

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1975

УДК 541.64:547.458.82:532.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*M. A. Садыкова, T. B. Ассонова, A. L. Волынский,
H. Ф. Бакеев, A. A. Трапезников*

Исследование свойств растворов ацетата целлюлозы в смесях растворитель — осадитель показало, что характер зависимости вязкости от содержания в растворе осадителя одинаков в случае разных по природе пар растворитель — осадитель. С увеличением концентрации полимера происходит более резкое возрастание вязкости вблизи точки расслаивания по сравнению с исходным раствором. Установлено, что по мере приближения к области расслаивания в концентрированных растворах ацетата целлюлозы происходит образование устойчивой структурной сетки.

Явление ассоциации макромолекул в растворах явилось предметом многочисленных исследований [1—3]. Однако большинство работ в этой области проведено на примере разбавленных растворов полимеров [4—8], в то время как ассоциация и взаимодействие макромолекул в концентрированных растворах изучены пока мало. Цель данной работы — реологическое исследование процессов структурообразования в концентрированных растворах ацетата целлюлозы (АЦ) при изменении природы и состава растворителя, а также попытка изучения характера образующейся в растворах структурной сетки. При этом, кроме обычно измеряемой вязкости, особенно полезны измерения упругих деформаций, модуля сдвига, прочности структуры, непосредственно доказывающие, согласно [9—11], наличие структурной сетки и характеризующие ее специфические свойства. В отличие от растворов гибкоцепных полимеров [12—14], сетки в растворах АЦ с более жесткими и короткими цепями обладают сравнительно малыми обратимыми деформациями.

В качестве объекта исследования был выбран промышленный образец АЦ, полученный гомогенными способами ацетилирования и омыления с ацетатным числом 54,3 и $M=45\,000$, определенным из вязкости в ацетоне при 25° по формуле [15] : $[\eta]=0,897 \cdot 10^{-4} M^{0,9}$. Полимер был очищен переосаждением водой из раствора в диоксане, а затем высушен в вакууме при 60°.

При исследовании высокояэластических свойств растворов была использована высокомолекулярная фракция АЦ с $M_n=70\,000$. АЦ фракционировали последовательным осаждением полимера водой из раствора его в ацетоне [16].

Качество растворителя изменяли, используя смесь растворителя с нерастворителем. Для этой цели были выбраны полярная пара: растворитель — ДМФ и нерастворитель — бутанол или октанол, и пара: растворитель — диоксан и нерастворитель — циклогексан (ЦГ), а также пара: растворитель — диоксан и нерастворитель — вода или метanol. Растворители очищали перегонкой. Точку расслаивания для всех систем определяли титрованием растворов АЦ соответствующим осадителем при комнатной температуре при интенсивном перемешивании. Растворы готовили при комнатной

температура. Реологические исследования проводили на ротационном вискозиметре «Rotovisko» в диапазоне скоростей сдвига 2,72–440 сек^{-1} при 20° и времени термостатирования 20 мин. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от содержания в растворе осадителя получена на вискозиметре типа Уббелоде. Высокоэластические и релаксационные свойства растворов АЦ и их модули упругости исследовали на эласторелаксометре [17] в диапазоне скоростей 0,35–386 сек^{-1} . Продольную вязкость определяли с помощью вискозиметра Кувшинского [18].

На рис. 1 представлены зависимости вязкости от процентного содержания ЦГ (а) и октилового спирта (б) в растворах АЦ в диоксане и ДМФ соответственно. Значения вязкости во всех случаях соответствуют наибольшей ньютоновской вязкости растворов. Как видно, вязкость увеличи-

Рис. 1. Зависимость вязкости растворов АЦ от содержания осадителя в растворяющей смеси:

а — диоксан — циклогексан; б — ДМФ — октанол;
 $c=0,1 \text{ г/мл}, 20^\circ$

Рис. 2. Зависимость вязкости растворов АЦ в ДМФ без осадителя (1) и с 40% октилового спирта (2) от концентрации полимера при 20°

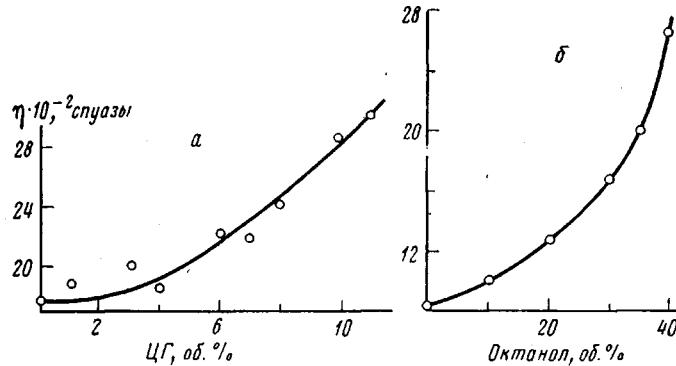


Рис. 1

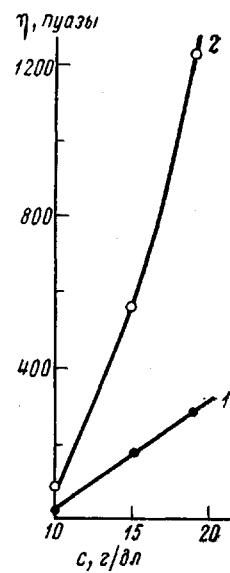


Рис. 2

вается по мере ухудшения качества растворителя. Подобное изменение вязкости при приближении к области расслаивания наблюдало ранее на ряде других систем [19, 20]. Такое возрастание вязкости принято считать результатом ассоциации макромолекул.

Нетрудно заметить, что характер зависимости вязкости от содержания осадителя (рис. 1) одинаков в случае разных по природе пар растворитель — осадитель. Различие в значениях вязкостей исходных растворов АЦ в ДМФ и диоксане (без осадителя) можно объяснить различием в термодинамическом сродстве указанных растворителей к АЦ [21–23]. С увеличением концентрации полимера в растворе происходит более резкое возрастание вязкости вблизи точки расслаивания по сравнению с исходным раствором (рис. 2).

Исследование концентрированных растворов АЦ с помощью эласторелаксометра дало следующие результаты.

1. Времена релаксации напряжения P , вычисленные по кривым понижения $P(\tau)$, где τ — время после прекращения деформирования, увеличиваются при введении осадителя в систему в количестве, близком к «критическому», при малых скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ (до $\dot{\gamma} \approx 0,7 \text{ сек}^{-1}$) (табл. 1).

2. Величина высокоэластической деформации γ_e в растворах АЦ в ДМФ с концентрацией 0,10 и 0,15 г/мл настолько мала, что прибор ее не чувствует. Раствор с концентрацией 0,18 г/мл обладает небольшими величинами высокоэластичности (0,15 отн. ед.). Добавление октилового спир-

та приводит к появлению высокоэластичности, которая растет при малых $\dot{\gamma}$; при этом величина γ_e больше в случае раствора с осадителем (рис. 3) и составляет значительную величину (для $c=0,15 \text{ г/мл} - 0,33 \text{ отн. ед.}$, $c=0,18 \text{ г/мл} - 0,45 \text{ отн. ед.}$).

3. Эффективные модули сдвига, рассчитанные по начальному участку кривых $P(\gamma)$, возрастают с повышением концентрации АЦ (до $0,15 \text{ г/мл}$) и $\dot{\gamma}$ (до 40 сек^{-1}). С введением осадителя модули резко увеличиваются (рис. 4).

4. Значения $\dot{\gamma}_{kp}$ (скорость сдвига, при которой начинается разрушение структуры, т. е. соответствующая переходу из ньютоновской вязкости в аномальную) падают при добавлении осадителя (табл. 2), что можно объяснить ожесточением структурной сетки, уменьшением ее гибкости;

Таблица 1

Начальные времена релаксации v_0 для растворов АЦ в ДМФ
($c=0,15 \text{ г/мл}$)

$\dot{\gamma}, \text{сек}^{-1}$	$v_0, \text{сек.}$		$\dot{\gamma}, \text{сек}^{-1}$	$v_0, \text{сек.}$	
	с осадителем	без осадителя		с осадителем	без осадителя
0,35	1,40	0,55	7,0	0,07	—
0,7	1,00	0,20	36,9	—	0,02
1,4	0,20	0,30	386,0	—	0,0105
3,4	0,05	0,05			

Таблица 2

Значения критических скоростей сдвига $\dot{\gamma}_{kp}$ для растворов АЦ в ДМФ

Концентрация АЦ в ДМФ, г/мл	Без осадителя		С осадителем	
	$\eta_0, \text{пазы}$	$\dot{\gamma}_{kp}, \text{сек}^{-1}$	$\eta_0, \text{пазы}$	$\dot{\gamma}_{kp}, \text{сек}^{-1}$
0,10	30	—	90	20–40
0,15	180	20–30	900	1,5
0,18	280	15	1200	—

другими словами, укорачиванием отрезков цепей между узлами, увеличением плотности элементов структуры между узлами и числа узлов за счет дополнительной межмолекулярной ассоциации. Аналогичное падение $\dot{\gamma}_{kp}$ с увеличением количества осадителя наблюдали для раствора АЦ в ДМФ с бутанолом в качестве осадителя.

Рассматривая совокупность данных (увеличение вязкости, высокоэластичности, модуля упругости, времен релаксации, падение $\dot{\gamma}_{kp}$ при приближении к точке расслаивания), можно предположить, что ухудшение качества растворителя приводит к увеличению плотности узлов сетки, при этом не исключается их упрочнение.

Естественно возникает вопрос, что же собой представляют узлы сетки? В связи с этим были исследованы реологические свойства растворов АЦ в диоксане с полярным осадителем (вода, метанол) и структурированного введением неполярного осадителя раствора АЦ, находящегося вблизи области расслаивания, при добавлении в систему полярного осадителя. Ухудшение качества растворителя должно приводить к уменьшению удельного парциального объема полимера в растворе, сжатию клубков и, соответственно, уменьшению числа узлов сетки, что, в свою очередь, ведет к падению вязкости. Подобное поведение η можно наблюдать на примере

разбавленных растворов, где мы имеем дело с изолированными или слабо контактирующими макромолекулами. На рис. 5 представлена зависимость $[\eta]$ от содержания воды для растворов АЦ в диоксане и в смеси диоксан — 12% ЦГ. В обоих случаях по мере добавления воды $[\eta]$ сначала слегка растет, а затем начинает падать. Экстремальная зависимость $[\eta]$ от состава смеси наблюдалась многими исследователями [20, 24—27]. Авторы указанных работ приходят к выводу, что $[\eta]$ полимеров в двухкомпонентных растворителях с ухудшением качества растворителя умень-

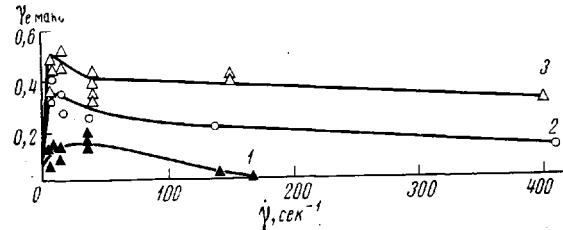


Рис. 3. Зависимость величины высокомодульной деформации растворов АЦ от скорости сдвига:

1 — раствор АЦ в ДМФ без осадителя; 2, 3 — то же с 40% октанола при $c=0,18$ (1, 3) и $0,15$ г/мл (2)

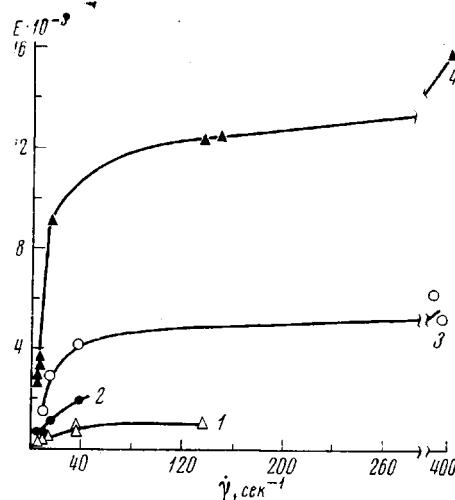


Рис. 4. Зависимость модуля сдвига в растворах АЦ от скорости сдвига:

1, 3 — раствор АЦ в ДМФ без осадителя, 2, 4 — то же с 40% октанола соответственно; $c=0,10$ (1, 2) и $0,15$ г/мл (3, 4)

шается. В работах [25, 28] было показано, что для систем АЦ — метиленхлорид — метанол и АЦ — ацетон — этанол второй вириальный коэффициент A_2 с увеличением количества спирта проходит через максимум. Вероятно, такой же характер изменения A_2 можно ожидать и для системы АЦ — диоксан — вода. Первые порции воды, улучшая качество растворяющей смеси, вызывают набухание клубков и, соответственно, увеличение $[\eta]$. Дальнейшее увеличение содержания воды приводит к ухудшению качества растворителя, клубки сжимаются, и $[\eta]$ падает. В случае трехкомпонентного растворителя зависимость характеристической вязкости от объемного содержания воды (%) та же, и может быть объяснена аналогично.

В случае концентрированных растворов вязкость вблизи области расслаивания возрастает (рис. 6). Можно считать, что наблюдаемое возрастание вязкости — результат межмолекулярной ассоциации, приводящей,

в отличие от разбавленных растворов, к увеличению числа узлов сетки. Экстремальная зависимость вязкости от состава смеси наблюдалась ранее и другими исследователями [23, 29, 30]. Подобный характер зависимости можно объяснить тем, что первые порции осадителя приводят к улучшению качества растворяющей смеси вследствие специфического взаимодействия с молекулами АЦ. Дальнейшее увеличение содержания осадителя в системе приводит к ухудшению качества растворителя, что, в свою очередь, вызывает процесс межмолекулярной ассоциации в растворе и увеличение вязкости. Следует отметить, что вязкость вблизи точки расслаивания в

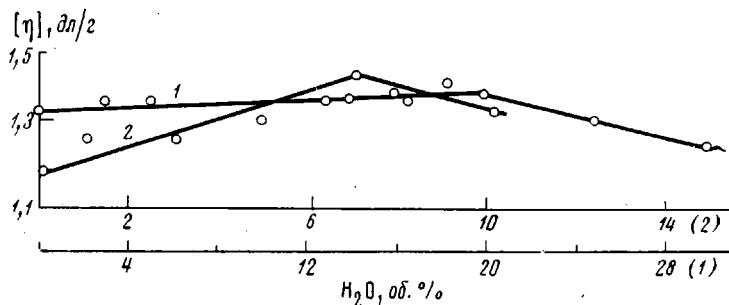


Рис. 5. Изменение $[\eta]$ в зависимости от содержания воды в растворах АЦ в диоксане (1) и в смеси диоксан+12% ЦГ (2) при 25°

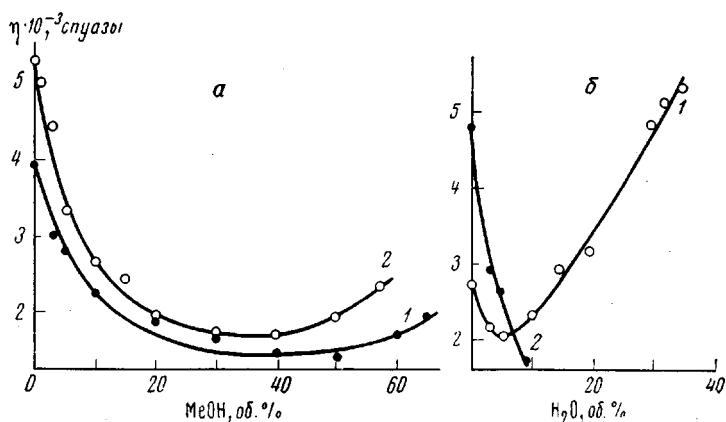


Рис. 6. Зависимость вязкости от содержания метанола (а) и воды (б) в растворах АЦ в диоксане (1) и в смеси диоксан+11% ЦГ (2); $c = 0,10 \text{ г/мл}; 20^\circ$

случае воды выше, чем в исходном растворе, а в случае метанола — ниже. По-видимому, причину подобного поведения следует искать в дифильности молекул метанола, которые, как можно ожидать, проникают внутрь структурных образований и существенно их разупорядочивают (вязкость в точке минимума \sim в 2,5 раза меньше, чем в исходном; в случае воды падение вязкости существенно меньше). Зависимость вязкости раствора АЦ в диоксане с 11% ЦГ от содержания метанола та же, что и в случае двухкомпонентного растворителя (рис. 6, а, кривые 1 и 2).

Совершенно неожиданная картина наблюдается при добавлении воды к раствору АЦ в смеси диоксан — 11% ЦГ, находящемуся вблизи границы расслаивания (рис. 6, б, кривая 2). Исходя из полученных результатов, можно предположить, что вода, действуя на Н-связи по границам достаточно крупных надмолекулярных образований, разрушает структурную

сетку. По достижении точки расслаивания полимер осаждается на уровне отдельных агрегатов вследствие потери растворимости.

В работе [4] электронно-микроскопическим методом было показано, что при приближении к точке расслаивания в растворах АЦ происходит ассоциация макромолекул с образованием фибриллярных структур. Можно допустить, что разрушение сетки под действием воды происходит до уровня упорядоченных образований.

Для подтверждения высказанных предположений была исследована продольная вязкость растворов АЦ в смесях диоксан — 33% H_2O и диоксан — 12% ЦГ — 9% H_2O при помощи вискозиметра Кувшинского [18]. На рис. 7 представлена зависимость эффективной вязкости $\Delta \rho_t$ от перепада давлений (t — время заполнения шарика вискозиметра раствором, ΔP — перепад давлений). Подробности методики изложены в [28]. Как видно, продольная вязкость начинает преобладать над сдвиговой раньше, и эффективная вязкость нарастает быстрее с увеличением перепада давлений в случае раствора АЦ в трехкомпонентном растворителе. Из этого следует, что в вышеупомянутом растворе присутствуют легкодеформируемые ассоциаты, которые ориентируются в продольном потоке и дают большую упорядоченность входной струи, чем в случае двухкомпонентного растворителя, где образование ориентированной струи затрудняется из-за наличия структурной сетки, разрушение которой требует дополнительной затраты энергии.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
18 VII 1974

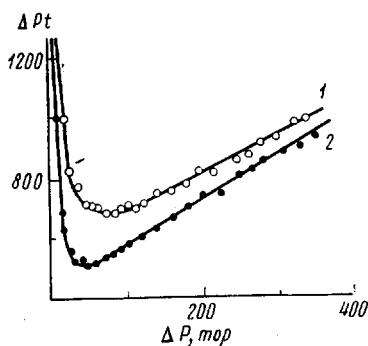


Рис. 7. Зависимость эффективной вязкости растворов АЦ в смеси диоксан + 33% H_2O (1) и диоксан + 12% ЦГ + 9% H_2O (2) от перепада давлений; $c=0,03$ г/мл; 25°

- ### ЛИТЕРАТУРА
1. R. B. Beevers, Polymer, 10, 791, 1969.
 2. M. Bohdanecky, V. Petrus, P. Kratochvil, Collect. Czechosl. Chem. Com., 34, 1163, 1969.
 3. J. G. Watterson, H. Elias, Makromolek. Chem., 157, 237, 1972.
 4. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Сб. Химия и технология производных целлюлозы, Владимир, 1971, стр. 132.
 5. В. А. Каргин, З. А. Роговин, А. А. Тагер, Коллоидн. ж., 7, 509, 1941.
 6. T. Sakai, Macromolecules, 3, 96, 1970.
 7. K. S. Sastry, R. D. Pater, Makromolek. Chem., 128, 166, 1969.
 8. H. Elias, Makromolek. Chem., 103, 214, 1967.
 9. А. А. Трапезников, В. А. Федотова, Труды 3-й Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 65.
 10. А. А. Трапезников, Ж. физ. химии, 41, 1247, 1967.
 11. А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 28, 666, 1966.
 12. А. А. Трапезников, Т. В. Ассонова, Коллоидн. ж., 26, 640, 1964.
 13. А. А. Трапезников, Т. В. Ассонова, Высокомолек. соед., A14, 528, 1972.
 14. А. А. Трапезников, А. Т. Пылаева, Докл. АН СССР, 185, 135, 1969.
 15. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. Й. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности полимеров, Изд-во АН СССР, 1963.
 16. Фракционирование полимеров, под ред. М. Квантова, «Мир», 1971.
 17. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 1960, № 6, 1970.
 18. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Ю. Н. Панов, С. Л. Агранова, В. Г. Алдошина, Л. Н. Коржавин, Т. И. Самсонова, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 22.
 19. Н. Ф. Бакеев, И. С. Лакоба, Высокомолек. соед., A14, 2443, 1972.
 20. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, С. Б. Кенина, В. И. Новицкая, И. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., A14, 1381, 1972.

21. О. И. Начинкин, А. И. Агееев, И. Г. Рубан, В. Г. Котылевская, Химич. волокна, 1973. № 3, 12.
 22. Ю. П. Смирнова, В. Е. Древаль, А. Д. Азанова, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A13, 2397, 1971.
 23. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Луцкий, Н. Е. Беркович. И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., A10, 2044, 1968.
 24. A. Dondos, D. Patterson, J. Polymer Sci., 7, A-2, 209, 1969.
 25. М. И. Шахпаронов, Н. Г. Закурдаева, Е. К. Подгородецкий, Высокомолек. соед., A9, 1212, 1967.
 26. А. Л. Волынский, Т. М. Орлова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., B12, 202, 1970.
 27. P. C. Deb, S. R. Palit, Makromolek. Chem., 166, 227, 1973.
 28. А. Л. Волынский, Диссертация, 1971.
 29. Ф. С. Шерман, П. В. Козлов, Ж. прикл. химии, 26, 524, 1953.
 30. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат 1953.
-