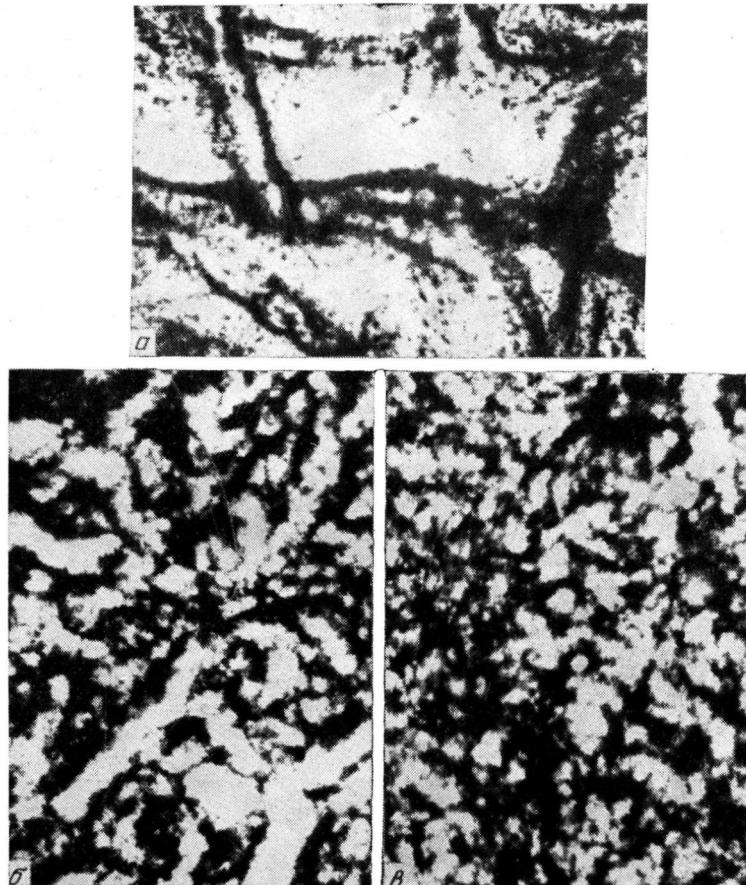


Рис. 6. Микрофотографии пленок, полученных методом сублимационной сушки из растворов:

*a* — в чистом метиленхлориде, *b* — в смеси метиленхлорид — октанол,  
*c* — в смеси метиленхлорид — деканол

дует из вязкостных данных, метиленхлорид наименее способен разрушать Н-связи, поэтому гетерогенный АЦ, растворяясь в нем, сохраняет достаточно крупные и плотно упакованные пачки макромолекул, образующие сетки. Исходя из такой структуры АЦ в чистом метиленхлориде, можно представить механизм действия спирта. Молекулы спирта проникают в ячейки сетки и в первую очередь сольватируют гидроксильные группы АЦ, лежащие на поверхности пачек. При достаточно большом размере молекул спирта и малых его концентрациях происходит расширение ячеек и увеличение объема сетчатых образований, что приводит к некоторому росту  $\eta_{\text{макс}}$  по сравнению с вязкостью в чистом метиленхлориде. Увеличение содержания спирта в растворяющей смеси вызывает разрушение сетчатых образований в результате блокировки межпачечных водородных связей молекулами спирта, что приводит к понижению  $\eta_{\text{макс}}$ , и минимальные зна-

чения вязкости достигаются, вероятно, при наибольшем разрушении сеток. При дальнейшем увеличении содержания спирта его молекулы проникают внутрь пачек макромолекул АЦ, в результате этого пачки набухают, что вызывает вновь повышение вязкости.

Представления о том, что в метиленхлориде АЦ сохраняет крупные плотно упакованные пачки макромолекул, подтверждаются высокими значениями времен релаксации и энергии активации вязкого течения (рис. 5). Известно, что чем менее упорядочены жесткоцепные макромолекулы, тем меньше время релаксации. Снижение  $\tau$  при введении в раствор спирта по сравнению с  $\tau$  раствора АЦ в метиленхлориде свидетельствует об уменьшении ближнего порядка молекул; максимальное снижение  $\tau$  наблюдается в растворах с метанолом и бутанолом. Это значит, что в растворах АЦ при использовании этих спиртов создается наименее упорядоченная структура, образуемая небольшими надмолекулярными образованиями. Спирты с большим молекулярным весом также способствуют образованию более мелких структурных образований АЦ по сравнению с чистым метиленхлоридом, однако в меньшей степени, чем в случае добавки низкомолекулярных спиртов. Таким образом, эти данные в совокупности с данными максимальной ньютоновской вязкости однозначно указывают на то, что молекулярный вес спирта определяет размеры надмолекулярных частиц, образующихся при растворении АЦ.

Энергия активации вязкого течения растворов АЦ, содержащих спирты  $M_c < 242$ , практически одинакова, и только у раствора, содержащего гексадеканол, становится несколько выше, оставаясь меньше  $H_n$  в метиленхлориде. Такая закономерность изменения  $H_n$  свидетельствует о том, что введение в раствор АЦ в метиленхлориде алифатических спиртов уменьшает прочностные свойства структуры растворов, обусловленные силами межмолекулярного взаимодействия. Спирты, содержащие от 1 до 15 углеродных атомов, вызывают одинаковое снижение межмолекулярного взаимодействия в растворах. Этот факт является подтверждением наших представлений о том, что изменение  $\eta_{max}$  и  $\tau$  в зависимости от молекулярного веса спиртов связано с изменением размеров структурных образований в растворах.

На рис. 6 представлены микрофотографии структур растворов АЦ в метиленхлориде и смеси последнего со спиртами.

Таким образом, изучение реологических характеристик концентрированных растворов АЦ позволило установить, что их структуру и свойства можно регулировать введением в состав растворителя различных алифатических спиртов.

Всесоюзный государственный  
научно-исследовательский и  
проектный институт химико-  
фотографической промышленности

Поступила в редакцию  
20 VI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Высокомолек. соед., A11, 951, 1969.
2. Г. С. Заспинок, Н. Н. Жегалова, Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A11, 2168, 1969.
3. В. Н. Кулезнев, В. Д. Кленкова, Ю. В. Евреинов, Б. А. Догадкин, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 143.
4. K. Uda, J. Soc. Text. and Cellulose Inds. Japan, 18, 105, 107, 1962.
5. М. И. Шахпаронов, Н. П. Закурдаева, Е. К. Подгородецкий, Высокомолек. соед., A9, 1212, 1967.
6. Н. П. Закурдаева, С. А. Миняйло, Труды ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ, 1969, вып. 2, 37.
7. В. Е. Древаль, М. С. Луцкий, А. А. Тагер, В. К. Постников, О. С. Хватова, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., A9, 345, 1967.