

УДК 541.64:547.458.82:539.2

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕССЫ
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ АЦЕТАТОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Тимофеева Г. Н., Аверьянова В. М.

Показано, что присутствие в макромолекулярной цепи полимера разных функциональных групп создает возможность получения контролируемых контактов полимер – полимер и полимер – растворитель, а следовательно, и получения систем с заданным комплексом физико-механических свойств. Установлено, что применение растворителя, преимущественно взаимодействующего с гидроксильными группами ацетата целлюлозы, приводит к получению систем, отличающихся по всем изученным параметрам от систем, в которых в качестве второго компонента используется растворитель, сольватирующий ацетатные группы. При ухудшении качества растворителя процессы структурообразования растянуты во времени и сопровождаются образованием структур с разным уровнем ориентации.

Широкое использование целлюлозы и ее производных для получения искусственных волокон, пленок и других материалов делает необходимыми исследования процессов структурообразования с целью направленного влияния на них и получения изделий с заданными свойствами. Достаточно высокая жесткость полимерной цепи производных целлюлозы обеспечивает интенсивное структурообразование, уровень которого в большой степени зависит от природы растворителя [1, 2]. Поэтому применение различных растворителей, например, специфически взаимодействующих с функциональными группами полимера, может приводить к получению контролируемых межмолекулярных контактов, и, следовательно, направленному влиянию на процессы структурообразования [3, 4].

Изучали разбавленные, концентрированные растворы и студни ацетатов целлюлозы (АЦ), имеющих разное соотношение функциональных (гидроксильных и ацетатных) групп. Содержание связанной CH_3COOH в образцах варьировали от 54,1 (ДАЦ) до 62,2% (ТАЦ) при одинаковой степени полимеризации (≈ 300). В качестве растворителей использовали нитрометан и тетрахлорэтан, применяемые как стабильные соединения при производстве лаков, красок, покрытий на основе АЦ [5, 6].

Реологические исследования проводили на вискозиметре Гепплера в области максимальной ньютоновской вязкости, на ротационном вискозиметре типа Реотест-1 в диапазоне напряжений сдвига τ (Па) и градиентов скорости $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) при 20–90° ($\lg \tau = 1.0\text{--}2.0$, $\lg \dot{\gamma} = 0.6\text{--}3.2$).

Механические характеристики студней снимали на приборе Вейлера – Ребиндера. Вязкость разбавленных растворов определяли на вискозиметре Уббелоде при 80°.

Использовали растворители марки ч.д.а. Растворы и студни готовили разных весовых концентраций (5–15%) при 70–90° после предварительного набухания в течение суток при комнатной температуре.

Из лит. данных [7–10] известно, что нитрометан и тетрахлорэтан относятся к растворителям, избирательно взаимодействующим с функциональными группами в макромолекуле АЦ, причем нитрометан преимущественно взаимодействует с гидроксильными группами, а тетрахлорэтан с ацетатными. Такое специфическое взаимодействие приводит к тому, что с увеличением степени этерификации растворимость полимеров в нитрометане ухудшается. Образцы, имеющие степени замещения, близкие ди-ацетату целлюлозы (ДАЦ), хорошо растворимы в нитрометане при комнатной температуре. Увеличение степени ацетилирования полимера до 58–62% (ТАЦ) приводит к ухудшению растворимости. Растворение происходит только при повышенных температурах (60–70°). Охлаждение

растворов до комнатной температуры приводит к студнеобразованию. В этом случае на кривых зависимости абсолютной вязкости η от температуры T обнаруживается перегиб в области $45-50^\circ$, свидетельствующий о переходе раствор — студень [11]. Противоположные закономерности характерны для растворов АЦ в тетрахлорэтане. В данном случае легко растворяются образцы высокой степени ацетилирования (ТАЦ). Уменьшение степени этерификации (до ДАЦ) ограничивает растворение образцов, которое происходит только при нагревании ($70-80^\circ$). Охлаждение растворов до $55-60^\circ$ также приводит к студнеобразованию и появлению перегиба на кривых зависимости $\lg \eta = f(T)$, аналогичного перегибу для систем ТАЦ — нитрометан.

Таким образом, разный характер контактов полимер — полимер и полимер — растворитель приводит к тому, что системы ДАЦ — нитрометан и ТАЦ — тетрахлорэтан при комнатной температуре представляют собой растворы, а ДАЦ — тетрахлорэтан и ТАЦ — нитрометан в тех же условиях — студни.

На рис. 1 хорошо прослеживается изменение вязкостных свойств 10%-ных растворов АЦ в зависимости от степени замещения при 70° . Отмечается интенсивное повышение вязкости при переходе от состояния раствора (ДАЦ — нитрометан и ТАЦ — тетрахлорэтан) к студнеобразному, характерному для систем ТАЦ — нитрометан и ДАЦ — тетрахлорэтан.

Что касается изменения вязкости под влиянием деформации, то в отличие от обычных кривых течения, характерных для гомогенных растворов АЦ в обоих растворителях и для студнеобразующих систем при температурах выше температуры гелеобразования ($>60^\circ$), при студнеобразовании возникает эффект возрастания вязкости во времени при небольших напряжениях сдвига. Наблюдаемый эффект аномалии вязкости (возрастание η в области низких скоростей и напряжений сдвига) свидетельствует о возникновении структур, характеризующихся пределом прочности [12—14]. Величины прочности структурного каркаса студня [11], определенные по методу Вейлера — Ребиндера, и критического напряжения сдвига τ_{kp} , полученного из реологических данных, имеют близкие значения. Ниже τ_{kp} студень обладает упругостью и обратимой деформацией, выше — свойствами вязкотекучей системы. Для разных концентраций систем ТАЦ — нитрометан τ_{kp} лежат в интервале $\lg \tau \approx 1,1-1,5$, а для ДАЦ в тетрахлорэтане $\lg \tau \approx 1,8-2,3$ (Па). На рис. 2 представлена зависимость $\lg \tau$ от $\lg \dot{\gamma}$ для 5%-ных растворов ТАЦ в нитрометане, где отчетливо наблюдается возрастание вязкости во времени.

Студни ДАЦ в тетрахлорэтане прозрачны, эластичны, стабильны во времени. Дифрактограммы пленок из растворов ДАЦ в тетрахлорэтане, полученных при температурах студнеобразования, характеризуются малым числом слабо выраженных рефлексов, не изменяющихся во времени и при более низких температурах (рис. 3). Студни ТАЦ в нитрометане нестабильны. Во времени в них протекают процессы упорядочения и ориентации. На дифрактограммах пленок, изготовленных из растворов ТАЦ в нитрометане в условиях начала студнеобразования, появляется значительное количество отчетливо выраженных рефлексов, число и интенсивность которых увеличивается во времени и при более низких температурах (рис. 3). Аналогичные данные для студней получены методом ДТА [11].

Многостадийность структурообразования в студнеобразующей систе-

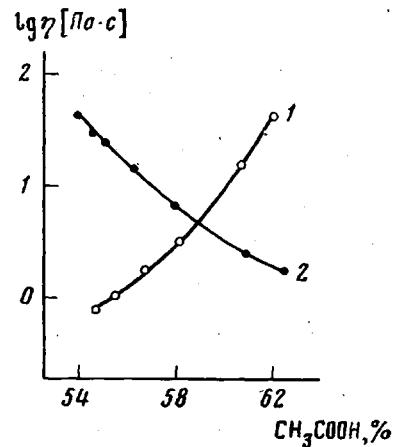


Рис. 1. Изменение вязкости растворов АЦ в нитрометане (1) и тетрахлорэтане (2) в зависимости от содержания связанной CH₃COOH

ме ТАЦ — нитрометан объясняется тем, что небольшое количество групп ОН в ТАЦ, блокированных нитрометаном, не препятствует процессу взаимодействия и образованию частых межмолекулярных контактов по свободным ацетатным группам. Этот процесс растянут во времени. В конечном счете он приводит к помутнению студня, синерезису и превращению студня в пастообразное вещество. Подобные превращения характерны для студней кристаллизующихся полимеров [15]. Для полностью этерифицированного АЦ это закономерно, так как ТАЦ является полимером регулярного строения, и способность к кристаллизации его возрастает с увеличением степени этерификации [16]. Мольная доля кристаллизую-

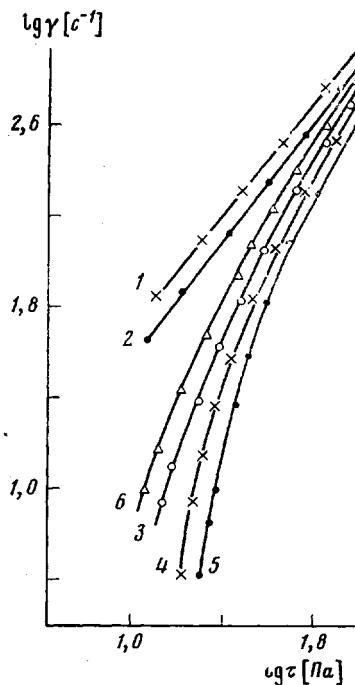


Рис. 2

Рис. 2. Изменение деформационного поведения застудневающего раствора ТАЦ в нитрометане при 40° при термостатировании в течение 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5) и 6 ч (6)

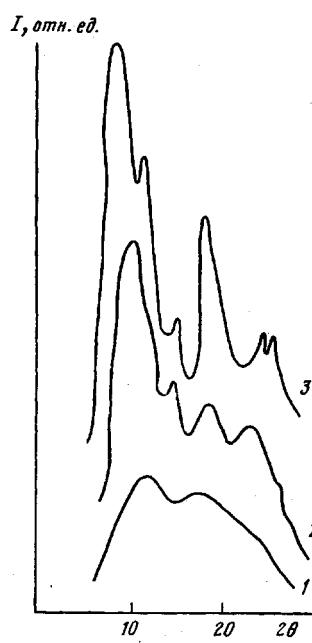


Рис. 3

Рис. 3. Дифрактограммы пленок ДАЦ в тетрахлорэтане, полученных при температурах застудневания и ниже этих температур (1), пленок ТАЦ в нитрометане при температуре застудневания (45°) (2) при 35° (3)

щихся звеньев для исследуемых образцов, рассчитанная по Флори [17], составила 0,90–0,96 [18].

Теория Флори — Ди Марцио рассматривает образование упорядоченных структур в системах полимер — растворитель только за счет энтропийного фактора. Однако имеется ряд работ (Френкеля, Папкова, Малкина, Куличихина и др.), в которых экспериментально показано, что получение упорядоченных структур в ряде систем осуществляется в присутствии растворителя, который играет роль не только кинетического стимулятора кристаллизации, но и участвует непосредственно в образовании упорядоченной фазы. Это чаще всего осуществляется при специфическом взаимодействии полимера с растворителем, когда такое взаимодействие приводит к изменению гибкости цепи [19].

В данном случае специфика взаимодействия нитрометана с гидроксильными группами в полимере приводит к тому, что при повышенных температурах растворитель обладает наилучшей растворяющей способностью. При переходе в область начавшегося фазового разделения качество растворителя ухудшается.

Постепенная десольватация полимерных макромолекул приводит к преимущественным взаимодействиям полимер — полимер по свободным ацетатным группам, приводя и к усилению процесса ориентации. Поэтому роль такого рода диполярных аprotонных растворителей, способных в определенных условиях к специфическим взаимодействиям с полимером, типа нитрометана, заключается не только в его растворяющей способности, но и в способности его в условиях ухудшающегося взаимодействия с полимером удаляться (выжиматься), обеспечивая при этом процесс ориентации макромолекулярных цепей. Растворимость этого процесса позволяет в условиях осаждения фиксировать структуры на разных этапах с различной степенью ориентации [20].

Интересно отметить, что в работе [21] процессам ориентации также предшествует студнеобразование, природа которого не выяснена.

О структуре образующихся студней можно судить и по характеру изменения модулей упругости с температурой [15]. Как видно из рис. 4, а,

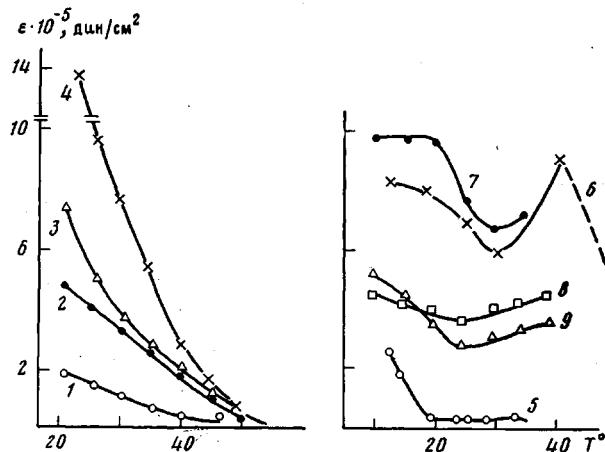


Рис. 4. Температурная зависимость модулей упругости 5 (1), 7 (2), 10 (3) и 15%-ных (4) студней ДАЦ в тетрахлорэтане; 7 (5), 12 (6) и 13%-ных (7) студней ТАЦ (62,2%) в нитрометане; 10 (8) и 15%-ных (9) студней ТАЦ (60,9%) в нитрометане

для студней ДАЦ в тетрахлорэтане наблюдается обычная, характерная для аморфных студней, закономерность — уменьшение модулей упругости с увеличением температуры. Экстраполяция к нулевому значению модуля дает температуру плавления систем, которая хорошо согласуется с данными ДТА [11].

Температурная зависимость модулей для студней ТАЦ в нитрометане достаточно сложная (рис. 4, б). На кривых можно отметить две области: область уменьшения модулей вплоть до 25–35° и их увеличения при $T > 35^\circ$. Это связано со сменой механизма деформации и обусловлено структурными перестройками, происходящими в системе при изменении температурных условий. Сформованные в комнатных условиях студни ТАЦ в нитрометане, как указывалось выше, отличаются высокой степенью упорядоченности. При повышении температуры эти структуры разрушаются, модуль падает. Процесс разрушения высоко ориентированных структур приводит к разупорядочению и возникновению хаотически расположенных связей и надмолекулярных образований. Прочность и сопротивление смещению таких образований значительно выше, чем ориентированных, т. е. повышение величины модуля упругости обеспечивается аморфизацией студня; при этом студень становится прозрачным. Возрастание модуля в дальнейшем ограничено, согласно диаграмме состояния, приведенной в работе [22], температурой совместимости полимера с растворителем (45–55°). Выше этой температуры значение модуля вторично уменьшается.

Более низкая температурная область перестройки структур в каркасе студня для ТАЦ с меньшим содержанием ацетильных групп (60,9%)

(рис. 4, б) еще раз свидетельствует об избирательности взаимодействия нитрометана с гидроксильными группами и о лучшей растворимости образцов АЦ с большим числом этих групп.

Значительно большие величины энергии активации вязкого течения концентрированных растворов АЦ в тетрахлорэтане (80–95 кДж/моль) по сравнению с энергией активации растворов в нитрометане (40–45 кДж/моль); более высокие температуры плавления студней ДАЦ в тетрахлорэтане и величины энергий узлов связи [23], а также значения τ_{cr} свидетельствуют о качественно различном механизме межмолекулярного взаимодействия в изучаемых системах и о более высоком его энергетическом уровне в системах АЦ – тетрахлорэтан.

Однако ни в одной из исследованных систем не наблюдалось резкой границы в величинах энергий активации вязкого течения исследуемых

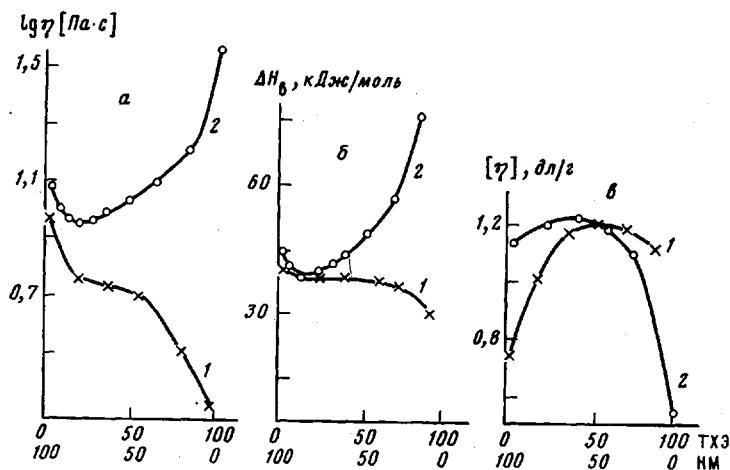


Рис. 5. Изменение вязкости растворов (а), энергии активации вязкого течения ΔH_a (б) и характеристической вязкости $[\eta]$ (в) для ТАЦ (1) и ДАЦ (2) в зависимости от состава смеси растворителей нитрометана (НМ) и тетрахлорэтана (ТХЭ) при 80°

концентрированных растворов и энергий узлов связей в студнях, что согласуется с предположениями, сделанными в работах [24, 25], об образовании каркаса студня на основе уже имеющихся надмолекулярных структур в растворах.

Введение в студнеобразующий раствор другого растворителя, способного взаимодействовать с иными функциональными группами, предотвращает в системах студнеобразование. Применение смеси растворителей уменьшает также вязкость концентрированных растворов.

На рис. 5 представлена зависимость вязкости концентрированных (10%) и разбавленных растворов ТАЦ и ДАЦ от состава растворителей. Из кривых 1 и 2 рис. 5, а видно, что наибольшие значения вязкости наблюдаются для ДАЦ и ТАЦ в чистых растворителях соответственно в тетрахлорэтане и нитрометане. Изменение состава растворителя отражается на вязкостных свойствах систем. Наличие плато на кривой вязкости 1 и минимума на кривой 2 в области небольших добавок другого компонента является следствием того, что при таком соотношении растворителей, разных по характеру взаимодействия с полимером, достигается наиболее полная сольватация полярных групп в полимере. Кроме того, малые количества плохого растворителя могут играть роль пластификатора, как это наблюдалось в работах [26, 27]. Однако действие добавок разных по природе растворителей к студнеобразующим смесям ДАЦ и ТАЦ не одинаково. Для ДАЦ минимум на кривой вязкости более четко выявлен (рис. 5, а, кривая 2). Это обусловлено тем, что в ДАЦ присутствуют оба вида функциональных групп и эффект сольватации выражен наиболее ярко. Для ТАЦ это влияние выражено слабее, так как при достаточно высокой степени ацетилирования в полимере преимущественно

присутствует один вид функциональных групп — ацетатных, с которыми в основном и взаимодействует тетрахлорэтан. Другого рода взаимодействия, а именно нитрометана с гидроксильными группами, незначительны. Поэтому действие бинарной смеси не столь результативно, как в первом случае.

Симбатно с вязкостью изменяется и энергия активации вязкого течения ΔH_a (рис. 5, б), в целом оставаясь выше в системе ДАЦ — тетрахлорэтан. Если для ТАЦ ΔH_a изменяется от 30 до ~45 кДж/моль (кривая 1), то для ДАЦ она увеличивается от 45 до 85 кДж/моль (кривая 2), падая в точке минимума до ~40 кДж/моль. Высокие значения энергий активации вязкого течения, характерные для исследуемых систем, свидетельствуют о прочности межмолекулярных контактов и достаточной жесткости макромолекул ацетатов целлюлозы, что хорошо известно из работ [28, 29].

Известно, что наблюдаемые закономерности в концентрированных растворах полимеров повышенной жесткости часто противоположны разбавленным [1, 2]. На рис. 5, в представлена зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ разбавленных растворов ТАЦ и ДАЦ от состава смеси. На обеих кривых отчетливо проявляется максимум. Наименьшие величины $[\eta]$ отмечаются для систем, образующих студни, т. е. для ТАЦ — нитрометан и ДАЦ — тетрахлорэтан. Здесь, в условиях ухудшения термодинамического сродства полимера к растворителю, макромолекула сворачивается, уменьшается ее гидродинамический объем и сопротивление потоку, $[\eta]$ падает. В таких условиях в концентрированных растворах полимерные цепи теряют индивидуальность, начинает преобладать их взаимодействие между собой, что приводит к интенсивному структурообразованию, увеличению вязкости и $\Delta \dot{H}_a$.

При наибольшей сольватации функциональных групп в полимере, которая осуществляется в разбавленном растворе в бинарном растворителе, происходит разворачивание и набухание молекулярного клубка, увеличение его объема, а следовательно, сопротивления течению, $[\eta]$ возрастает. Этому соответствует максимум на кривых $[\eta]$.

Смесь подобного рода растворителей обеспечивает растворимость не только ДАЦ и ТАЦ, но и образцов с содержанием связанный CH_3COOH значительно меньшей, чем 54%. Например, образцы, содержащие 50–51% связанный CH_3COOH , не растворимые практически ни в одном из индивидуальных растворителей, хорошо растворяются в их смеси при комнатной температуре. Повышение температуры приводит к получению прозрачных гомогенных растворов.

Таким образом, присутствие в макромолекулярной цепи разных функциональных групп, способных в определенных условиях к избирательным взаимодействиям с растворителями различной химической природы, дает возможность создания контролируемых межмолекулярных контактов и получения растворов и студней с определенным набором физико-механических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Древаль В. Е., Курбаналиев М. К., Луцкий М. С., Беркович Н. Е., Грановская И. М., Чарикова Т. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 9, с. 2044.
2. Малкин А. Я. В кн.: Вязкоупругая релаксация в полимерах. М.: Мир, 1974, с. 244.
3. Панов Ю. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1504.
4. Болотникова Л. С., Зак А. Г., Лишанский И. С., Миркамилов Ш., Панов Ю. Н., Френкель С. Я. Коллоидн. ж., 1974, т. 17, № 2, с. 203.
5. Чегфильд Х. В. Лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1968, с. 262.
6. Пейн Г. Ф. Технология органических покрытий. Л.: Госхимиздат, 1959, т. 1, с. 306.
7. Moor W. R., Schuttleworth J. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 132, № 1, p. 89.
8. Howard P., Parikh R. J. Polymer Sci. A, 1966, v. 1, № 4, p. 407; 1970, v. 30, № 1, p. 17.
9. Averyanova V. M., Buntjakov A. S. In: Abstracts 8 Prague UPAC Microsymp. on Macromolecules. Рг.: 1971.
10. Аверьянова В. М., Бунтяков А. С., Тимофеева Г. Н. В кн.: Природа студнеобразующего состояния полимеров / Под ред. Аверьяновой В. М. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1972, с. 28.
11. Тимофеева Г. Н., Аверьянова В. М., Бунтяков А. С. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 9, с. 685.

12. Малкин А. Я., Браверман Л. П., Плотникова Е. П., Куличихин В. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 2596.
13. Гашинская Н. А., Произорова Г. Е., Васильева Н. В., Платонов В. А., Браверман Л. П., Диброва В. К., Иовлева М. М., Куличихин В. Г. Хим. волокна, 1976, т. 3, с. 45.
14. Тимофеева Г. Н., Аверьянова В. М. Коллоидн. ж., 1980, т. 2, № 6, с. 293.
15. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
16. Messien P. Bull. Soc. roy. Sci. Liège, 1963, v. 37, № 9–10, p. 445.
17. Flory P. J. Principles of polymer chemistry. N. Y.: Ithaca, 1953, p. 565.
18. Панина Н. И., Аверьянова В. М., Тимофеева Г. Н., Панейкина Т. П. В кн.: Процессы студнеобразования в полимерных системах / Под ред. Аверьяновой В. М. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1976, с. 45.
19. Ельяшевич Г. К., Куличихин В. Г., Куличихин С. Г., Малкин А. Я., Фихман В. Д., Френкель С. Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980, с. 280.
20. Папков С. П. В кн.: Тез. докл. I Всес. конф. по химии и физике целлюлозы. Рига: Зиннатне, 1975, т. 3, с. 45.
21. Miller W. G., Wu Ch. Ch., Wee E. L., Santee G. L., Rai H., Goebel K. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1–2, p. 37.
22. Тимофеева Г. Н., Аверьянова В. М., Кленин В. И. Высокомолек. соед. Б., 1977, т. 19, № 1, с. 7.
23. Аверьянова В. М., Тимофеева Г. Н. В кн.: Процессы студнеобразования в полимерных системах / Под ред. Аверьяновой В. М. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1976, с. 20.
24. Тагер А. А. В кн.: Успехи химии и технологий полимеров. М.: Химия, 1970, с. 80.
25. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Успехи химии, 1974, т. 43, вып. 6, с. 1102.
26. Андрианова Г. П., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1564.
27. Тимофеева Г. Н., Аверьянова В. М. В кн.: Химия и хим. технология. Уфа: Изд-во Башкирского ун-та, 1972, с. 182.
28. Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Уринов Э., Хрипунов А. К., Купенко Л. И., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1547.
29. Huggins M. Chemiker Ztg., 1977, B. 101, № 6, S. 285.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
6.III.1981

**INFLUENCE OF THE NATURE OF THE SOLVENT
ON THE STRUCTURIZATION PROCESSES IN SOLUTIONS
OF CELLULOSE ACETATES**

Timoфеева Г. Н., Авер'янова В. М.

Summary

The presence of various functional groups in macromolecular chains has been shown to promote the formation of controlled polymer-polymer and polymer-solvent contacts and as a result the preparation of systems with definite complex of physico-mechanical properties. The usage of the solvent interacting presumably with hydroxyl groups of cellulose acetate was found to result in the formation of systems differing according to all studied parameters from the systems with the solvent having the affinity to acetate groups. When the solvent became worse the structurization processes were retarded and be accompanied by the formation of structures with various level of orientation.