

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ  
ДИАЦЕТАТА И СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

*Аверьянова В. М., Доронина И. К.*

Важным параметром, характеризующим реологические свойства системы, является наибольшая ньютоновская вязкость, чувствительная к таким характеристикам, как природа полимера, его молекулярная масса, концентрация, средство к растворителю и др. [1]. Вязкость концентрированных растворов полимеров резко возрастает с увеличением жесткости макромолекулярной цепи и ухудшением качества растворителя, особенно, когда она определяется в температурной области, лежащей ниже температуры стеклования полимера [2].

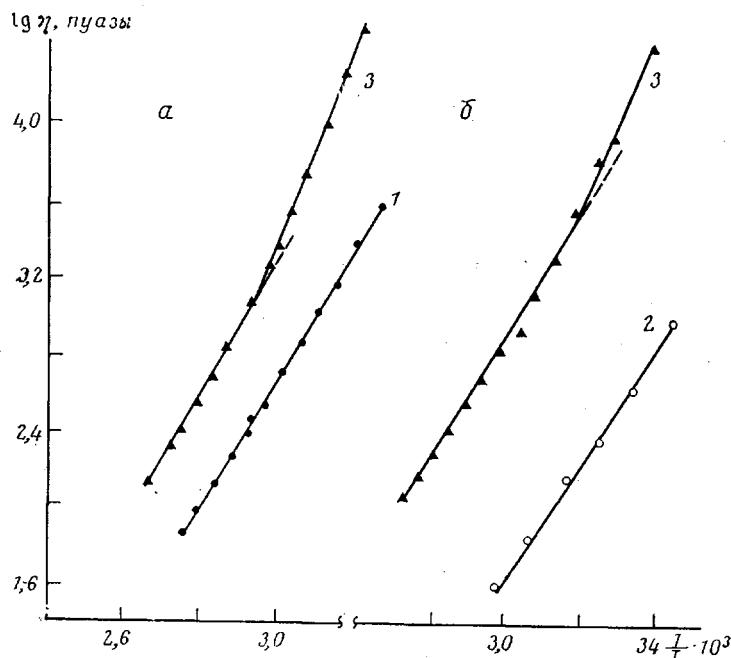


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости растворов сложных эфиров целлюлозы в нитрометане (а), в бензиловом спирте (б):  
1 – ДАЦ, 2 – АПЦ, 3 – АБЦ

Значение логарифма наибольшей ньютоновской вязкости при малых напряжениях сдвига стремится к постоянной величине, если аномалия вязкости связана с образованием в растворе полимера флукутационной сетки заполнений. Разрушение последней при величинах напряжения сдвига порядка  $10^3$ – $10^4$  дин/ $см^2$  приводит к резкому падению вязкости системы вплоть до значений, близких к вязкости растворителя.

Если же в системе полимер – растворитель в определенном температурном интервале образуется пространственная сетка за счет устойчивого взаимодействия между частицами вещества, то система теряет текучесть и переходит в студнеобразное состояние. Однако такие термообратимые студни могут принадлежать к разным типам: студень одного типа образуется за счет локальной кристаллизации групп макромолекул; другой тип студня образуется в системах, пространственный остаток которых образован концентрированной по полимеру фазой, и в него включены субмикро-

участки низкоконцентрированной фазы, находящейся по составу в равновесии с первой. Вся система, однако, неравновесна вследствие большого избытка свободной поверхностной энергии [3].

Наличие предела текучести в студневых системах приводит к тому, что в области малых напряжений сдвига наблюдается резкое возрастание вязкости. При повышении напряжения сдвига вязкость снижается, достигая значений, характерных для области наибольшей ньютоновской вязкости на кривой течения. При дальнейшем увеличении напряжения сдвига наблюдается структурная ветвь и начало перехода к течению с наименьшей ньютоновской вязкостью [4].

Аномальное реологическое поведение особенно характерно для целлюлозы и ее производных, в связи с чем реология их концентрированных растворов является предметом изучения и до настоящего времени.

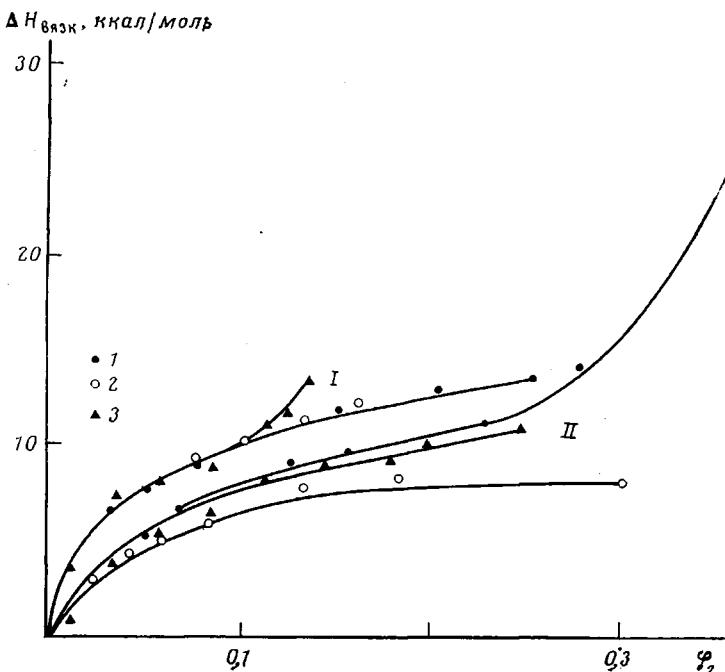


Рис. 2. Зависимость вклада полимера в теплоту активации вязкого течения раствора от объемной доли: I – в нитрометане, II – в бензиловом спирте: 1 – ДАЦ, 2 – АПЦ, 3 – АБЦ

Объектами исследования служили вторичный ацетат целлюлозы (ДАЦ) и смешанные эфиры целлюлозы ацетопропионат (АПЦ) и ацетобутират (АБЦ). Исследуемые образцы были одинаковой молекулярной массы ( $M=9,5 \cdot 10^4 - 10,0 \cdot 10^4$ ) и приблизительно одинаковой суммарной степени замещения ( $\gamma$  для ДАЦ равна 260, для АПЦ  $\gamma$  по пропионовой кислоте – 210, по уксусной – 47, для АБЦ  $\gamma$  по масляной кислоте – 157, по уксусной – 108).

Реологические свойства в области малых напряжений сдвига исследовали с помощью вискозиметра Геппнера, дающего возможность измерить величину наибольшей ньютоновской вязкости. Изменение вязкости с увеличением напряжения сдвига изучали на Реотесте, позволяющем варьировать напряжение сдвига  $10^2 - 10^4$  дин/см<sup>2</sup>, а в области более высоких напряжений сдвига  $10^4 - 10^5$  дин/см<sup>2</sup> – на автоматическом капиллярном вискозиметре АКВ-2. Упругопластические характеристики студней были измерены на приборах Вейлера – Ребиндера и консистометре.

Растворы готовили путем нагревания смеси полимер – растворитель при 80–90° до полного растворения полимера и горячими вливали в вискозиметр Геппнера или Реотест. Растворы полимеров, дающие при остывании студни, выливали в кюветы и оставляли для застудневания на сутки при 20°. При определении температуры плавления студней по температурной зависимости модуля упругости застудневание растворов проводили в течение суток при 0°. Системы полимер – растворитель были исследованы в диапазоне объемной доли полимера 0,01–0,3  $\varphi_2$ .

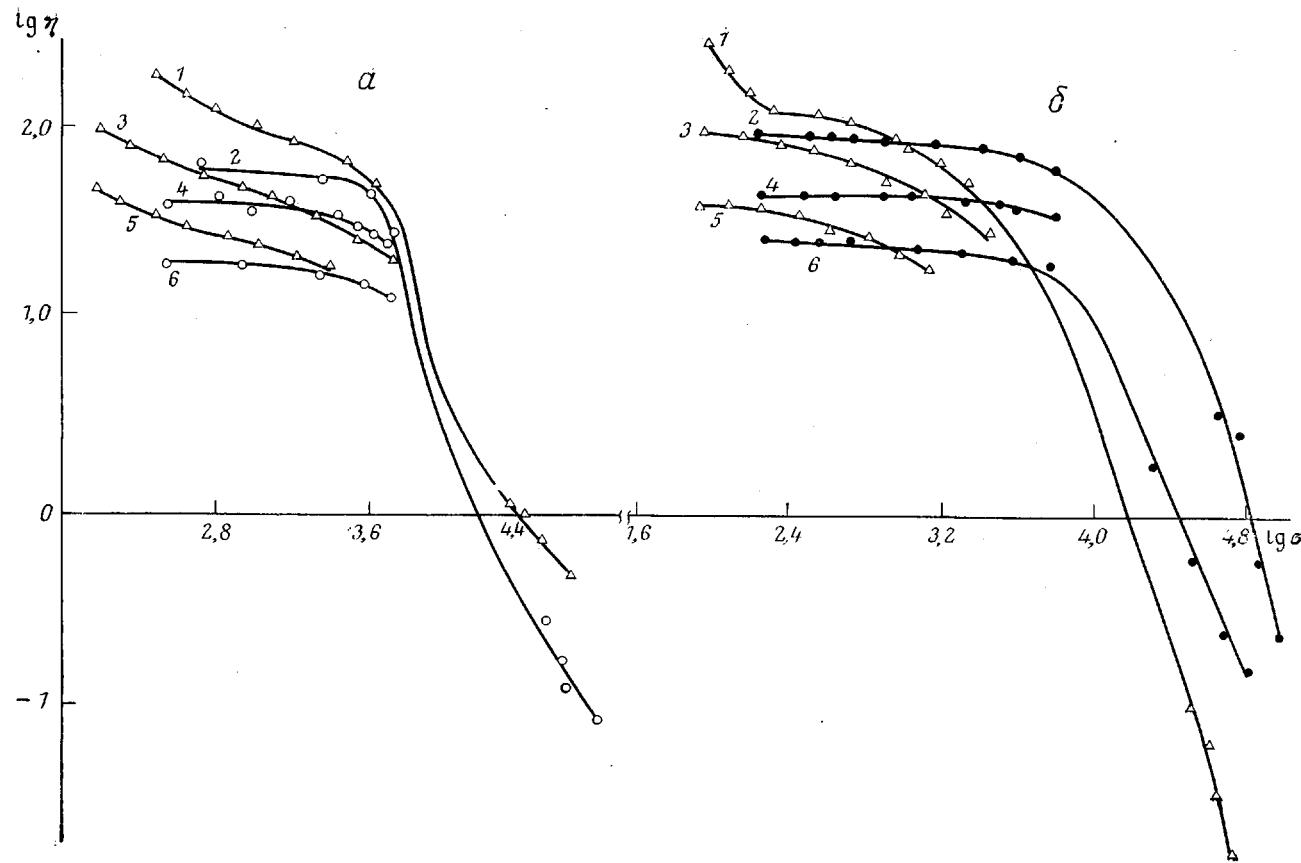


Рис. 3. Зависимость вязкости растворов от напряжения сдвига при разных температурах ( $\phi_2=0,08$ ):

a — в бензиловом спирте, 1,  
3, 5 — АБЦ, 2, 4, 6 — АПЦ;  
б — в нитрометане, 1, 3, 5 —  
АБЦ, 2, 4, 6 — ДАЦ. Темпера-  
тура, °С: 25 (1, 2), 35 (3, 4),  
45° (5, 6)

Температурная зависимость логарифма вязкости, измеренная в области 20–90° с интервалом в 5°, была линейной для растворов ДАЦ и АПЦ в нитрометане и АПЦ – в бензиловом спирте. Для растворов АБЦ она имела точку перегиба, в бензиловом спирте около 30°, в нитрометане около 50° (рис. 1). Ниже этих температур вязкость имеет тенденцию возрастать во времени без изменения температуры вплоть до образования студня. Точки кривой соответствуют значениям вязкости в начальный период студнеобразования после термостатирования в течение 15 мин. [5].

На основании температурной зависимости вязкости выше точки перегиба были рассчитаны теплоты активации вязкого течения растворов в зависимости от объемной доли полимера, а при вычете из них теплот активации вязкого течения растворителей оценен вклад в теплоту активации вязкого течения раствора самого полимера,  $\Delta H_{вязк}$  [6]. Результаты представлены на рис. 2, на котором приведена для сравнения зависимость  $\Delta H_{вязк}$  от  $\varphi_2$  для растворов ДАЦ в бензиловом спирте [7]. Зависимость  $\Delta H_{вязк}$  от  $\varphi_2$  изменяется нелинейно: при низких значениях  $\varphi_2$  вклад полимера в значение  $\Delta H_{вязк}$  достигается быстро ( $\varphi_2=0,05–0,1$ ), что соответствует образованию в растворе флюктуационной сетки; далее увеличение  $\Delta H_{вязк}$  с ростом концентрации для нестуднеобразующих систем в изученном нами диапазоне  $\varphi_2$  происходит очень незначительно, а для систем, способных к студнеобразованию, вновь наблюдается резкое возрастание  $\Delta H_{вязк}$  (для АБЦ в нитрометане  $\varphi_2=0,1$ , а для АБЦ в бензиловом спирте, как и для ДАЦ в бензиловом спирте, при  $\varphi_2=0,3$ ). Эти данные свидетельствуют о том, что уже в растворе студнеобразованию предшествует возникновение упорядоченной и более прочной, чем флюктуационная сетка зацеплений, надмолекулярной структуры, для разрушения которой при течении требуются более высокие величины  $\Delta H_{вязк}$ .

Прочное межцепное взаимодействие в системах, способных в определенных термодинамических условиях к студнеобразованию, накладывает специфические особенности и на зависимость вязкости их растворов от напряжения сдвига. На рис. 3 приведена зависимость вязкости растворов ДАЦ и АБЦ в нитрометане и бензиловом спирте от напряжения сдвига. Система, не дающая студня (ДАЦ – нитрометан), сохраняет вязкость постоянной вплоть до величины  $\lg \sigma$ , равной 3,6, после чего наблюдается резкое падение вязкости. Система, способная к студнеобразованию (АБЦ – нитрометан, АБЦ – бензиловый спирт), в температурной

области, соответствующей процессу студнеобразования, дает еще один аномальный скачок в значении вязкости в области малых напряжений сдвига, подобно тому, как это сообщалось в [4].

Удлинение бокового радикала в сложных эфирах целлюлозы снижает температуру стеклования полимера и повышает кинетическую гибкость макромолекуллярной цепи, несмотря на увеличение массы бокового радикала [8, 9]. Последнее обя зано, вероятно, уменьшению межмолекулярного взаимодействия за счет снижения полярности заместителя с более длинной углеводородной частью.

Естественно, замена части ацетатных групп на бутиратные должна отразиться и на свойствах студней. Упругопластические характеристики студней ДАЦ и АБЦ

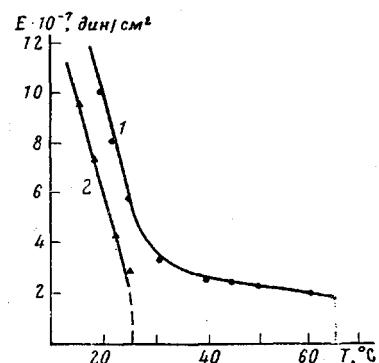


Рис. 4. Температурная зависимость модуля упругости студней ( $\varphi_2=0,15$ ): 1 – система ДАЦ – БС, 2 – система АБЦ – БС

в бензиловом спирте и нитрометане, приведенные в таблице, подтверждают это соображение. Увеличение длины бокового радикала в АБЦ привело к снижению предела упругости  $P_k$  и тиксотропной вязкости студня

**Упругопластические характеристики студней ДАЦ и  
АБЦ в бензиловом спирте ( $\varphi_2=0,15$ ) и АБЦ в  
нитрометане, измеренные при 25°**

Образец	$P_K$ , дин/см <sup>2</sup>	$\eta$ , пузы	$E$ , дин/см <sup>2</sup>	$T_{пл}$ , °С
ДАЦ - БС	$2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{12}$	$6,0 \cdot 10^7$	67
АБЦ - БС	$5 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^7$	27
АБЦ - НМ	$5 \cdot 10^1$	$9 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^4$	

на 4 порядка, а температуры плавления на 40°. Модуль упругости уменьшился лишь в два раза, но сохранил тот же порядок, что и для студня ДАЦ. В нитрометане упруго пластические характеристики ниже на 2 порядка.

Температурная зависимость модуля упругости студня АБЦ в бензиловом спирте отличается от таковой для студня, приготовленного из ДАЦ (рис. 4). Это различие можно объяснить тем, что для ДАЦ возможны в студне два типа межмолекулярного взаимодействия: по типу водородных связей между гидроксильными группами и диполь-дипольного взаимодействия по ацетатным группам, в то время как для АБЦ, вероятно, имеет место менее прочное диполь-дипольное взаимодействие лишь по бутиратным группам, стерически препятствующим образованию межмолекулярных водородных связей.

Исследование образцов АБЦ с разной молекулярной массой показало, что студнеобразующая способность присуща только образцам с молекулярной массой порядка 100 000 и выше и с высоким содержанием бутиратных групп (порядка 43%). Фракции с меньшей молекулярной массой студня не образовывали. Последнее обстоятельство позволяет предполагать, что студнеобразование обязано локальной кристаллизации макромолекул АБЦ. Ранее проведенные термомеханические исследования также свидетельствуют о том, что кристаллизация имеет место только для высокомолекулярной фракции [10].

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
13 XII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, А. Я. Малкин, А. А. Тагер, Механика полимеров, 1972, 1110.
2. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, В. И. Новицкая, Л. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., А14, 1381, 1972.
3. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974, стр. 12; М. М. Иоелева, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А16, 627, 1974.
4. В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, С. П. Папков, О. Н. Королькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, О. Е. Семенов, Высокомолек. соед., А16, 169, 1974.
5. Г. Н. Тимофеева, А. С. Буняков, В. М. Аверьянова, Высокомолек. соед., Б17, 685, 1975.
6. R. F. Landel, J. W. Berge, J. D. Ferry, J. Colloid. Sci., 12, 400, 1957.
7. И. И. Рыскина, В. М. Аверьянова, Л. И. Хомутов, Л. И. Кириленко, Высокомолек. соед., Б15, 233, 1973.
8. Н. И. Наймарк, Высокомолек. соед., А15, 234, 1973.
9. W. R. Krigbaum, L. H. Sperling, J. Phys. Chem., 64, 99, 1960.
10. Н. И. Кленкова, О. М. Кулакова, Н. Д. Цимара, Л. А. Волкова, Е. П. Широков, Ю. Л. Погодсов, Cellulose Chem. Technol., 8, 449, 1974.