

УДК 541.64:547.458.82

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ  
АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

***Б. А. Голендер, П. П. Ларин, С. А. Ташмухамедов***

Изложены результаты количественного исследования совместимости ацетатов целлюлозы с поли-*N,N*-диэтиламиноэтилметакрилатом методами вискозиметрии, реологии, микроструктурного анализа, сорбции растворителей и ИК-спектроскопии.

В последние годы изучение физико-химических свойств многокомпонентных полимерных систем проводится весьма интенсивно различными методами [1–3], так как модификация полимеров полимерами представляет очень большой интерес для промышленности, в особенности при получении химических волокон и пленок из ацетатов целлюлозы [4]. На примере смесей ацетатов целлюлозы с различными гибкоцепными полимерами показана возможность существенной модификации ацетатных волокон добавками различных высокомолекулярных соединений. Однако закономерности смешения полимеров известны недостаточно. В литературе [5] отмечается актуальность объединения термодинамических и коллоидно-химических подходов к изучению полимерных смесей.

В данной работе приведены результаты количественной оценки совместимости ди- и триацетата целлюлозы (ДАЦ и ТАЦ) с поли-*N,N*-диэтиламиноэтилметакрилатом (ПЭАМ) в растворах и пленках для определения наиболее целесообразных путей модификации ацетатных волокон добавками ПЭАМ.

Исследовали фракционированные по обычной методике промышленные образцы ДАЦ и ТАЦ (ацетильные числа соответственно 53,5 и 60,4). ПЭАМ – бесцветные каучукоподобные полимеры различных молекулярных масс, полученные полимеризацией мономера в присутствии ДАК.

Вискозиметрические исследования растворов с начальной концентрацией 0,6 г/дл проводили на вискозиметре Уббелоде при четырех разбавлениях. Кривые течения растворов с концентрацией 15,0 г/дл снимали на реовискосиметре Хепплера.

Пленки толщиной 10 и 40 мкм формовали на поверхности ртути испарением растворителей при 25° из растворов с концентрацией 0,5 и 1,0 г/дл. Для получения пленок использовали полимеры со следующими молекулярными массами: ДАЦ – 49·10<sup>3</sup>, ТАЦ – 153·10<sup>3</sup>, ПЭАМ – 18·10<sup>3</sup>.

Микроструктурный анализ пленок проводили на оптическом микроскопе МБИ-6 в проходящем свете. Сорбцию растворителей, из которых получали пленки, изучали на высоковакуумной установке обычной конструкции с ртутными затворами и кварцевыми весами Мак-Бена при 25° и остаточном давлении 10<sup>-4</sup>–10<sup>-5</sup> тор. ИК-спектры пленок снимали на приборе UR-20 в интервале волновых чисел 600–3800 см<sup>-1</sup>. Прочность пленок смесей изучали на малоинерционном электронном динамометре ZT-4 в диапазоне измеряемой нагрузки 0–0,4 кг при скорости опускания нижнего зажима прибора 750 мк/мин.

В соответствии с существующими теориями термодинамической совместимости для изучаемых пар полимеров следует ожидать резкой несовместимости, так как параметры растворимости полимерных компонентов смесей весьма сильно различаются (для ТАЦ – 13,6, для ДАЦ – 12,1 (кал/

$/cm^3)^{0.5}$ ). Значение  $\delta$  для ПЭАМ определено нами по методу Джи [6] и оказалось равным  $9,39 \text{ (кал}/cm^3)^{0.5}$ . Вывод о несовместимости компонентов можно сделать и из сравнения параметров  $\chi_{12} > (\chi_{12})_{cr}$  при  $\phi_s = 0$  ( $\phi_s$  — объемная доля растворителя), вычисленных для

даных молекулярных масс и растворителей по уравнениям Скотта [7] и представленных в табл. 1. Разбавленные растворы смесей не должны расслаиваться, так как при больших  $\phi_s$   $(\chi_{12})_{cr} > \chi_{12}$ .

В табл. 1 представлены также полученные нами из вискозиметрических данных по модели Кригбаума-Уолла [8] параметры макромолекулярного взаимодействия  $\Delta b_{ij}$  в зависимости от состава и молекулярных масс компонентов при  $25,0 \pm 0,1^\circ$ . Как известно, отрицательные значения  $\Delta b_{ij}$  соответствуют отталкиванию клубков макромолекул, положительные — притяжению. Из таблицы видно, что для ПЭАМ с  $M_v = 18 \cdot 10^3$  изменение  $M_v$  для ТАЦ не влияет на характер макромолекулярных взаимодействий — они положительны во всей области составов и  $M_v$  для ТАЦ. Увеличение  $M_v$  ПЭАМ меняет знак  $\Delta b_{ij}$  в интересующей нас области составов с преобладанием ТАЦ. Для смесей ДАЦ с ПЭАМ характерны  $\Delta b_{ij} < 0$  при больших содержаниях первого компонента и  $\Delta b_{ij} > 0$  при больших содержаниях второго компонента.

Одним из методов оценки характера макромолекулярных взаимодействий в разбавленных растворах смесей с учетом температуры является знак  $\Delta_E$  — отклонения конформационных переходов  $\Delta E_k$  от соответствующих аддитивных значений.

Рис. 1. Кривые течения растворов ДАЦ (1—4) и ДАЦ: ПЭАМ = 0,9:0,1 (1'—4') в ацетоне при 15° (1, 1'), 20° (2, 2'), 25° (3, 3') и 30° (4, 4')

растворах смесей с учетом температуры и молекулярной массы компонентов системы

В табл. 2 приведена температурная зависимость характеристической вязкости для изученных систем и вычисленные по ней значения  $\Delta E_k$  и  $\Delta_E$ . Как видно из таблицы, вид функции  $\Delta_E = f(\omega_2)$  с положительными значениями  $\Delta_E$  при составах с преобладанием ацетата целлюлозы в смеси одинаков для систем, содержащих как ДАЦ, так и ТАЦ.

Таблица 1

Параметры макромолекулярного взаимодействия при различных молекулярных массах компонентов систем

Система	$M_v \cdot 10^{-3}$		Теоретический параметр $\chi_{12}$ по Скотту		Экспериментальный параметр $\Delta b_{ij}$ при составах $\omega_1(\text{ДАЦ}):\omega_2(\text{ПЭАМ})$				
	ДАЦ	ПЭАМ	$\chi_{12}$	$(\chi_{12})_{cr}$		0,8:0,2	0,6:0,4	0,4:0,6	0,2:0,8
				$\phi_s = 0$	$\phi_s = 0,994$				
ДАЦ+ПЭАМ +ацетон	72	18	0,921	0,043	2,167	-0,30	-0,12	0,03	0,30
	49	18		0,015	2,500	-0,11	-0,09	0,02	0,08
	25	18		0,020	3,383	0,03	0,09	0,12	0,26
ТАЦ+ПЭАМ +метиленхлорид	159	18	1,945	0,011	2,105	1,57	0,53	0,08	0,81
	153	18		0,011	2,132	2,74	2,56	4,02	-0,14
	81	18		0,013	2,625	0,14	0,71	0,91	0,94
	153	22		0,009	1,825	-1,64	-1,19	-1,18	-0,50
	153	32		0,007	1,437	-0,52	1,24	1,23	1,04

Как показано в работе [9], при интерпретации данных по вязкости смесей необходимо сопоставление вискозиметрических результатов с термодинамическими исследованиями и с параметрами эксплуатационной со-

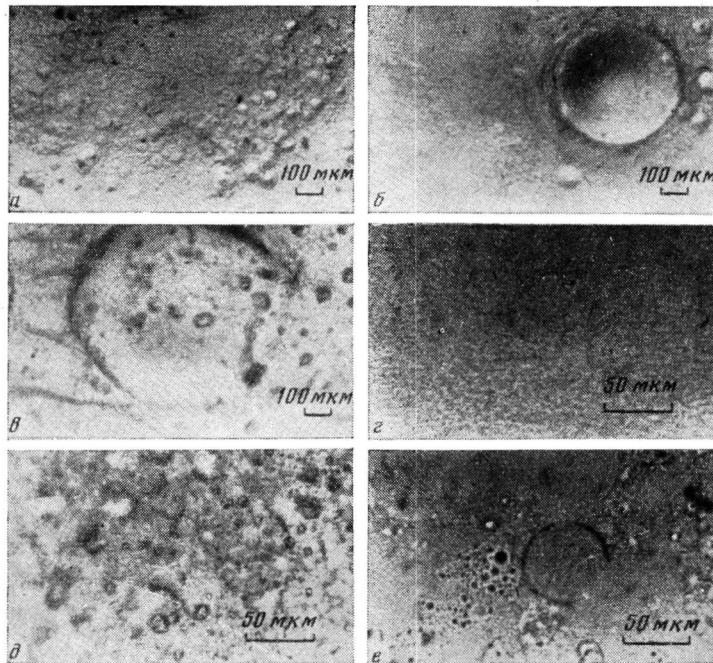


Рис. 2. Микроструктуры пленок смесей ДАЦ:ПЭАМ=0,9:0,1 (а), 0,8 : 0,2 (б), 0,6 : 0,4 (в) и ТАЦ : ПЭАМ=0,7 : 0,3 (г), 0,6 : 0,4 (д), 0,5:0,5 (е)

вместимости. Кроме того, следует оценить интенсивность процессов структурообразования, протекающих при концентрировании растворов.

Структурирование в концентрированных растворах изучалось нами по кривым течения при добавлении 10% ПЭАМ к раствору основного компо-

Таблица 2

Температурная зависимость  $[\eta]$ ,  $\Delta E_K$  и  $\Delta E$  при различных составах систем

Система	Состав $\omega_1:\omega_2$	$[\eta] (\text{дл/г})$ при температуре, °C				$\Delta E_K$	$\Delta E$
		15	20	25	30	ккал/моль	
ДАЦ+ПЭАМ +ацетон	1:0	1,55	1,53	1,50	1,48	0,53	0
	0,9:0,1	1,44	1,43	1,39	1,38	0,63	0,09
	0,7:0,3	1,29	1,20	1,24	1,21	0,76	0,20
	0,6:0,4	1,15	1,09	1,05	1,05	0,64	0,07
	0,4:0,6	0,89	0,81	0,82	0,82	0,57	-0,01
	0,3:0,7	0,74	0,69	0,68	0,66	0,35	-0,24
	0,2:0,8	0,68	0,56	0,56	0,61	0,38	-0,22
	0:1	0,37	0,30	0,32	0,34	0,62	0
ТАЦ+ПЭАМ +метиленхлорид	1:0	2,60	2,55	2,40	2,05	2,92	0
	0,9:0,1	2,45	2,40	2,25	1,80	4,11	1,10
	0,7:0,3	2,45	2,40	2,25	2,05	3,18	0,01
	0,6:0,4	2,25	2,20	2,10	1,78	3,71	0,42
	0,4:0,6	1,85	1,75	1,70	1,55	2,52	-0,95
	0,3:0,7	1,75	1,60	1,43	1,30	2,65	-0,91
	0,2:0,8	1,55	1,45	1,28	1,20	3,05	-0,61
	0:1	1,28	1,15	0,98	0,88	3,84	0

нента. Как видно из рис. 1, где приведены кривые течения растворов ДАЦ и ТАЦ: ПЭАМ=0,9:0,1 при температурах 15,0–30,0±0,1°, добавление второго полимера приводит к сдвигу и увеличению угла наклона структурной ветви кривой течения, что соответствует повышенному структурообразованию. Количественная характеристика этого процесса — изменение энтропии активации течения  $\Delta S_a$ , которую мы вычислили из реологических данных по уравнению Эйринга [11] (табл. 3).

Таблица 3

$\Delta S_a$  (ккал/моль) при различных температурах и напряжениях сдвига для систем ТАЦ и ТАЦ:ПЭАМ=0,9:0,1 в метиленхлориде

$\sigma \cdot 10^{-5}$ , дин/см <sup>2</sup>	Температура, °С *			
	15	20	25	30
0,491	-9,13	-8,87	-9,17	-8,84
0,785	-8,65	-8,59	-8,67	-8,53
1,079	-8,65	-8,58	-8,63	-8,52
1,374	-8,60	-8,53	-8,59	-8,45
1,667	-8,78	-8,65	-8,78	-8,61
				-8,74
				-8,68
				-8,68
				-8,75
				-8,78

\* Первый столбец при каждой температуре приведен для ТАЦ, второй — для ТАЦ+10% ПЭАМ.

Таблица 4

Распределение частиц дисперсной фазы по размерам в единице объема бикомпонентных пленок

Система	$d$ , мкм	Число частиц $N_i \cdot 10^{-3}$ , мм <sup>-3</sup> при составах $\omega_1(\text{ДАЦ}) : \omega_2(\text{ПЭАМ})$		
		0,9:0,1	0,8:0,2	0,6:0,4
ДАЦ+ПЭАМ	0–40	5,22	33,69	144,65
	40–80	0,07	0,68	0,93
	80–120	0,03	0,22	0,26
	120–160	—	—	0,07
ТАЦ+ПЭАМ			0,7:0,3	0,6:0,4
	0–6	1508,7	244,6	111,6
	6–16	—	7,0	2,2
	16–24	—	2,0	0,9
	24–64	—	—	0,2

Из растворов изучаемых систем при удалении растворителя самопроизвольно возникают двухфазные пленки (рис. 2), причем размеры частиц дисперсной фазы зависят от состава.

В табл. 4 приводим вычисленные по методу Салтыкова [12] распределения сферических частиц дисперсной фазы по размерам в единице объема бикомпонентных пленок. Из таблицы можно сделать вывод о том, что характер самопроизвольного диспергирования частиц различен для смесей с ДАЦ и ТАЦ. Добавление ПЭАМ к ДАЦ приводит к диспергированию, а для ТАЦ наблюдается при этом укрупнение частиц. Таким образом, коллоидно-химическое состояние бикомпонентных пленок, очевидно, в данном случае зависит от различий в характере макромолекулярных взаимодействий в системах и от термодинамической устойчивости их. Последнюю

мы оценивали по значениям средней энергии смешения полимеров  $\Delta g_x$ , которую можно определить из изотерм сорбции по методу, предложенному Тагер с сотр. [13].

В табл. 5 приведены соответствующие данные, из которых видно, что изучаемые системы относительно термодинамически неустойчивы во всей области составов ( $\Delta g_x > 0$ ), однако степень неустойчивости мала. Положения экстремумов зависимости от состава различны для ДАЦ и ТАЦ.

Представляло большой интерес выяснить природу макромолекулярных взаимодействий в изучаемых бикомпонентных пленках. Определенные выводы об этом можно сделать, воспользовавшись методом

количественной интерпретации ИК-спектров смесей [14]. На рис. 3 приведены ИК-спектры смесей ТАЦ с ПЭАМ, а в табл. 6 – рассчитанные по ИК-спектрам параметры взаимодействия  $K_{ij}$ , представляющие отношение экспериментальных и идеальных относительных оптических плотностей полос поглощения. В качестве «внутреннего стандарта» взят пик  $1735 \text{ cm}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{O}$ ), для которого отношение коэффициентов поглощения равно 1,188.

Значения  $K_{ij} > 1$ , соответствующие притягательным взаимодействиям, наблюдаются только для полос поглощения активных групп компонентов ( $-\text{N}$  в трет.-амине, пиранозное кольцо

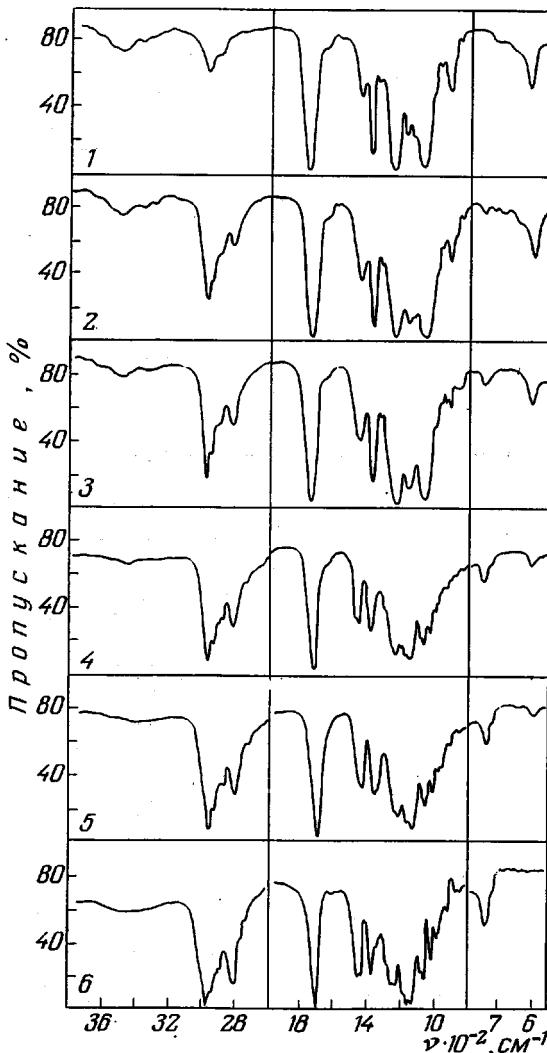


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры пленок ТАЦ+ПЭАМ различных составов:  
1 – 1,0 : 0; 2 – 0,8 : 0,2; 3 – 0,6 : 0,4; 4 – 0,4 : 0,6; 5 – 0,2 : 0,8; 6 – 0 : 1

Рис. 4. Зависимость относительного разрушающего напряжения от состава пленок:  
1 – ДАЦ+ПЭАМ, 2 – ТАЦ+ПЭАМ

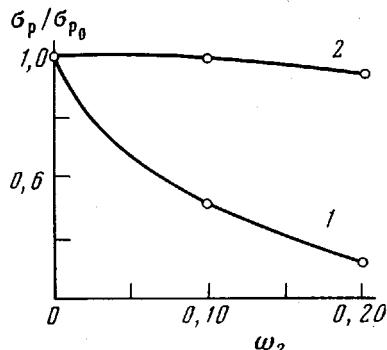


Рис. 4

ацетата целлюлозы и т. д.) и  $K_{ij} < 1$  для полос поглощения углеродного скелета. Следовательно, в бикомпонентных пленках полимеры взаимодействуют по активным группам. Различие коллоидно-химических характеристик

пленок, содержащих ацетаты целлюлозы различной степени замещения, очевидно, связано с взаимодействием гидроксилов и третичных атомов азота, которое должно быть сильнее выражено для смесей ДАЦ+ПЭАМ.

В работе [10] убедительно показано, что для практического использования эффекта модификации полимера необходимо сопоставление данных по термодинамике смешения с характеристиками эксплуатационной совместимости. На рис. 4 приведена зависимость одного из физико-механических показателей смесей — относительного разрушающего напряжения

Таблица 5

**Потенциалы Гиббса  $\Delta G_i$  и средние свободные энергии смешения полимеров  $\Delta g_x$  в зависимости от состава ( $\text{дж/г}$ )**

Состав $\omega_1:\omega_2$	ДАЦ+ПЭАМ сорбат:актон		ТАЦ+ПЭАМ сорбат:метиленхлорид	
	$\Delta G_i$	$\Delta g_x$	$\Delta G_i$	$\Delta g_x$
1:0	-7,35	0	-16,2	0
0,8:0,2	-8,05	1,08	-16,7	0,35
0,6:0,4	-8,92	2,33	-17,7	0,62
0,4:0,6	-7,04	1,13	-16,9	0,01
0,2:0,8	-5,86	0,02	-19,4	2,00
0:1	-5,46	0	-17,7	0

Таблица 6

**Параметры взаимодействия  $K_{ij}$ , вычисленные по ИК-спектрам системы ТАЦ+ПЭАМ**

Волновое число $\nu, \text{см}^{-1}$	Состав $\omega_1(\text{ТАЦ}):\omega_2(\text{ПЭАМ})$			
	0,8:0,2	0,6:0,4	0,4:0,6	0,2:0,8
2980–2820				
Суммарное	0,040	0,441	0,728	0,755
1470–1435	0,569	0,208	0,555	0,737
1390–1370	0,797	0,714	0,807	0,811
1325–1320	2,808	5,955	—	—
1270–1230	0,660	0,464	0,464	0,619
1180–1165	0,963	—	0,663	0,953
1160–1120	1,102	1,309	1,431	1,248
1090–1055	0,854	0,693	0,621	0,607
1030	—	—	1,455	1,629
980–925	—	—	0,163	0,207
915–905	4,144	3,723	—	—
755–750	—	—	0,420	0,436
620–610	3,091	3,361	8,079	7,573

от содержания полимера-модификатора ПЭАМ. Видно, что потери прочности для ТАЦ и ДАЦ неодинаковы. Очевидно, характер распределения частиц дисперсной фазы в случае ТАЦ и соответственно меньшие значения  $\Delta g_x$  способствуют лучшей эксплуатационной совместимости ТАЦ с ПЭАМ.

Полученные экспериментальные данные позволяют связать ряд параметров совместимости многокомпонентных полимерных систем, что облегчает задачу оптимальной модификации ацетатов целлюлозы целями полимерами-модификаторами — продуктами полимеризации аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты [15].

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
8 IX 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Успехи химии, 42, 1278, 1973.
  2. Е. А. Бектуроев, Тройные полимерные системы в растворах, «Наука», Алма-Ата, 1975.
  3. S. Krause, J. Macromolec. Sci., C7, 251, 1972.
  4. Н. В. Михайлов, В. Н. Смирнова, Г. Д. Нессонова, Химич. волокна, 1970, № 4, 2.
  5. В. Н. Кулезнев, Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 10.
  6. G. Gee, Trans. Faraday Soc. 38, 418, 1942.
  7. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
  8. W. R. Krigbaum, F. T. Wall, J. Polymer Sci., 5, 505, 1950.
  9. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнова, Докл. АН СССР, 160, 154, 1965.
  10. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, Н. А. Занемонец, Т. А. Занина, Высокомолек. соед., A14, 291, 1972.
  11. А. А. Таир, Г. О. Ботвинник, Высокомолек. соед., A16, 1284, 1974.
  12. И. Н. Равинская, Л. И. Батуева, Б. П. Штаркман, Коллоидн. ж., 36, 291, 1974.
  13. А. А. Таир, Т. И. Шолохович, М. В. Чилипогкина, Высокомолек. соед., A14, 1423, 1972.
  14. М. В. Шаблыгин, Диссертация, 1968.
  15. Пат. США 3777199, 1968; Пат. ФРГ 1115460, 1961.
-