

УДК 541.64:536.6:547.458.82

**ОЦЕНКА КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ В СИСТЕМЕ
ТРИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — МЕТИЛЕНХЛОРИД
ПО ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ**

***И. И. Рыскина, В. П. Лозачева, Е. Д. Похваленский,
В. М. Аверьянова***

Применен реологический подход для оценки качества растворителя в системе триацетат целлюлозы — метиленхлорид в интервале температур 15–30°. В разбавленных растворах рассчитаны константы Хаггинса k' , гидродинамические параметры макромолекулярного клубка, определено значение θ -температуры, равное 27°. Установлено, что в системе с ростом температуры качество растворителя ухудшается. С повышением концентрации полимера в системе наблюдается инверсия приведенной вязкости, указывающая на немонотонный характер изменения термодинамического качества растворителя.

Система триацетат целлюлозы (ТАЦ) — метиленхлорид (МХ) представляет интерес с точки зрения взаимодействия полимер — растворитель в полярных сильно взаимодействующих системах вблизи температуры кипения растворителя.

Задача настоящей работы состояла в оценке влияния температуры и концентрации полимера на качество растворителя в этой системе с помощью реологических исследований.

Объектами исследования служили разбавленные и концентрированные растворы ТАЦ в МХ, приготовленные по методике [1]. Использовали промышленный образец ТАЦ и фракции, полученные методом дробного осаждения [2]. Молекулярную массу ТАЦ определяли вискозиметрически в бинарном растворителе МХ — метиловый спирт (9 : 1) и рассчитывали по уравнению Марка — Куна с константами $K_\eta = 3,8 \cdot 10^{-4}$; $a = -0,74$ [3]. Характеристики исходного образца ТАЦ и фракций приведены ниже.

Фракция, №	I	II	III	IV	исходная
$M_\eta \cdot 10^{-4}$	14,5	8,5	4,8	3,1	10,6
Ацетильное число, %	62,5	59,1	62,4	61,0	61,4

Вязкость разбавленных растворов изучали с помощью вискозиметра Уббелоде при напряжении сдвига на стенке капилляра 1,6 $\text{Н}/\text{м}^2$. Истинная вязкость у стенок капилляра рассчитывали на основании соотношения Эйзеншитца [4]. Вязкость концентрированных растворов определяли с помощью вискозиметра Хеппера при напряжении сдвига 1,6 $\text{Н}/\text{м}^2$; специальными экспериментами было доказано, что вязкость при указанном напряжении сдвига соответствует области наибольшей ньютоновской вязкости. В работе использовали МХ с т. кип. 40,0° и n_D^{20} 1,423.

Известно, что при реологических исследованиях растворов полимеров сведения о качестве растворителя можно получить с помощью изучения зависимости вязкости от концентрации и молекулярной массы полимера. Для случая разбавленных растворов применяется уравнение Хаггинса

$$\eta_{\text{уп}}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c, \quad (1)$$

которое позволяет определить вискозиметрическую константу Хаггинса k' , являющуюся мерой взаимодействия полимера с растворителем. С целью

выяснения влияния температуры на качество растворителя в системе ТАЦ – МХ изучали характеристическую вязкость растворов в интервале температур 15–30°. Рассчитанные по уравнению (1) значения константы Хаггинса k' приведены в табл. 1.

Как оказалось, с увеличением температуры k' возрастает, что свидетельствует об ухудшении качества растворителя. Однако для фракции II эта закономерность несколько нарушается, что, вероятно, связано с пониженным содержанием связанной уксусной кислоты у данной фракции.

Как видно из рис. 1, кривые температурной зависимости $[\eta]$ обнаруживают большие отрицательные температурные коэффициенты, что характерно для растворов производных целлюлозы как в хороших, так и в плохих растворителях.

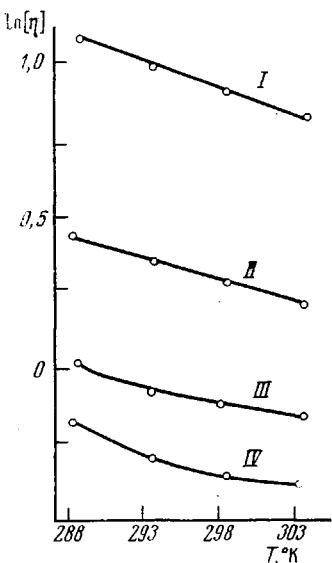


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость для системы ТАЦ – МХ для фракций I–IV

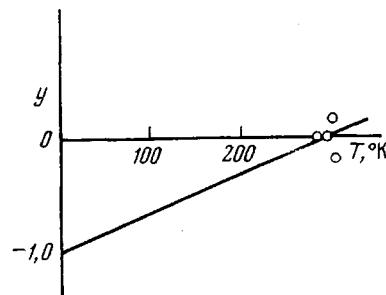


Рис. 2

Рис. 2. Конечный график для определения θ -температуры по методу Эванса в системе ТАЦ – МХ

По-видимому, это свойство растворов эфиров целлюлозы, обусловленное уменьшением размеров клубков макромолекул при повышении температуры, в большей степени определяется увеличением гибкости

Таблица 1

Значение k' при различных температурах и молекулярных массах полимера в системе ТАЦ – МХ

T, °C	Фракция, №			
	I	II	III	IV
	$M \cdot 10^{-4}$			
	14,5	8,5	4,8	3,1
константа Хаггинса				
15	1,48	0,83	0,71	0,54
20	1,54	0,82	0,84	0,68
25	1,56	0,72	0,97	—
30	1,73	0,74	0,97	0,78

цепи [5] и уменьшением степени сольватации, чем изменением взаимодействия полимер — растворитель [6].

По данным зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы полимера, полученной из рис. 1, были определены гидродинамические параметры макромолекул при различных температурах. Для расчета размеров макромолекулярного клубка использовали модифицированное уравнение Штокмайера — Фиксмана, справедливое для случая производных целлюлозы [7]

$$\frac{[\eta] \cdot \Phi_0}{M^{1/2} \cdot \Phi(M)} = K_0 + 0,51 \cdot B \cdot \Phi_0 M^{1/2}, \quad (2)$$

где $K_0 = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1/2}$; M — молекулярная масса полимера; $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ — невозмущенное среднеквадратичное расстояние между концами цепи; M_0 — молекулярная масса единицы цепи; Φ_0 — константа Флори, равная $2,86 \cdot 10^{24}$; $\Phi(M)$ — функция, зависящая от молекулярной массы, выведенная для жестких и проницаемых растворителями молекул.

В данном уравнении коэффициент B может служить еще одной, вместе с константой Хаггинса k' , характеристикой взаимодействия полимер — растворитель. Коэффициент B связан с параметром взаимодействия Флори κ_1 следующим выражением [8]:

$$B = \bar{v}^2 (1 - 2\kappa_1) / V_1 \cdot N_A, \quad (3)$$

где \bar{v} — удельный объем полимера; V_1 — мольный объем растворителя; N_A — число Авогадро.

Значения B , рассчитанные по наклону прямой, выраженной уравнением (2), уменьшаются с повышением температуры, что, как и в случае применения выражения (1), указывает на ухудшение качества растворителя. Температурная зависимость K_0 и коэффициента B в уравнении (2) для системы ТАЦ — МХ приведена ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	15	20	25	30
K_0	98,0	87,9	80,5	76,7
$B \cdot 10^{26}$	0,79	0,75	0,75	0,49

С ростом температуры происходит увеличение степени свернутости макромолекулы σ , уменьшение среднеквадратичного расстояния между концами цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$ и уменьшение длины сегмента Куна A (табл. 2). Это

Таблица 2

Гидродинамические параметры макромолекул ТАЦ
($M = 14,5 \cdot 10^4$) в МХ

$T, ^\circ\text{C}$	a	$(\bar{h}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$(\bar{h}_0^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$A, \text{ \AA}$	$A_0, \text{ \AA}$	σ	σ_0
15	1,1	651	573	164	127	4,0	4,5
20	1,1	587	543	133	110	4,4	4,8
25	1,0	551	537	118	112	4,7	4,8
30	1,0	513	528	102	108	5,0	4,9

свидетельствует об увеличении гибкости макромолекул в системе. С повышением температуры отмечается выравнивание невозмущенных $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$, A_0 и возмущенных $(\bar{h}^2)^{1/2}$, A параметров макромолекул, которое может иметь место при приближении к θ -температуре.

Определение θ -температуры было проведено по методу Эванса [9]. Сущность его состоит в анализе температурной зависимости вязкости

в терминах исключенного объема. При этом зависимость $\ln[\eta]$ от T аппроксимируется полиномом переменной T

$$\ln[\eta] = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots + a_n T^n, \quad (4)$$

причем, чем в большей степени зависимость $\ln[\eta]$ от T отличается от линейной, тем большее число членов ряда следует принимать в расчет. Конечным уравнением анализа, основанного на применении уравнения Флори $[\eta] = K_0 M^{0.5} \alpha^3$ является уравнение

$$\left\{ T \left[\left(\frac{d \ln [\eta]}{dT} - \lambda \right) \frac{\omega}{3} - \varepsilon + \lambda \right] \right\}^{-1} = \frac{T}{\theta} - 1 \quad (5)$$

или

$$y = T/\theta - 1, \quad (6)$$

где

$$\lambda = d \ln K_0 / dT$$

Величина ε мала (порядка 1% от общего значения), поэтому этой величиной обычно пренебрегают. Вид функции $\omega = d \ln f(\alpha) / \ln \alpha$ выбирают в соответствии с использованной теорией исключенного объема, в данном случае в соответствии с теорией Штокмайера – Фиксмана $f(\alpha) = \alpha^3 - 1$; $\omega = 3\alpha^3 / (\alpha^3 - 1)$, где α – коэффициент набухания.

На рис. 2 представлена зависимость (6) в координатах (T, y) , выраженная прямой, отсекающей на оси ординат отрезок, равный (-1) , а на оси абсцисс – отрезок, равный θ . Определенная таким образом θ -температура оказалась равной 27° .

Установленное в системе ТАЦ – МХ ухудшение качества растворителя с повышением температуры от 15 до 30° позволяет предположить, что θ -температура, равная 27° , есть θ_2 , т. е. система характеризуется нижней критической температурой смешения.

В случае умеренно концентрированных растворов, где с помощью зацеплений образуется флюктуационная сетка макромолекул, для оценки качества растворителя был применен метод Симха [10], описывающий концентрационную зависимость удельной вязкости

$$\eta_{ud}/c \cdot [\eta] = K \cdot c \quad (7)$$

При таком представлении концентрационной зависимости вязкости на кривых обнаруживаются перегибы различного вида, отражающие особенности использованного растворителя [11].

На рис. 3 представлена концентрационная зависимость абсолютной вязкости растворов в двойных логарифмических координатах. В области более высоких концентраций (до содержания полимера 150 г/л) $\eta \sim c^2$, в то время как при низких концентрациях вязкость незначительно зависит от концентрации. Можно найти критическую концентрацию c_k , при которой начинается отклонение от указанной выше формы и плавный переход к области более слабой концентрационной зависимости. Это наиболее отчетливо выраженное изменение свойств раствора связывают с переходом от системы со сплошной сеткой физических зацеплений к области разбавленных растворов [12]. Как следует из рис. 3, $c = 8,30 \text{ г/л}$ является критической концентрацией c_k , характерной для раствора ТАЦ – метиленхлорид.

Сложная форма кривой рис. 4, a отражает изменение структуры раствора с концентрацией. Минимум на кривой отвечает критической концентрации образования пространственной флюктуационной сетки. В области $c < c_k$ уменьшение приведенной вязкости наблюдается, вероятно, за счет изменения конформации макромолекул при увеличении концентрации, когда происходит частичное распрямление клубков в результате ограничения подвижности сегментов, создаваемого соседями [13]. При этом каждый сегмент цепи предпочитает контакт с молекулами растворителя

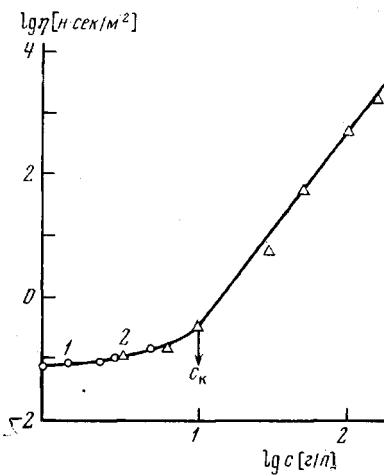


Рис. 3

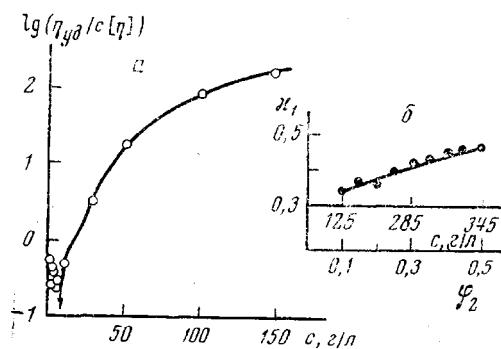


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационная зависимость абсолютной вязкости растворов исходного образца ТАЦ в МХ при 27°, полученная с помощью вискозиметров Уббелоде (1) и Хеппера (2)

Рис. 4. Концентрационная зависимость приведенной вязкости при 27° (а) и зависимость χ_1 от содержания полимера в системе ТАЦ — МХ при 27° по данным Мура [14] (на оси абсцисс вместо 285 и 345 следует читать 385 и 645) и от объемной доли полимера (б)

взаимодействию с сегментами своей собственной цепи, что аналогично улучшению качества растворителя. В то же время в предельно разбавленном растворе, когда выполняются θ -условия, будут наиболее вероятны контакты полимер — полимер и растворитель — растворитель, и цепи будут иметь свернутую конформацию. При критической концентрации $c=c_k$, когда координационные сферы макромолекул перекрываются, вытянутые макромолекулы образуют непрерывную флюктуационную сетку. В области $c>c_k$ при увеличении концентрации продолжительность жизни межмолекулярных контактов флюктуационной сетки увеличивается из-за помех, вносимых соседними цепями, образуются ассоциаты вытянутых, расположенных параллельно макромолекул с прочными межмолекулярными связями. Вязкость системы резко возрастает; такое изменение вязкости имеет место при ухудшении качества растворителя.

Приведенные представления об изменении качества растворителя с концентрацией соответствуют полученной Муром [14] для системы ТАЦ — МХ зависимости параметра взаимодействия полимер — растворитель χ_1 , рассчитанного из коэффициента активности растворителя, от объемной доли полимера φ_2 (рис. 4, б). Данные на рис. 4, б приведены для 27°, их можно дополнить значением $\chi_1=0,50$ в предельно разбавленном растворе, как это предсказывает теория Флори для θ -точки. Тогда обнаруживается, что в области концентраций, ограниченной предельно разбавленным раствором и раствором с $\varphi_2=0,1$, качество растворителя улучшается (χ_1 уменьшается от 0,5 до 0,3). Увеличение концентрации до $\varphi_2=0,5$ приводит к ухудшению качества растворителя (χ_1 увеличивается от 0,30 до 0,48, приближаясь к θ -условиям). Немонотонное изменение изотермического параметра взаимодействия χ_1 отражает изменение коэффициента активности растворителя, обусловленное увеличением концентрации и сопровождающееся конформационными изменениями макромолекул. Это подтверждается выводом Флори [15] и других авторов [16] о стремлении размеров макромолекул к невозмущенным с увеличением концентрации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Закурдаева, Э. Д. Державина, Е. К. Подгородецкий, Химич. волокна, 1973, № 1, 28.
2. Н. В. Вострилова, Т. Ф. Короткова, Х. У. Усманов, Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, Ташкент, 1966, вып. 3, стр. 46.
3. Н. П. Дымарчук, Н. В. Корнилова, С. Л. Талмуд, Труды ЛТИЦП, 1964, вып. 12, стр. 144.
4. R. Eisenschitz, Kolloid-Z., 64, 184, 1933.
5. P. Flory, O. Spurr, D. Carpenter, J. Polymer Sci., 27, 231, 1958.
6. Г. Винк, Целлюлоза и ее производные, «Мир», 1974, стр. 373.
7. Г. И. Самсонова, Л. С. Болотникова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б11, 256, 1969.
8. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
9. J. Evans, M. Huglin, R. Stepto, Makromolek. Chem., 146, 91, 1962.
10. R. Simha, L. Utracki, J. Polymer Sci., 5, A-2, 853, 1967.
11. Г. Ганди, М. Уильямс, Вязкоупругая релаксация в полимерах, «Мир», 1974, стр. 230.
12. А. Я. Малкин, Г. В. Бережная, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1972, 896.
13. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 102.
14. W. Moore, R. Shuttleworth, J. Polymer Sci., A1, 1985, 1963.
15. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3209, 1966.
16. F. Bueche, Physical Properties of Polymers, New York — London, 1962.