

УДК 541.64:539.3:547.458.82

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТУДНЕЙ  
АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ  
В ДИМЕТИЛФТАЛАТЕ**

**Панина Н. И., Панейкина Т. П., Аверьянова В. М.,  
Зеленев Ю. В.**

С помощью термомеханического и динамического механического методов получена зависимость температур переходов в высокоэластичное и вязкотекущее состояния от степени замещения и молекулярной массы ацетата целлюлозы. По величине интервала высокоэластичности рассчитана молекулярная масса механического сегмента полимера. По рассчитанным значениям условной энергии активации и величине межузлового участка произведено отнесение релаксационных переходов в студнях ацетатов целлюлозы в диметилфталате к сегментальному и локальному типам. Увеличение степени замещения и концентрации полимера приводит к повышению температур переходов, а также возрастанию величины динамического модуля и условной энергии активации релаксационных процессов изученных систем.

Исследование механических свойств студней ацетатов целлюлозы (АЦ) представляет большой интерес с точки зрения практического применения изделий и покрытий из этих полимеров, так как часто процесс переработки жесткоцепенных полимеров идет через стадию студнеобразования [1].

В работе использовали производственные образцы АЦ с содержанием связанный уксусной кислоты (АсОН) 54 и 60% и их фракций с различной молекулярной массой. Фракционирование проводили методом осаждения [2, 3]. Образцы характеризовали по молекулярной массе и количеству связанный уксусной кислоты [4] (табл. 1).

Студни готовили методом растворения предварительно набухшей в диметилфталате (ДМФт) навески при 120 и 180° для АЦ, содержащей 54 и 60% АсОН соответственно.

Растворы медленно охлаждались до комнатной температуры и застудневали в течение 24–28 час., после чего их подвергали испытаниям.

Для изучения механических свойств использовали статистический термомеханический и динамический резонансный механический методы.

Термомеханические кривые снимали на динамометрических весах Каргина при постоянном напряжении 0,32 и 0,05 кГ/см<sup>2</sup> для студней АЦ с содержанием АсОН 60 и 54% соответственно. Скорость нагревания поддерживали постоянной (1,5 град/мин) во всех опытах. Ошибка в определении деформации составляла 1·10<sup>-3</sup> см.

Исследование студневых систем динамическим механическим методом [5] позволило рассчитать величину динамического модуля упругости Юнга  $E'$  и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  по формулам

$$E' = \frac{48\pi^2 \rho l^4}{(1875)^4 d^2} v_r^2; \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta v}{v_r} \quad (1)$$

Здесь  $\rho$  – плотность образца,  $l$  – длина,  $d$  – толщина образца,  $v_r$  – резонансная частота,  $\Delta v$  – ширина резонансной кривой, равная разности двух частот, для которых выполняется условие  $A^2=0,5 A_{\max}^2$ . Ошибки при определении  $\operatorname{tg} \delta$  не превышали 15%, а для  $E'$  – 7%.

Из представленных на рис. 1 кривых студней АЦ с различной степенью замещения и молекулярной массой  $M_n$  полимера видно, что с увеличением

молекулярной массы АЦ в 2 раза температура перехода в вязкотекучее состояние  $T_t$  возрастает на  $12^\circ$ , а для полимера меньшей степени замещения — на  $28^\circ$ . Изменение молекулярной массы в этих пределах не оказывает влияния на температуру перехода студня в высокоэластичное состояние  $T_c$ .

Значительно влияет на температуры переходов степень замещения ацетата целлюлозы: несмотря на разность концентраций,  $T_t$  для ацетата целлюлозы, содержащего 60% AcOH, выше примерно на  $100^\circ$ , а  $T_c$  — на  $70^\circ$ .

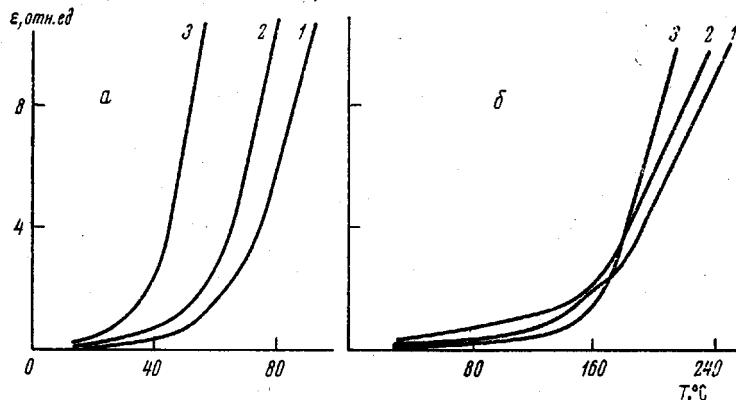


Рис. 1. Термомеханические кривые 40 (a) и 30%-ных студней АЦ (б) (54 и 60% AcOH соответственно) в ДМФТ с молекулярной массой: 1 — 8,3; 2 — 7,1; 3 — 2,6·10<sup>4</sup> (a); 1 — 6,1; 2 — 4,5 и 3 — 3,0·10<sup>4</sup> (б)

Расчет величины механического сегмента производили с учетом зависимости интервала высокоэластичности от молекулярной массы по формуле [6]

$$\lg M_c = \lg M \frac{B(T_t - T_c)}{C + (T_t - T_c)}, \quad (2)$$

где  $M_c$  — молекулярная масса сегмента;  $M$  — молекулярная масса полимера,  $B$ , и  $C$  — постоянные, рассчитанные по зависимости  $T_t - T_c$  для ряда фракций АЦ, содержащих 54 и 60% AcOH.

Ошибка при определении  $M_c$  не превышала 30%.

Ранее была получена величина  $M_c$  для АЦ, не содержащих растворителей [7]. Для образцов с содержанием связанный уксусной кислоты 54%  $M_c = 2 \cdot 10^4$ , а содержащих 60% AcOH —  $1 \cdot 10^4$ .

Как видно из табл. 1, с увеличением степени замещения уменьшается величина кинетических единиц, возникновение подвижности которых определяет переход полимера в высокоэластическое состояние. Сегмент содержит от 40 до 110 звеньев для АЦ с 54% AcOH и 20–30 звеньев для полимера с более высокой степенью замещения.

Таким образом, растворимость оказывает лишь незначительное влияние на величину механического сегмента АЦ. Введение пластификатора в полимер повышает подвижность структурных элементов в системе, что приводит к снижению значения температур стеклования и текучести при сохранении постоянной разности  $T_t - T_c$ . Поэтому, как показано в табл. 1, ширина интервала высокоэластичности для АЦ с 54% AcOH остается

Таблица 1  
Характеристика образцов и величина механического сегмента АЦ в ДМФТ

| $\bar{M}_n \cdot 10^4$ | Связанная AcOH, % | $M_c \cdot 10^{-3}$ |
|------------------------|-------------------|---------------------|
| 8,3                    | 54,9              | 4,1                 |
| 7,1                    | 54,9              | 3,4                 |
| 2,6                    | 53,6              | 1,1                 |
| 6,1                    | 60,1              | 0,8                 |
| 4,5                    | 60,6              | 0,8                 |
| 3,0                    | 60,1              | 0,5                 |

постоянной, а для ацетата целлюлозы с 60% AcOH увеличивается по сравнению с сухим полимером. Следовательно, диметилфталат почти не влияет на величину молекулярной массы кинетической единицы.

Метод вынужденных резонансных колебаний применяли для исследования структуры и свойств студней АЦ в ДМФт при температурах ниже  $T_c$ .

Из данных измерения тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  и динамического модуля упругости  $E'$  для 40 и 50%-ных студней АЦ с

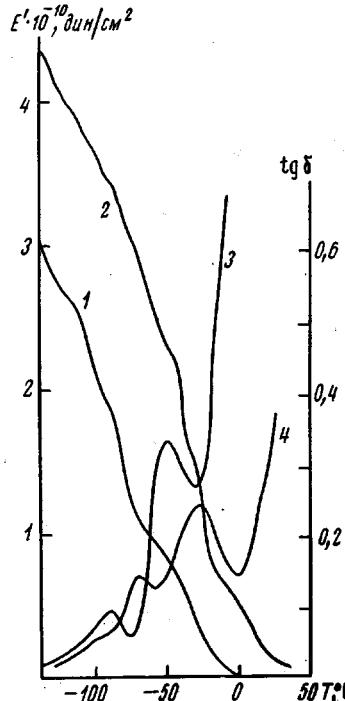


Рис. 2. Температурная зависимость  $E'$  (1, 2) и  $\tan \delta$  (3, 4) 40 (1, 3) и 50%-ных (2, 4) студней АЦ (54% AcOH) в ДМФт

54% AcOH в ДМФт следует, что на температурной зависимости проявляются три максимума (рис. 2). В этих же областях температур имеет место редкое изменение  $E'$ . Основной переход, соответствующий процессу  $\alpha$ -релаксации, для 40%-ного студня происходит в области температур 0–5°, а для 50%-ного студня диацетата целлюлозы – в области температур 30–40°. Для установления природы этих процессов (отнесения их к локальному или сегментальному типу) рассчитывали условную величину энергии активации по формулам [8]

$$U_c = bT_c; U_{\text{вт}} = U_c T_{\text{вт}} / T_c, \quad (3)$$

где  $U_c$  и  $U_{\text{вт}}$  – условная энергия активации основного перехода и вторичных областей релаксации соответственно,  $T_{\text{вт}}$  – температура вторичного перехода ( $\beta$ -,  $\gamma$ -процессов),  $b$  – постоянная, равная 64 кДж/моль·град для процесса стеклования.

Кроме того, были проведены расчеты условной энергии активации по формуле, учитывающей ее зависимость от частоты воздействия и температуры

$$U_{\text{макс}} = \frac{R \lg \nu_0 - \lg \nu_{\text{макс}}}{\lg e} T_{\text{макс}}, \quad (4)$$

где  $\lg \nu = 12$  для сегментальных процессов и  $\lg \nu_0 = 13$  для процессов локального типа,  $\nu_{\text{макс}}$  – частота и  $T_{\text{макс}}$  – температура в точке максимума  $\tan \delta = f(T)$ .

Как видно из табл. 2, значения условной энергии активации  $\alpha$ -перехода больше 54 кДж/моль, что подтверждает предположение о сегментальном типе перехода.

Величину кинетической единицы рассчитывали [10] при температурах максимума на кривой  $\lg \delta = f(T)$  по формуле

$$M_c = \frac{3RT_0}{E'}, \quad (5)$$

где  $M_c$  – молекулярная масса участка полимерной цепи, заключенного между двумя соседними зацеплениями,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

При  $-30$  и  $-50^\circ$  проявляются максимумы тангенса угла механических потерь, соответствующие процессу  $\beta$ -релаксации. В случае ацетата целлюлозы меньшей степени замещения влияние диметилфталата на  $\beta$ -процесс сводится к смещению области релаксации в сторону низких температур и снижению динамического модуля при увеличении концентрации ДМФт [11]. Почти равное значение условной энергии активации и для межузлового участка свидетельствует о том, что переходы при  $-50$  и  $-30^\circ$  вызыва-

ются движением одних и тех же кинетических единиц. По-видимому,  $\beta$ -переход обусловлен возникновением движения элементов структуры внутри ячеек пространственной сетки студня [5]. Низкотемпературный максимум связан с появлением подвижности эфирных групп в полимере. [12]: полученные значения условной энергии активации подтверждают предположение о локальной природе этого процесса.

Релаксационные процессы, происходящие при 0 и 30° для 40 и 50%-ных студней АЦ – ДМФт, имеют одинаковую природу; величина межузлового

Таблица 2

**Зависимость температуры перехода и условной энергии активации от концентрации и степени замещения АЦ в ДМФт**

| Студень<br>АЦ(54%)<br>—ДМФт, % | T, °C | Условная энергия<br>активации<br>(кДж/моль)<br>по формулам |      | Студень<br>АЦ(60%)<br>—ДМФт, % | T, °C | Условная энергия<br>активации,<br>(кДж/моль)<br>по формулам |      |
|--------------------------------|-------|--|------|--------------------------------|-------|---|------|
|                                |       | (3)  | (4)  |                                |       | (3)   | (4)  |
| 40                             | 0     | 73,1   | 69,2 | 20                             | 50    | 86,1  | 74,7 |
|                                | -50   | 62,6   | 49,1 |                                | 10    | 75,6  | 68,0 |
|                                | -90   | 49,1   | 42,4 |                                | -40   | 62,6  | 49,5 |
|                                | --    | --   | --   |                                | -65   | 55,4  | 44,1 |
|                                | --    | --   | --   |                                | -105  | 45,3  | 38,6 |
| 50                             | 30    | 81,0   | 65,9 | 30                             | 60    | 89,0  | 74,7 |
|                                | -30   | 65,1   | 53,7 |                                | 5     | 72,6  | 68,0 |
|                                | -70   | 54,1   | 45,7 |                                | -45   | 60,9  | 51,5 |
|                                | --    | --   | --   |                                | -65   | 55,6  | 47,3 |
|                                | --    | --   | --   |                                | -90   | 49,2  | 44,1 |

участка для обеих концентраций составляет  $3,5$  и  $1,4 \cdot 10^3$ , что хорошо согласуется с данными табл. 1.

На рис. 3 приведены температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  и  $E'$  для студней АЦ с содержанием связанный уксусной кислоты 60%. По аналогии с полимером в твердом состоянии в этих студнях следует ожидать наличия большей упорядоченности структуры, что подтверждается экспериментально. Фон внутреннего трения студней АЦ, большей степени замещения в ДМФт, ниже и возрастает с увеличением температуры медленнее. Повышение концентрации полимера в студне приводит к уменьшению подвижности кинетических единиц, поэтому аналогичные релаксационные процессы в 30%-ном студне АЦ – ДМФт (60% AcOH) протекают при более высоких температурах.

Механизмы этих процессов могут быть описаны следующим образом. При  $-105$  и  $-80^\circ\text{C}$  происходит размораживание эфирных групп в полимере и растворителе. Для большей концентрации наблюдается два процесса в области  $-65$  и  $-40^\circ$ , фиксируемых по положению максимума тангенса угла механических потерь. Уменьшение концентрации растворителя приводит к постепенному вырождению процесса, проявляющегося при  $-40^\circ$ , и сдвигу его в область высоких температур. Для того чтобы делать какие-либо заключения о природе и молекулярном механизме этого релаксационного процесса, необходимо дополнительное исследование. Величины условной энергии активации и сегмента  $M_c$  позволяют лишь предположить, что в этой области происходит возникновение подвижности молекул растворителя внутри пространственной сетки.

Величина  $M_c$ , рассчитанная при  $-65^\circ$ , равна 200 усл. ед., а молекулярная масса ДМФт – 194. Очень резкое падение динамического модуля в этой области температур также свидетельствует о появлении подвижности молекул диметилфталата.

Слабо проявляющиеся максимумы при 5 и 12° связаны с движением пиранозных колец [11]. Этот релаксационный процесс проявляется при более высокой температуре, чем в АЦ с меньшей степенью замещения.

$\alpha$ -Переход также имеет место при 50 и 60°. С увеличением концентрации полимера проявление этого процесса затрудняется, что приводит к повышению температуры максимума и величины условной энергии активации. Температура, при которой начинается движение сегментов пространственной сетки, может приниматься за температуру механического стеклования. Ее значение хорошо согласуется с данными, полученными

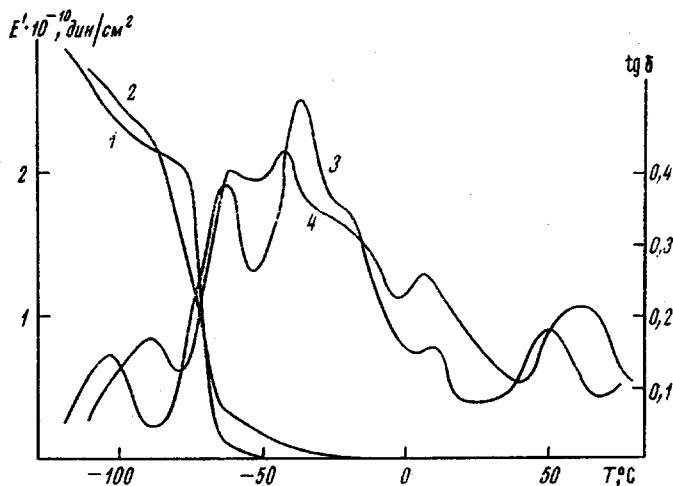


Рис. 3. Температурная зависимость  $E'$  (1, 2) и  $\operatorname{tg} \delta$  (3, 4) 20 (1, 3) и 30%-ных (2, 4) студней АЦ (60% AcOH) в ДМФт

термомеханическим методом, однако этот процесс проявляется при более низких температурах, так как частота воздействия механического поля в случае динамических испытаний выше.

Величина сегмента  $M_c$ , рассчитанная при 50 и 60° для студня АЦ большей степени замещения в ДМФт, равна  $2,6 \cdot 10^3$  для 30 и  $2,7 \cdot 10^3$  для 20%-ного студня. Равное значение кинетических единиц, подвижность которых вызывает появление максимума на кривой  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ , свидетельствует о едином механизме переходов, имеющих место при этих температурах в системе АЦ (60% AcOH) – ДМФт.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского  
Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
25 VII 1977

#### Литература

1. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.
2. A. Rosental, B. White, Industr. and Engng Chem., 23, 530, 1949.
3. Н. В. Вострилова, Т. Ф. Короткова, Х. У. Усманов, Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, ФАН УзбССР, 1967, вып. 3, стр. 47.
4. С. Мурат, Сэнни Гоккайси, 13, 16, 1957.
5. Н. И. Галкина, Ю. В. Зеленев, В. М. Аверьянова, Высокомолек. соед., Б14, 15, 1972.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 62, 239, 1948.
7. Н. И. Панина, В. М. Аверьянова, Г. Н. Тимофеева, Т. П. Панейкина, Сб. Процессы студнеобразования в растворах полимеров, Саратов, 1976.
8. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Сб. Релаксационные явления в твердых телах, «Металлургия», 1968, стр. 685.
9. J. K. Diwik, W. F. Bartoc, NS Steck, SPE Trans, 4, 98, 1964.
10. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
11. В. И. Глазков, Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Сб. Релаксационные явления в твердых телах, «Металлургия», 1968, стр. 682.

**MECHANICAL PROPERTIES OF CELLULOSE ACETATE GELS  
OF DIFFERENT DEGREE OF SUBSTITUTION IN DIMETHYLPHTHALATE**

*Pantina N. I., Panetjikina T. P., Averianova V. M., Zelenov Yu. V.*

**Summary**

The relationship between the temperatures of transition into high-elastic and viscous-flow state and the degree of substitution and the molecular mass of cellulose acetate has been obtained by means of thermomechanical and dynamic-mechanical methods. The molecular mass of polymer mechanical segment has been calculated using the temperature range of high-elastic state. According to the values calculated of relative activation energy and the value of intercross-links fragments the relaxation transitions in the cellulose acetate gels in dimethylphthalate have been referred to the segmental and local types. The increase of degree of substitution and polymer concentration leads to the increase of transition temperatures, as well as to the increase of dynamic modulus value and relative activation energy of relaxation processes of the systems investigated.