

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.458.82

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ ПРЕПАРАТОВ НАТРИЕВОЙ СОЛИ  
КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
СТУДНЕОБРАЗНЫХ НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Доронина И. К., Аверьянова В. М.

Применение натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) для тех или иных целей определяется особенностями ее макромолекул, причем имеют значение не только их средние степени полимеризации и карбоксиметилирования, но и молекулярно-массовое распределение, расположение замещенных групп в макромолекулярной цепи, природа и количество содержащихся в ней многовалентных ионов металлов. Эти особенности определяют характер и степень взаимодействия макромолекул NaКМЦ, ее растворимость, структуру и реологические свойства растворов [1].

Водные растворы NaКМЦ «псевдопластичны». Их кажущаяся вязкость уменьшается при увеличении скорости сдвига, что является следствием деформации сольватированных макромолекулярных цепей. Часто растворы NaКМЦ тиксотропны, т. е. их реограммы характеризуются наличием петли гистерезиса между кривыми нагрузки и разгрузки. Тиксотропные растворы NaКМЦ иногда при стоянии образуют студни, которые обладают пределом упругости  $P_k$ , а при нагрузках выше  $P_k$  или при перемешивании становятся текучими [2].

NaКМЦ относится к классу полиэлектролитов, что усложняет свойства ее водных растворов, так как на обычные межмолекулярные взаимодействия налагаются еще и взаимодействия, связанные с наличием в макромолекуле ионогенных групп. Определение истинного значения предельного числа вязкости, соответствующего объемности незаряженной цепной молекулы полиэлектролита, проводится в водном растворе внешнего низкомолекулярного электролита определенной концентрации. Для NaКМЦ такими растворителями являются 2%-ный раствор NaCl, кадоксен или 4–6%-ные растворы NaOH [3–6].

При введении в водный раствор NaКМЦ высокодисперсного наполнителя, например карбонильного никеля, NaКМЦ адсорбируется на порошке никеля. Изотерма адсорбции имеет сложный вид, что объясняется разной конформацией макромолекул NaКМЦ в растворе, связанной с ее полиэлектролитной природой, а также агрегацией макромолекул при увеличении концентрации полимера [7].

Задача данного исследования — изучение полиэлектролитных свойств высокомолекулярных препаратов NaКМЦ, а также реологических свойств наполненных карбонильным никелем композиций, в которых NaКМЦ используется в качестве связующего.

Для исследования использовали очищенные образцы NaКМЦ. Степень полимеризации  $P$  образцов варьировали от 500 до 1000, степень замещения  $\gamma$  — от 60 до 90. Характеристика образцов представлена в табл. 1.

Высокомолекулярные препараты были выбраны в связи с тем, что в промышленности остро стоит проблема уменьшения количества вводимого связующего, а это можно осуществить путем применения образцов NaКМЦ с высокой степенью полимеризации (порядка 1 000).

Известно [8], что для растворов полиэлектролитов характерно резкое возрастание числа вязкости  $\eta_{уд}/c$  при разбавлении и приближение его к большим величинам при экстраполяции концентрационной кривой числа вязкости к нулевой концентрации. На рис. 1 представлена для примера концентрационная зависимость числа вязкости первого и третьего образцов NaКМЦ.

Из этих данных следует, что для образца 1 со степенью полимеризации 500 минимум числа вязкости, после которого начинается подъем кривой концентрационной зависимости приведенной удельной вязкости, лежит в области концентраций 0,1 г/дцл, а для более высокомолекулярного образца 3 (как и для остальных высокомолекулярных образцов) минимум об-

Таблица 1

Характеристика образцов NaКМЦ

Образец, №	P	$\gamma$	$[\eta]$ в 6%-ном растворе NaOH, дцл/г	A *	B *
1	500	85,0	3,36	67	4,28
2	725	78,9	4,67	145	4,58
3	775	87,5	5,14	135	1,55
4	930	78,9	5,95	152	0,88
5	945	70,6	—	—	—
6	945	80,7	6,25	154	0,89
7	1030	91,0	—	—	—
8	1040	60,0	—	—	—
9	1100	85,0	—	—	—

\* A и B — константы уравнения Фуосса для водных растворов NaКМЦ.

наруживается при концентрации порядка 0,01 г/дцл, т. е. на порядок меньше.

Построение концентрационной зависимости числа вязкости для левой восходящей ветви в обратных координатах в виде зависимости  $c/\eta_{уд} = f(\sqrt{c})$  позволяет определить константы A и B уравнения Фуосса

$$\eta_{уд}/c = \frac{A}{1+B\sqrt{c}}. \text{ Константа } A \text{ этого уравнения соответствует объемности}$$

молекулы полиэлектролита при бесконечном разведении, т. е. является мерой эффективного объема максимально ионизированной макромолекулы полимера. Константа B является мерой электростатического взаимодействия между полиионами и противоионами. Значения этих констант для образцов 1—4 и 6 приведены в табл. 1, причем величина A закономерно увеличивается с повышением степени полимеризации, а величина B уменьшается. Это свидетельствует о том, что при практически одинаковом числе способных к диссоциации групп ( $\gamma=80-85$ ), степень диссоциации тем выше, чем меньше длина макромолекулярной цепи. Этим фактом можно объяснить и проявление электровязкого эффекта при более высокой концентрации для образца с меньшей степенью полимеризации по сравнению с более высокомолекулярными образцами.

Известно, что способность полимерной цепи сворачиваться в клубок зависит от ее жесткости, а мерой жесткости (гибкости) является величина сегмента Куна. Она была оценена для NaКМЦ в условиях полного подавления электровязкого эффекта при помощи теории гидродинамических свойств червеобразных цепей Хирста [9]. В области больших значений молекулярной массы эта теория приводит к выражению

$$\frac{M}{[\eta]} = \frac{0,926}{\Phi A} \left( \frac{M_0}{L} \right)^2 \left( \ln \frac{A}{d} - 1,431 \right) + \frac{1}{\Phi A^{3/2}} \left( \frac{M}{L} \right)^{3/2} M^{1/2},$$

где  $\Phi$  — константа Флори, равная  $2,2 \cdot 10^{21}$ ;  $A$  — сегмент Куна, в  $\text{Å}$ ;  $M$  — молекулярная масса;  $L$  — контурная длина макромолекулы;  $d$  — толщина макромолекулы;  $M_0$  — молекулярная масса звена;  $[\eta]$  — предельное число вязкости, в  $\text{дцл/г}$ .

Строя зависимость  $M/[\eta]=f(M^{0,5})$ , получают прямую, из тангенса угла наклона которой оценивается величина сегмента Куна. Этот график для образцов 1 — 4 и 6 NaКМЦ в 6%-ном водном растворе NaOH при  $20^\circ$  представлен на рис. 2. Вычисленная на основании этой зависимости величина сегмента Куна составила 570  $\text{Å}$ . Такое высокое значение сегмента Куна для NaКМЦ по сравнению с другими производными целлюлозы (100  $\text{Å}$

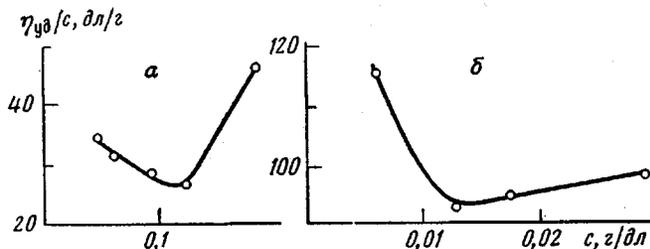


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной удельной вязкости образцов NaКМЦ: 1 (а) и 3 (б)

для диацетата целлюлозы в ацетоне [10] и 234  $\text{Å}$  для тринитроцеллюлозы в этилацетате [11]) объясняется, по-видимому, высокой гидратацией макромолекул NaКМЦ. Такого же порядка величина сегмента Куна, рассчитанная с помощью теории Хирста, была получена для NaКМЦ в 0,2  $M$  растворе NaCl, а именно 600  $\text{Å}$  [4].

Наполненные композиции, в которых в качестве связующей основы использовали водно-глицериновые растворы NaКМЦ, готовили по следующей рецептуре: к 100 мл 0,8%-ного водного раствора NaКМЦ добавлялось 3,7 мл глицерина, а затем при тщательном размешивании вносилось 130 г карбонильного никеля.

Динамическая вязкость водно-глицериновых растворов NaКМЦ при разных напряжениях сдвига определялась на реовискометре Гепплера.

Таблица 2

Упругопластические характеристики студневых композиций на основе водно-глицериновых растворов NaКМЦ, наполненных карбонильным никелем

Образец, №	$P_K \cdot 10^{-2}$ , н/м <sup>2</sup>		$\eta \cdot 10^{-2}$ , Па·с		$E \cdot 10^{-4}$ , н/м <sup>2</sup>	
	Время созревания, час					
	3	24	3	24	3	24
1	1,0	1,5	0,58	1,40	1,1	2,9
5	30,0	70,0	1,60	8,40	5,0	10,0
6	2,0	8,0	0,33	1,00	2,8	4,0
7	1,7	3,8	0,16	0,60	1,8	2,2
8	2,0	5,6	0,06	0,50	1,4	2,0
9	1,8	8,0	0,19	0,70	2,1	3,2

Данные для образцов 5 — 9, имеющих степень полимеризации порядка 1000 и отличающихся по степени замещения ( $\gamma=60-90$ ), представлена на рис. 3. Из приведенных на рис. 3 данных видно, что самое высокое значение вязкости связующей основы при малых напряжениях сдвига дает пятый образец NaКМЦ со степенью замещения  $\gamma=70$ ; образец 8 с  $\gamma=60$  имеет вязкость в 5 раз меньше. Однако в области больших нагрузок вяз-

Рис. 2. Зависимость  $M/[\eta]=f(M^{0.5})$  для щелочных растворов NaКМЦ при 20°

Рис. 3. Зависимость динамической вязкости водно-глицериновых растворов NaКМЦ от напряжения сдвига

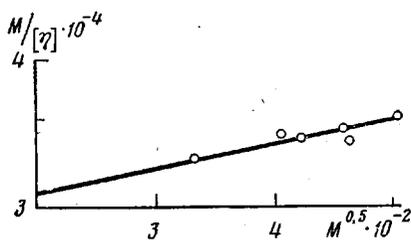


Рис. 2

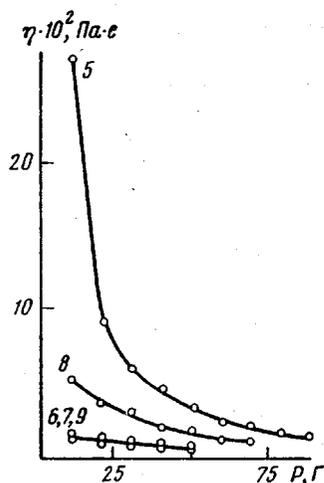


Рис. 3

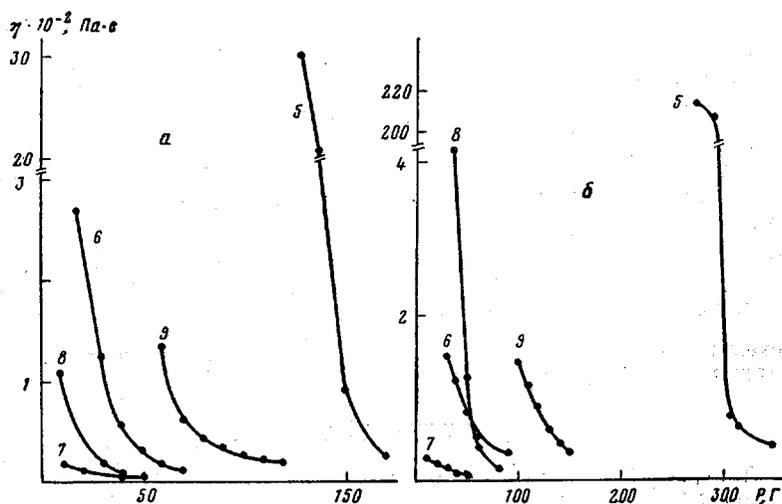


Рис. 4. Влияние напряжения сдвига на динамическую вязкость наполненных карбонильным никелем композиций на основе водно-глицериновых растворов NaКМЦ через 3 (а) и 24 (б) час покоя. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

кость водно-глицериновых растворов этих образцов одинакова. Образцы 6, 7 и 9 с  $\gamma=80-90$  дают низкие и малоизменяющиеся значения вязкости связующей основы во всем диапазоне прилагаемых нагрузок.

Наполненные композиции также были исследованы при помощи реовискометра. Их помещали в кювету реовискометра сразу после приготовления и через 3 и 24 час покоя определяли зависимость вязкости от приложенного напряжения сдвига. Из приведенных на рис. 4 данных видно, что наибольшее значение вязкости имеет композиция, для приготовления которой в качестве связующего использовали образец NaКМЦ с  $\gamma=70$ . Меньшая и большая степень замещения образцов NaКМЦ приводила к получению менее, но достаточно все же вязких композиций (за исключением образца NaКМЦ с  $\gamma=90$ , дающего низковязкую наполненную композицию). Следует отметить, что при соответствующих нагрузках, определенных для каждой наполненной композиции, вязкость достигает одинакового минимального значения для всех наполненных композиций.

Наполненные композиции при стоянии образуют студни. Отдельными опытами было установлено, что формирование студневой структуры идет в течение 2 час с момента их приготовления, затем в течение последующих 2 час упругопластические характеристики не меняются, однако дальнейшее хранение студней в течение суток приводит к упрочнению структуры. Реологические характеристики наполненных студневых композиций были определены по методу Вейлера — Ребиндера [12], поскольку этот метод позволяет определить целый ряд инвариантных упругопластических характеристик. Эти характеристики, определенные через 3 и 24 час формирования студневой структуры, представлены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных также следует, что наиболее прочной структурой обладает наполненная студневая композиция на основе образца NaКМЦ с  $\gamma=70$ . Другие образцы NaКМЦ образуют студневые композиции, прочность которых на порядок ниже. Это можно объяснить, по-видимому, тем, что макромолекулы NaКМЦ с  $\gamma=70$  обладают наиболее симметричной структурой, позволяющей им сблизиться и образовать весьма структурированный раствор [13].

Обращает на себя внимание тот факт, что релаксационная вязкость, определенная по методу Ребиндера в условиях тиксотропного восстановления разрушаемой течением студневой структуры, на три порядка выше вязкости, полученной при помощи реовискометра. Это естественно, так как реовискометр фиксирует значения вязкости при определенных напряжениях сдвига в той или иной мере разрушенной студневой структуры.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что большее влияние на реологические свойства наполненных карбонильным никелем студневых композиций на основе водно-глицериновых растворов NaКМЦ оказывает степень замещения препаратов. Наиболее приемлемым для применения из высокомолекулярных образцов NaКМЦ (степень полимеризации порядка 1000) следует считать препараты со степенью замещения 70 или 85 в зависимости от того, какие реологические характеристики наполненной композиции желательны в производстве.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
15 X 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. К. Косырева, С. А. Гликман, Высокомолек. соед., 3, 1584, 1961.
2. E. H. de Butts, J. A. Hudy, J. H. Elliot, Ind. Engng Chem., 49, 94, 1957.
3. D. Pals, J. Hermans, Recueil Trav. chim., 71, 433, 1952.
4. W. Brown, D. Henley, G. Ohman, Makromol. Chem., 62, 164, 1963.
5. W. Brown, D. Henley, Makromolec. Chem., 79, 68, 1964.
6. W. S. Schneider, P. Doty, J. Phys. Chem., 58, 762, 1954.
7. А. Н. Ефремова, О. А. Карашова, Н. С. Разумихина, Коллоидн. ж., 36, 553, 1974.
8. R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
9. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1964.
10. В. П. Лозгачева, Е. Д. Похваленский, В сб. Процессы студнеобразования в полимерных системах, Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1976, стр. 58.
11. M. L. Hunt, S. Newman, H. A. Scheraga, P. J. Flory, J. Phys. Chem., 60, 1278, 1956.
12. С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 49, 354, 1945.
13. А. Хоровиц, Д. Павлович, Гласник хемиског друштва, 18, 185, 1953.