

УКК 541.64:547.458.81:532.77

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ НА ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*A. A. Tager, B. E. Drevаль, Ю. А. Сериков,  
T. B. Сураева*

Изучение влияния перхлоратов Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, La, а также хлорида и нитрата Li на вязкость 22%-ных растворов вторичного ацетата целлюлозы (АЦ) в ацетоне, водно-ацетоновых смесях и ДМФ показало, что при увеличении количества растворенной соли вязкость растворов возрастает в тем большей степени, чем больше валентность катиона. Это является результатом образования донорно-акцепторных связей между катионами солей и донорными группами цепи АЦ, вследствие чего происходит возрастание структурообразования раствора. Анионы не способны давать сольватированные комплексы с донорными растворителями (ДМФ и ацетоном) и поэтому практически на вязкости растворов АЦ в этих растворителях не влияют. При наличии в растворе достаточно больших количеств воды зависимость вязкости раствора от количества добавленной соли выражается кривой с максимумом, что объясняено конкурирующим упорядочивающим действием катионов  $Mg^{2+}$  и разупорядочивающим действием перхлората аниона.

Влияние неорганических солей на взаимную смешиваемость веществ, в том числе на растворимость полимеров давно привлекало внимание исследователей. Известны явления понижения или повышения взаимной смешиваемости органических жидкостей друг с другом или с водой при добавлении некоторых солей [1]. Эти эффекты наблюдаются и при растворении полимеров и детально были изучены для растворов белков [2]. При этом в одних случаях добавление соли приводит к понижению вязкости раствора, в других — к ее повышению и образованию нетекучих студней. Имеется много данных по этому вопросу, но на их основании нельзя сформулировать логическую концепцию, которая бы обладала предсказательной силой.

Эти вопросы в настоящее время приобретают большое значение, так как многие термостойкие жесткоцепные полимеры растворяются только в присутствии некоторых солей. Добавление солей часто необходимо при производстве мембран для обратного осмоса и др. В этой связи требуются систематические исследования влияния размеров и валентности ионов на вязкость растворов полимеров.

Объектом исследования служил вторичный ацетат целлюлозы (АЦ) с ацетильным числом 54,3 и вискозиметрической молекулярной массой  $7,4 \cdot 10^4$ . В качестве хорошего растворителя был взят ДМФ и более плохого — ацетон. Кроме того, использовали бинарную смесь ацетона и воды, содержащую 27–56 мол.% последней.

Изучали вязкость растворов АЦ в этих растворителях в присутствии добавок перхлоратов Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, и La, а также хлорида и нитрата Li. Дизэлектрическая проницаемость ДМФ  $\epsilon_{DMF}=36,7$  [3],  $LiClO_4$  находится в нем полностью, а  $LiCl$  в частично диссоцииированном состоянии. Константа диссоциации  $K_{LiCl}=-2,9 \cdot 10^{-2}$  [4]. Можно ожидать, что и другие соли в ДМФ частично диссоциированы; ацетона = 20,7, поэтому в нем соли находятся либо в очень слабо, либо в не-диссоцииированном состоянии [5].

Растворители очищали по известным методикам [6, 7], воду дважды перегоняли. Все соли, за исключением перхлоратов Ca, Sr и La — промышленные продукты марки ч. или ч.д.а. Перхлораты Ca, Sr и La были синтезированы нами по методикам [8]. Исходными веществами служили  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и 57%-ная хлорная кислота. Для удаления кристаллогидратной воды все соли сушили при атмосферном или пониженном давлении и при разных температурных [8–14].

Изучали вязкость растворов, содержащих 22 вес.% АЦ, что близко к концентрациям, применяемым для приготовления мембран для обратного осмоса [15].

Растворы готовили смешением точной навески полимера с растворителем, содержащим заданное количество растворенной соли.

Вязкость разбавленных растворов измеряли с помощью вискозиметров Оствальда, а концентрированных — в зависимости от ее величины с помощью пипеточного вискозиметра и капиллярных вискозиметров МВ-2 и АКВ-5. Методики работы на этих приборах, расчет получаемых результатов и их точности приведены ранее [16–18]. В случае работы на МВ-2 и АКВ-5 использовали капилляры с отношением длины к радиусу  $l/r$  от 50 и выше. В этих условиях входовая поправка была пре-небрежимо мала по сравнению с величиной  $l/r$ . Изучали вязкость в широком диапазоне напряжений сдвига. Изучение наибольшей ньютоновской вязкости концентрированных растворов проводили при малых напряжениях сдвига  $\sigma_t$  порядка 100 дин/ $\text{см}^2$  и изменение  $\sigma_t$  в 3–5 раз не влияло на величину вязкости. Все исследования проводили при 25°.

На рис. 1, 2 представлены данные по наибольшей ньютоновской вязкости растворов АЦ. Из рис. 1, а отчетливо видно, что во всех случаях при одинаковом анионе вязкость концентрированных растворов АЦ зависит от валентности катиона. Одновалентный катион практически не вызывает повышения вязкости, которая может возрастать в 7–10 раз при

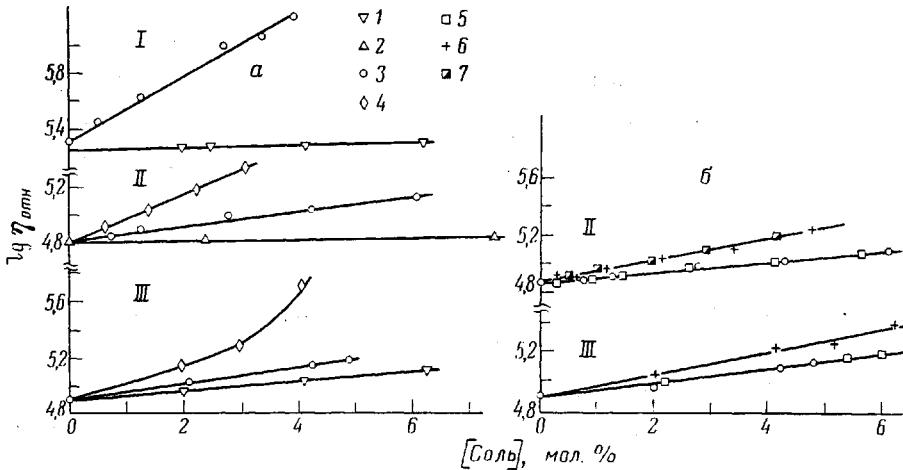


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости 22%-ных растворов АЦ от концентрации соли в растворе

Растворители: I — ацетон, II — смесь ацетона с водой (27 мол.%), III — ДМФ; 1 —  $\text{LiClO}_4$ , 2 —  $\text{NaClO}_4$ , 3 —  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , 4 —  $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ , 5 —  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ , 6 —  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ , 7 —  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ .

добавлении трехвалентных катионов. Из рис. 1, б следует, что имеет значение и размер катиона. Примерно двукратное возрастание кристаллографического радиуса катиона при переходе от  $\text{Mg}^{2+}$  к  $\text{Ba}^{2+}$  [19] приводит к заметному возрастанию относительной вязкости всех растворов. Оказывает влияние и природа аниона (рис. 2). Перхлорат-ион немногого повышает вязкость раствора, ион  $\text{NO}_3^-$  практически ее не изменяет, а  $\text{Cl}^-$  вызывает небольшое понижение вязкости ДМФ-растворов. Известно, что наибольшая ньютоновская вязкость отражает течение системы с неразрушенной структурой [20]. Следовательно, полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение валентности катиона и его радиуса способствует структурообразованию раствора. При этом образующиеся структуры оказываются достаточно прочными и не разрушаются большими приложенными напряжениями. Об этом свидетельствует рис. 3, на котором пред-

ставлены данные по вязкости тех же растворов, измеренные в широком диапазоне напряжений сдвига.

Полученные результаты показывают, что независимо от природы добавленного электролита, его концентрации и природы растворителя для всех изученных систем наблюдаются полные кривые течения, типичные для растворов эфиров целлюлозы, имеющие три участка, отвечающих наибольшей и наименьшей ньютоновским вязкостям соответственно при малых и больших напряжениях сдвига и эффективной вязкости в области

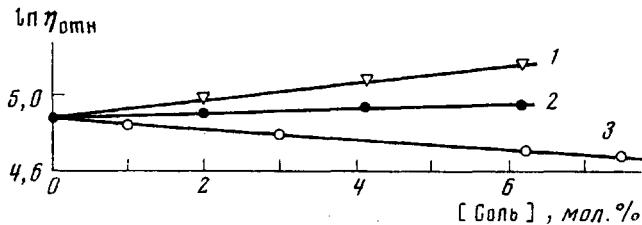


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости 22%-ных растворов АЦ в ДМФ от концентрации соли в растворе: 1 –  $\text{LiClO}_4$ , 2 –  $\text{LiNO}_3$ , 3 –  $\text{LiCl}$

промежуточных напряжений сдвига. Различие вязостей в области малых напряжений сдвига, обусловленное разными валентностями катионов, добавленных к растворам солей  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ , сохраняется при переходе к течению с эффективной и наименьшей ньютоновскими вязостями. Сохраняется различие вязостей и при изменении концентрации соли  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  в растворе.

Наблюдаемые изменения вязкости растворов АЦ при добавлении солей являются результатом сложных процессов взаимодействия ионов с растворителем и отдельными группами цепи полимера.

Согласно современным представлениям неводные растворители соответственно с их химическим строением можно разделить на донорные и акцепторные. Донорные растворители способны реагировать с веществами, являющимися акцепторами электронной пары; акцепторные растворители реагируют с веществами, являющимися донорами электронной пары [21]. Так как большинство ионов металлов проявляют акцепторные свойства по отношению к электронной паре, то катионы образуют сольватированные комплексы с донорными растворителями, к которым относятся ДМФ и ацетон. Донорное число у ДМФ больше, чем у ацетона, и даже больше, чем у воды. Именно поэтому ДМФ является хорошим растворителем АЦ, но он также склонен к образованию сольватированных комплексов с изученными катионами в большей степени, чем ацетон и водно-ацетоновая смесь. Способность к образованию таких сольватированных комплексов увеличивается с возрастанием валентности катиона и его поляризующей способности [22].

Образование сольватированных комплексов с растворителем (положительная сольватация) должно приводить к упорядочению структуры растворителя и к положительной вязкости [23, 24], что само по себе оказывается на повышении вязкости раствора АЦ. Упорядочение растворителя равносильно понижению температуры, поэтому при добавлении таких катионов растворяющая способность растворителя по отношению к АЦ должна уменьшиться, а, как известно [20, 25], в области высоких концентраций полимера ухудшение качества растворителя всегда приводит к увеличению вязкости.

Одновременно с взаимодействием с растворителем катионы взаимодействуют с донорными группами цепи полимера, например с группами  $\text{OH}$ , что было доказано методом ИК-спектроскопии [26]. Образование донорно-акцепторной связи между катионом и  $\text{OH}$ -группой полимера приводит

к ее активации и упрочнению водородных межцепочных связей [26], т. е. также способствует структурообразованию.

Таким образом, повышение вязкости растворов АЦ под влиянием катионов является результатом ухудшения растворяющей способности растворителя и упорядочения структуры раствора в целом, т. е. отражает эффект высыпивания.

Большинство анионов ведут себя как доноры электронной пары, поэтому они не образуют сольватированных комплексов с ДМФ и ацетоном.

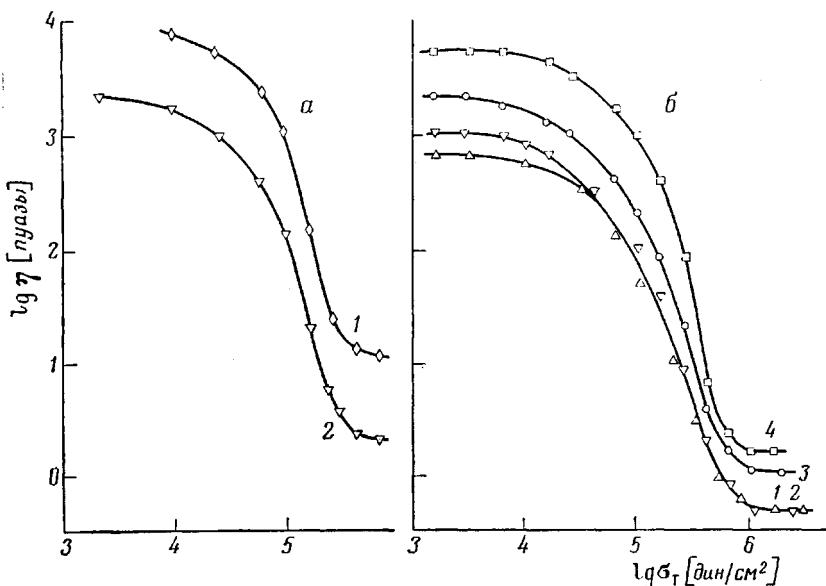


Рис. 3

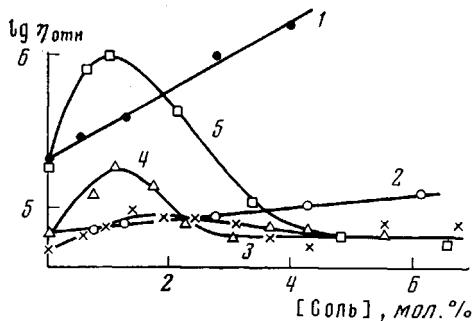


Рис. 4

Наоборот, здесь следует ожидать отрицательной сольватации, которая приводит к незначительному понижению вязкости. Но в присутствии больших количеств воды этот эффект выражен более сильно. Так, из рис. 4 следует, что в отсутствие электролита добавление воды к ацетону приводит к уменьшению вязкости раствора, которая возрастает с дальнейшим добавлением воды. Это означает, что добавление 30–35 мол.-% воды улучшает качество растворителя, а большие количества добавленной воды резко уменьшают растворимость АЦ, что согласуется с литературными данными [27, 28]. Добавление перхлората магния к раствору АЦ в ацетоне повышает вязкость раствора монотонно. В меньшей степени монотонное повышение вязкости наблюдается для растворов АЦ, содержащих небольшое количество воды. Но вязкость растворов, содержащих большие коли-

Рис. 3. Кривые течения 22%-ных растворов АЦ:

*a* — ДМФ + 4 мол.%  $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$  (1) и 4 мол.%  $\text{LiClO}_4$  (2); *б* — в ацетоне при содержании соли  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ : 0 (1), 0,52 (2), 1,25 (3) и 2,76 мол.% (4)

Рис. 4. Зависимость относительной вязкости 22%-ных растворов АЦ от концентрации  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  в растворе. Растворитель — ацетон + 0 (1), 27 (2), 37 (3), 45 (4) и 56 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$  (5)

чества воды, с увеличением количества соли изменяется по кривой с максимумом, высота которого тем больше, чем больше воды. Такое явление, по-видимому, связано с конкурирующим действием катионов и анионов, одни из которых упорядочивают структуру воды, а другие разупорядочивают. Разрыхление структуры воды равноценно повышению температуры, что должно приводить к понижению вязкости, это и наблюдается.

Эти данные свидетельствуют о том, что действие солей на неводные и водные растворы полимеров должно проявляться по-разному, и подтверждают положение, что тенденция к комплексообразованию того или иного иона является специфичной для данной пары компонентов и в общем случае зависит от природы растворителя [21].

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
19 II 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Блешинский, О всаливании органических веществ, Фрунзе, 1965.
2. П. Хиппель, Т. Шлейх, Сб. Структура и стабильность биологических макромолекул, «Мир», 1973, гл. 4.
3. Д. А. Фиалков, А. Н. Жигомирский, Д. А. Тарасенко, Физическая химия неводных растворов, «Химия», 1973.
4. J. E. Prue, R. J. Sherrington, Trans. Faraday Soc., 57, 1795, 1961.
5. J. Miller, A. J. Parker, J. Amer. Chem. Soc., 83, 117, 1961.
6. C. H. French, K. H. Graver, Trans. Faraday Soc., 83, 117, 1961.
7. А. Вайсбергер, Э. Проскаур, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
8. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Браузера, Изд-во иностр. лит., 1956.
9. Г. С. Шумахер, Перхлораты. Свойства, производство и применение, Госхимиздат, 1963.
10. В. Е. Плющев, Б. Д. Степин, Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия, «Химия» 1970.
11. Л. И. Чудинова, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 5, 235, 1962.
12. Ю. В. Корякин, И. И. Ангелов, Чистые химические вещества, «Химия» 1974.
13. Р. И. Славкина, Г. Е. Сорокина, В. В. Серебренников, Труды Томского ун-та, серия химич., Томск, 157, 135, 1963.
14. Л. И. Чудинова, Ж. неорган. химии, 7, 431, 1962.
15. R. Kesting, J. Appl. Polymer Sci., 9, 663, 1965.
16. А. А. Тагер, А. И. Суворова, В. Е. Древаль, Н. П. Гакова, С. П. Луцкая, Высокомолек. соед., A10, 2278, 1968.
17. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1963, № 10, 59.
18. А. А. Константинов, Г. В. Виноградов, И. В. Конюх, Пласт. массы, 1968, № 4, 59.
19. Краткий справочник Физико-химических величин, под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, «Химия», 1974.
20. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
21. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1971.
22. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, «Химия», 1971.
23. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, 1957.
24. А. Ф. Скрышевский, Структурный анализ жидкостей, «Высшая школа», 1971.
25. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, С. Б. Кепина, В. И. Новицкая, Л. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., A14, 1381, 1972.
26. Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский, А. А. Тагер, В. С. Блинов, Высокомолек. соед., A17, 731, 1975.
27. А. Б. Пакшер, Т. Н. Кохомская, Р. И. Долинин, Ж. прикл. химии, 23, 990, 1950.
28. Ф. С. Шерман, П. В. Козлов, Ж. прикл. химии, 26, 524, 1953.