

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

№ 5

1981

УДК 541.64:547 (292+458.82)

СТРУКТУРА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В МЕТИЛЕНХЛОРИДЕ И УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

*Рыскина И. И., Вакуленко Н. А., Хомутов Л. И.*

Изучено реологическое поведение концентрированных растворов триацетата целлюлозы в уксусной кислоте и метиленхлориде в широком температурном и концентрационном интервалах. Структура раствора по мере роста концентрации описывается двумя моделями флюктуационной сетки: перекрывающихся клубков и «зацеплений». Показано, что условия возникновения и свойства флюктуаций определяются термодинамической гибкостью цепи, объемом клубка, качеством растворителя, которые для ацетатов целлюлозы имеют специфические особенности при изменении температуры и концентрации.

В теории концентрированных растворов малоизученным является вопрос о влиянии природы растворителя на структуру раствора. В ряде работ устанавливается связь между термодинамическими характеристиками, а также полярностью растворителя и реологическим поведением растворов [1–3]. Известно, что на качество растворителя оказывает влияние температура и концентрация полимера, это отражается на конформации макромолекул и на степени их агрегирования. Особое внимание в этом плане заслуживают растворы жесткоцепных полимеров, для которых проявляется специфика вязкостных свойств [4]. К таким системам относятся также растворы ацетатов целлюлозы, особенности молекулярных характеристик которых выделяют их из ряда других жесткоцепных полимеров [5].

В данной работе на основании исследований [6–8] термодинамической гибкости цепи и качества растворителя в разбавленных растворах полярного полимера триацетата целлюлозы (ТАЦ) в двух различных полярных растворителях — в метиленхлориде и в уксусной кислоте — рассматриваются реологические свойства концентрированных растворов при изменении температуры и концентрации полимера. Структура высококонцентрированных растворов моделируется в виде сетки с временными (флюктуационными) узлами или «зацеплениями». В области меньших концентраций она представляется перекрывающимися и, наконец, изолированными макромолекулярными клубками. Теория [9] предсказывает уменьшение движущей силы набухания цепи по мере роста концентрации, что означает сжатие клубка. Это приводит к уменьшению интенсивности межмолекулярного взаимодействия и к уменьшению скорости роста вязкости с увеличением концентрации.

Как показали проведенные ранее исследования [6], система ТАЦ — метиленхлорид является системой с нижней критической температурой смешения, для которой  $\theta_2$ -точка располагается при  $27^\circ$  и близка к температуре кипения растворителя ( $40^\circ$ ). При малом содержании ТАЦ в растворе метиленхлорид является термодинамически плохим растворителем, но в области концентраций, ограниченной предельно разбавленными и умеренно концентрированными растворами, взаимодействие полимер — растворитель улучшается; дальнейшее увеличение концентрации приводит

к уменьшению этого взаимодействия [10]. Для системы ТАЦ – уксусная кислота наблюдается хорошая совместимость компонентов в изученном температурном интервале, ограниченном температурами кристаллизации ( $16^\circ$ ) и кипения растворителя ( $118^\circ$ ), следовательно, уксусная кислота является хорошим растворителем для ТАЦ [7]. В этой системе при  $53^\circ$  обнаружен фазовый переход, который сопровождается изменением характера температурной зависимости термодинамических и гидродинамических параметров макромолекулы [8].

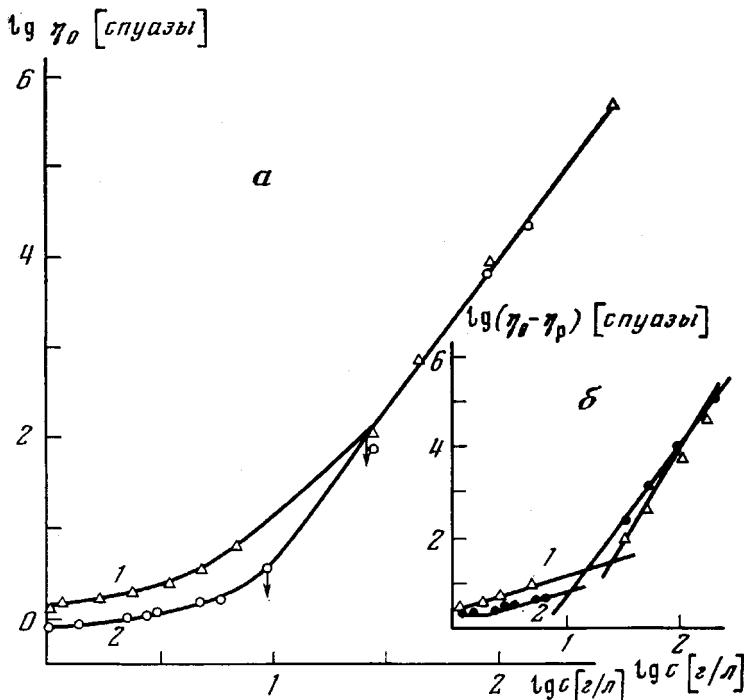


Рис. 1. Концентрационная зависимость логарифма начальной вязкости (a) и логарифма разности вязкостей  $\lg(\eta_0 - \eta_p)$  ( $\eta_p$  – вязкость растворителя) (b) для систем ТАЦ – уксусная кислота (1) и ТАЦ – метиленхлорид (2) при  $25^\circ$

В работе использовали промышленный образец ТАЦ с  $M_v=10^4$  и с ацетильным числом 61,5%, а также фракции с  $M_v=(1-20)\cdot10^4$  и с ацетильным числом 60,0–62,0%. Фракции были получены методом дробного осаждения [11]. Концентрацию растворов изменяли в пределах от 1 до 200 г/л. Она ограничивалась возможностью получения гомогенных изофазных растворов.

Изучали реологические свойства с помощью вискозиметров Хеппнера, автоматического капиллярного вискозиметра АКВ-2 и капиллярного вискозиметра типа Уббелоде. При получении кривых течения предварительно оценивали ламинарность и устойчивость потока [12].

На рис. 1, a изображена концентрационная зависимость начальной вязкости  $\eta_0(c)$  для ТАЦ в метиленхлориде и в уксусной кислоте. Она имеет монотонно возрастающий характер. Взаимное расположение кривых определяется вкладом вязкости растворителя [2] и параметра набухания макромолекулярного клубка [13]. Более высокие значения вязкости уксусной кислоты и параметра набухания ТАЦ в ней по сравнению с метиленхлоридом ( $\eta^{25^\circ}=1,1$  и  $0,4$  spuaz,  $\alpha=1,3$  и  $1,0$  [8] для уксусной кислоты и метиленхлорида соответственно) являются причиной того, что кривая для ТАЦ – уксусная кислота располагается выше кривой ТАЦ – метиленхлорид. При больших концентрациях кривые сливаются, это происходит при наличии непрерывной флюктуационной сетки в обеих системах. Критическую концентрацию образования флюктуационной сетки зацеплений  $c_c$

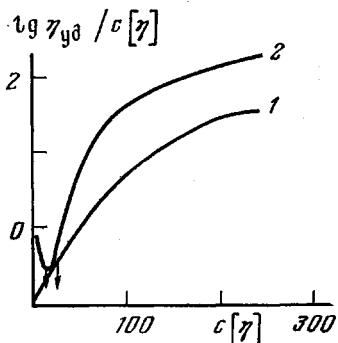


Рис. 2

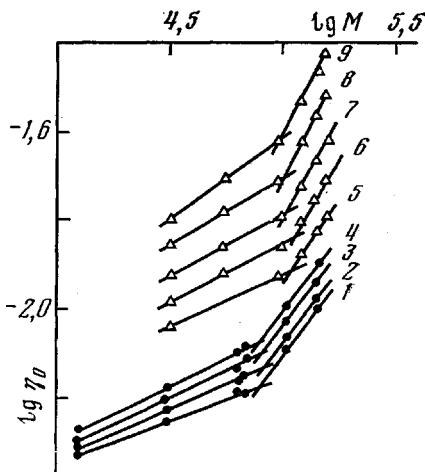


Рис. 3

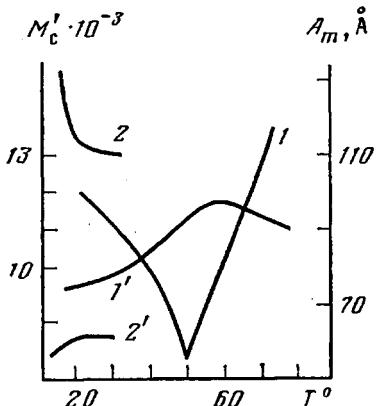


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от произведения  $c[\eta]$  для ТАЦ - уксусная кислота (1) и ТАЦ - метиленхлорид (2) при 25°. Стрелками обозначены положения  $c_c$ .

Рис. 3. Зависимость  $\lg \eta_0$  от логарифма молекулярной массы полимера при различных температурах для ТАЦ - метиленхлорид (точки) и ТАЦ - уксусная кислота (треугольники):

1 - 30, 2 - 25, 3 - 20, 4 - 15, 5 - 80, 6 - 50, 7 - 40, 8 - 30 и 9 - 20°;  $c = 4 \text{ г/л}$

Рис. 4. Температурная зависимость  $M_c'$  (1, 2) и сегмента Куна  $A_m$  [8] (1', 2') для ТАЦ - уксусная кислота (1, 1') и ТАЦ - метиленхлорид (2, 2')

определяли с помощью зависимости  $(\eta_0 - \eta_\infty) = f(c)$  (рис. 1, б), она оказалась равной 10 для ТАЦ - метиленхлорид и 30 г/л для ТАЦ - уксусная кислота. В области концентраций, меньших  $c_c$ , обнаруживаются области с различной скоростью роста вязкости. Объяснение этому явлению можно получить при рассмотрении концентрационной зависимости вязкости, исходя из гидродинамического объема клубка [14]. На рис. 2 представлена зависимость приведенной вязкости  $\eta_{\text{уд}}/c[\eta]$ , которая определяет загущающее действие полимера, отнесенное к объемному заполнению раствора макромолекулярными цепями. Уменьшение вязкости на начальном участке кривой 2, означающее сжатие клубка для ТАЦ - метиленхлорид при малых концентрациях с увеличением концентрации простирается вплоть до  $c_c$ , т. е. до момента образования в системе непрерывной флюктуационной сетки. Эта аномалия вязкости наблюдается только в случае плохого растворителя, которым является метиленхлорид. Кроме того, рассматриваемая зависимость дает представление об изменении качества растворителя в растворах по мере роста концентрации полимера. Тангенс угла наклона этой зависимости представляет собой константу  $K_M$  в уравнении Мартина

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = [\eta] \exp(K_M [\eta] c),$$

которая характеризует взаимодействие полимера с растворителем в кон-

Реологические и статистические характеристики систем ТАЦ — метиленхлорид и ТАЦ — уксусная кислота при 25°

Растворитель	$P$	$\alpha$	$\tau_m \cdot 10^{-4}$	$\tau_p \cdot 10^{-4}$	$\tau_e \cdot 10^{-4}$	$\eta_{пл}$	$\eta_m$	$s \cdot 10^{-4}$ , Н/м <sup>2</sup>	$\bar{\tau} \cdot 10^{-4}$	$\tau_{1/2} \cdot 10^{-4}$	$\tau_l \cdot 10^{-4}$	$\tau'_p \cdot 10^{-4}$	$f$
			Н/м <sup>2</sup>	Н/м <sup>2</sup>	Н/м <sup>2</sup>			Н/м <sup>2</sup>	Н/м <sup>2</sup>	Н/м <sup>2</sup>	Н/м <sup>2</sup>	Н/м <sup>2</sup>	
Метиленхлорид	2,2	$1,7 \cdot 10^{-10}$	1,3	0,89	0,44	0,8	1,1	106	6,7	6,4	5,7	0,56	2,0
Уксусная кислота	3,2	$1,1 \cdot 10^{-15}$	0,75	0,61	0,37	0,4	0,9	53	5,0	4,9	4,9	0,31	1,6

Примечание.  $\alpha$  — константа скорости разрушения структурных связей;  $P$  — порядок этого процесса;  $\tau_m$  — граничное напряжение предельно разрушенной структуры;  $\tau_p$  — напряжение сдвига в точке перегиба реологической кривой;  $\tau_e$  — бингамовский предел текучести;  $\eta_{пл}$  — вязкость пластичная;  $\eta_m$  — эффективная вязкость предельно разрушенной структуры;  $s$  — полная удельная мощность, расходуемая на течение;  $\bar{\tau}$  — математическое ожидание;  $\tau_{1/2}$  — медиана распределения;  $\tau_l$  — мода распределения;  $f$  — показатель неоднородности;  $\tau'_p$  — напряжение сдвига точки перегиба кривой интенсивности течения системы.

центрированном растворе. Уменьшение абсолютного значения приведенной вязкости соответствует улучшению качества растворителя в системе ТАЦ — метиленхлорид при возрастании концентрации до  $c_c$  [6]; при концентрациях больших  $c_c$  оно ухудшается, при этом степень ухудшения уменьшается по мере роста концентрации. В системе ТАЦ — уксусная кислота во всем изученном концентрационном интервале взаимодействие полимер — растворитель ухудшается с увеличением концентрации, причем в большей степени при малых концентрациях (до  $c_c$ ).

О структуре растворов при концентрациях меньших  $c_c$  можно судить по характеру зависимости  $\eta_0$  от молекулярной массы полимера, представленной на рис. 3. Начальная вязкость возрастает с увеличением молекулярной массы, но при некотором критическом значении последней степень возрастания резко изменяется: для обеих систем тангенс угла наклона зависимости увеличивается от 0,3—0,4 до 1,0, т. е. принимает значение, характерное для области перекрывающихся клубков. Положение точки перегиба на кривых, соответствующее значению критической молекулярной массы образования статистической сетки посредством перекрывания клубков  $M_c'$ , изменяется с температурой, как показано, на рис. 4. Наблюдается корреляция этой зависимости с температурной зависимостью равновесной гибкости цепи (сегмент Куна  $A_m$ ), приведенной в работе [8]. Для системы ТАЦ — уксусная кислота, макромолекулы которой обладают большей гибкостью, наблюдаются большие значения  $M_c'$ . Следовательно, гибкость цепи не способствует возникновению межмолекулярных контактов между статистически перекрывающимися клубками. Для случая более гибкой цепи наблюдается образование более редкой сетки. Число межмолекулярных контактов, находящихся в 1 мл раствора, рассчитанное по выражению  $v = cN_A/M_c'$ , предложенному в работе [15] ( $N_A$  — число Авогадро,  $c$  — концентрация), для ТАЦ — уксусная кислота равно  $18 \cdot 10^{15}$ , для ТАЦ — метиленхлорид —  $26 \cdot 10^{15}$ , т. е. при большей гибкости цепи число контактов меньше, чем при большей жесткости.

Различие в структуре растворов обеих систем при концентрациях больших  $c_c$  обнаруживается при рассмотрении кривых течения. В результате расчета по аналитическому методу обработки кривых течения [16] были получены статистические и реологические характеристики изучаемых структур, моделируемых в виде сетки «заплений» (таблица). Эти характеристики отражают кинетику процесса образования сетки «заплений» и ее механические свойства. Так, в системе ТАЦ — метиленхлорид порядок процесса агрегации макромолекул на единицу меньше, чем в ТАЦ — уксусная кислота. Скорость образования структурных связей для ТАЦ — метиленхлорид в  $10^5$  раз больше, что определяет большую проч-

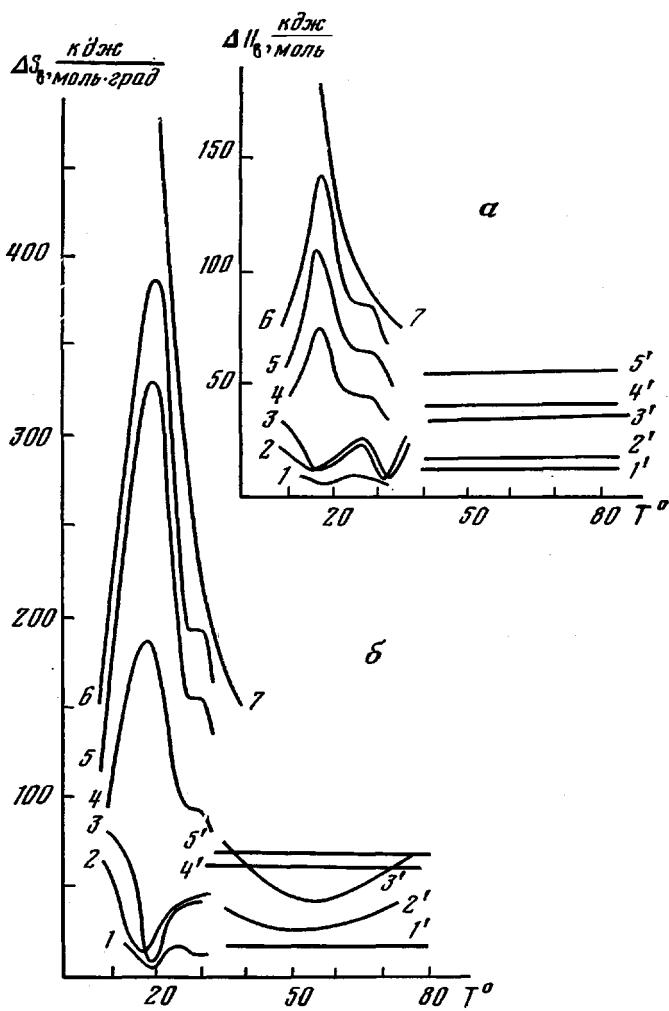


Рис. 5. Температурная зависимость параметров активации вязкого течения  $\Delta H_v$  (а) и  $\Delta S_v$  (б) растворителей и растворов различных концентраций для ТАЦ – метиленхлорид (1–7) и ТАЦ – уксусная кислота (1'–5'): 1 – метиленхлорид; 2 – 3,0; 3 – 10,0; 4 – 30,0; 5 – 50,0; 6 – 100,0; 7 – 150,0 г/л; 1' – уксусная кислота, 2' – 5,0; 3' – 30,0; 4' – 50,0; 5' – 200,0 г/л;

ность самой структуры, а отсюда и большее (в 2 раза) значение полной удельной мощности, расходуемой на поток,  $\sigma$ , а также большее значение граничного напряжения предельно-разрушенной структуры  $\tau_m$ , бингамовского предела текучести  $\tau_0$  и других характеристик.

Рассмотренные выше реологические свойства получены при постоянном значении либо концентрации, либо температуры. Обобщенное представление о влиянии этих двух переменных можно получить при рассмотрении параметров активации вязкого течения (рис. 5). Величина теплоты активации вязкого течения  $\Delta H_v$  является мерой прочности структуры, а энтропия активации  $\Delta S_v$  – мерой ее упорядоченности. Как видно из рис. 5, для систем ТАЦ – уксусная кислота и ТАЦ – метиленхлорид обнаруживается различный характер как зависимостей  $\Delta H=f(t)$ , так и  $\Delta S=f(t)$ . К тому же наблюдаются различия в ходе кривых для концентраций больших и меньших  $c_c$ . Как оказалось, в обеих системах при  $c > c_c$  энтропия и энталпия активации возрастают с увеличением концентрации, т. е. увеличивается упорядоченность структуры и энергия межмолекулярного взаимодействия. При  $c < c_c$  наблюдается различное влияние концентрации полимера

на характер температурной зависимости термодинамических параметров активации вязкого течения. Для ТАЦ — уксусная кислота  $\Delta S_v$  и  $\Delta H_v$  возрастают, для ТАЦ — метиленхлорид — уменьшаются с увеличением концентрации. Эта аномалия в системе ТАЦ — метиленхлорид связана с эффектом разбухания изолированных клубков по мере роста концентрации в разбавленных растворах с плохим растворителем. Также можно заметить, что изменение  $\Delta H_v$  и  $\Delta S_v$  с концентрацией коррелирует с влиянием последней на качество растворителя.

С ростом температуры  $\Delta S_v$  и  $\Delta H_v$ , которые имеют невысокие значения в системе ТАЦ — уксусная кислота, не изменяются при концентрациях больших  $c_c$ ; при концентрациях меньших  $c_c$  (кривые 2' и 3') величина  $\Delta S_v$  зависит от температуры: при  $50^\circ$  обнаружено наименьшее значение  $\Delta S_v$ . Это свидетельствует о наименьшей упорядоченности структуры и объясняется наибольшей гибкостью цепи при температуре фазового перехода. В системе ТАЦ — метиленхлорид при концентрациях больших  $c_c$  с ростом температуры от  $20^\circ$  наблюдается резкое уменьшение  $\Delta S_v$  и  $\Delta H_v$ , что свидетельствует о разрушении более прочных упорядоченных надмолекулярных образований, чем в ТАЦ — уксусная кислота. Переход через  $\theta_n=27^\circ$  обнаруживается на кривых  $\Delta H_v=f(t)$  и  $\Delta S_v=f(t)$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Древаль, А. Я. Малкин, А. А. Тагер, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1973, 729.
  2. В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, А. Я. Малкин, А. А. Тагер, Механика полимеров, 1972, 1110.
  3. К. Ганди, М. Уильямс, Вязкоупругая релаксация в полимерах, «Мир», 1974, стр. 214.
  4. В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, Е. Г. Коган, А. В. Волохина, Химич. волокна, 1978, № 6, 26.
  5. К. Катида, J. Soc. Fiber Sci and Technol., Japan, 33, 3, 1977.
  6. И. И. Рыскина, В. П. Лозгачева, Е. Д. Похваленский, В. М. Аверьянова, Высокомолек. соед., A18, 2500, 1976.
  7. И. И. Рыскина, В сб. Исследования в области электрохимии и физико-химии полимеров, Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1975, стр. 52.
  8. И. И. Рыскина, VI Всесоюзное совещание «Химия и технология производных целлюлозы», Владимир, 1980, ч. I, стр. 76.
  9. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
  10. W. Moore, R. Shuttleworth, J. Polymer Sci., A1, 1985, 1963.
  11. Н. П. Закурдаева, Э. Д. Державина, Е. К. Подгородецкий, Химич. волокна, 1963, № 1, 28.
  12. Г. А. Лобанова, Кандидатская диссертация, Ленинград, ВНИИСК им. С. В. Лебедева, 1972.
  13. В. И. Иржак, Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей, Межвузовский сборник научных трудов, Ярославль, 1978, вып. 2, стр. 29.
  14. R. Simha, L. Utracki, J. Polymer Sci., 5, A-2, 853, 1967.
  15. J. Schurz, Cellulose Chem. Technol., 11, 3, 1977.
  16. Н. Я. Абдеев, В сб. Математика и некоторые ее приложения в теоретическом и прикладном естествознании, Ростов-на-Дону, Пединститут, 1972, стр. 24.
- Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
16.I.1980

#### STRUCTURE OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF CELLULOSE TRIACETATE IN METHYLENE CHLORIDE AND ACETIC ACID

*Ryskina I. I., Vakulenko N. A., Khomutov L. I.*

#### Summary

The rheological behaviour of concentrated solutions of cellulose triacetate in acetic acid and methylene chloride has been studied in the wide temperature and concentration range. The structure of solutions depending on the concentration is described by two models of the fluctuation network: by overlapping coils and by «entanglements». It is shown that conditions of formation and properties of fluctuations are determined by the thermodynamic flexibility of the chain, by the volume of a coil, by the solvent nature. All these characteristics of cellulose acetates exhibit some features with the change of temperature and concentration.