

УДК 541.64:536.7:547.458.82

**ЭНЕРГЕТИКА ГИДРОТЕРМИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА
В ДИАЦЕТАТЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

***Бельникович Н. Г., Бресткин Ю. В., Волосатов В. Н.,
Френкель С. Я.***

По кривым деформации – время в самоудлиняющемся образце при различных внешних нагрузках изучена энергетика гидротермического самоудлинения аморфного диацетата целлюлозы в водно-фенольной среде, что позволило определить удельную работу самоудлинения и «отрицательную» продольную вязкость. Полученные данные интерпретированы в терминах фазового перехода аморфное – жидкокристаллическое состояние. Предварительная вытяжка, предшествующая самоудлинению, трактуется как процесс, способствующий доведению части цепей до критической или сверхкритической степени развернутости и соответственно «отбору» способных к росту в заданном направлении зародышей нематических доменов.

Гидротермическое самоудлинение аморфного диацетата целлюлозы (ДАЦ), впервые описанное в работе [1] и трактовавшееся Флори [2] как прямое доказательство образования нематической фазы в системе полужестких макромолекул, представляет собой один из самых сильных эффектов спонтанного ориентационного упорядочения полимеров. По масштабу это самоудлинение, составляющее 100–300%, сопоставимо (но с переменой знака) с гидротермическим сокращением коллагена, изучавшимся многими авторами, в частности одним из авторов настоящей статьи [3, 4]. Именно величина эффекта уже сама по себе указывает на то, что он связан с разворачиванием макромолекул как целого, а не локальными переходами типа *гош* – *транс*, имеющими место при обычной кристаллизации полимеров. В последнем случае также можно наблюдать «самоудлинение» предориентированных полимеров, но оно не превышает 30%. В работах [5–7] мы исследовали самоудлинение ДАЦ на надмолекулярном и молекулярном уровне и, используя метод поляризованной люминесценции, прямым образом показали, что процесс действительно связан с разворачиванием макромолекул.

В настоящей работе мы предприняли исследование энергетики этого процесса, используя те же экспериментальные принципы, что и при количественном описании в некотором роде обратного процесса – гидротермического сокращения коллагена [3, 4].

Кроме того, представлялось уместным охарактеризовать самоудлинение ДАЦ с реологических позиций в терминах продольной вязкости [8–11]. Напомним, что продольная вязкость вводится по аналогии со сдвиговой как коэффициент пропорциональности между растягивающим напряжением и скоростью растяжения (градиентом скорости). Аналог уравнения Ньютона имеет в этом случае вид

$$\sigma = \lambda \cdot \frac{dl}{l dt}$$

Здесь dl/l – необратимое относительное удлинение образца за время dt .

Эффект самоудлинения наблюдали при предварительном растяжении обвязательно аморфного образца ДАЦ (волокна или пленки ДАЦ на 10–30% в зависимости от степени полимеризации). Такой образец погружали в ванну, содержащую 96% воды, 2% фенола и 2% Na_2SO_4 [1, 2]. При 60–90° достигается максимальный эффект самоудлинения, т. е. 200–300%.

При самопроизвольном удлинении полимерных тел возникающие в них силы направлены в сторону движения, тогда как при вынужденном растяжении силы, возникающие в полимере, направлены против движения. В соответствии с этим самопроизвольное необратимое во времени увеличение длины можно трактовать как проявление «отрицательной» продольной вязкости [12].

При внешнем сходстве явлений при кристаллизации сшитых ориентированных аморфных гибкоцепочных полимеров и при набухании ДАЦ (и некоторых других эфиров целлюлозы) между ними существует принципиальное различие. В первом случае анизотропное изменение формы вызвано фазовым переходом жидкость — кристалл [13], во втором — фазовым переходом из аморфного в нематическое состояние [14, 15]. Жидкость

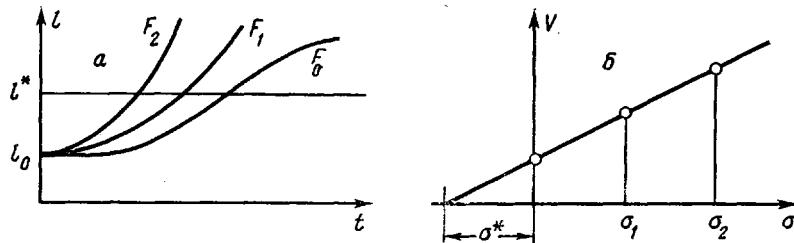


Рис. 1. Схема, поясняющая определение внутреннего напряжения σ^* при степени растяжения l^*/l_0 . а — увеличение длины l во времени t при различных величинах внешних нагрузок F ($F_2 > F_1 > F_0 = 0$); б — зависимость скорости деформации от величины приложенного напряжения $\sigma = F/S^*$ (S^* — площадь сечения образца, соответствующая l^*)

играет в этом случае роль кинетического стимулятора перехода: проникновение при относительно высокой температуре многокомпонентной жидкой среды в полимер обеспечивает необходимую для разворачивания цепей сегментальную подвижность.

Хотя число работ, посвященных жидкокристаллическому состоянию полимеров, в последние годы стремительно возрастает, а само это состояние уже сравнительно давно стало предметом не только теоретических исследований, но и технологических разработок [16], энергетика переходов полимерных систем из аморфного в жидкокристаллическое состояние изучена очень слабо, вероятно, главным образом потому, что соответствующие тепловые эффекты крайне малы. Поэтому имеет смысл временно отказаться от калориметрических методов и попытаться другим путем определить работу самоудлинения и развивающуюся при этом «отрицательную» продольную вязкость.

Как уже отмечалось, для этого может быть использован («с переменой знака!») тот же экспериментальный принцип, что и при изучении в некотором роде обратного процесса — сокращения коллагена. В нашем конкретном случае этот принцип заключается в следующем. Снимается серия зависимостей деформация — время при различных величинах внешних растягивающих напряжений σ , включая и нулевое напряжение (рис. 1, а). Далее для некоторого выбранного значения относительного удлинения дифференцированием этих зависимостей по времени определяются скорости растяжения, соответствующие прикладываемым напряжениям, и строится график зависимости скорости деформации от внешнего растягивающего напряжения (рис. 1, б). Если внешние нагрузки достаточно малы, так что скорости растяжения под действием внешней силы и без нее различаются не более чем в 2 раза, эта зависимость (как показали наши опыты с ДАЦ) является линейной. Экстраполяция этой зависимости к нулевой скорости деформации дает величину внешнего напряжения, которое следует приложить к образцу, чтобы остановить его удлинение. Отрицательный знак получаемой таким образом величины свидетельствует о том, что это напряжение должно быть сжимающим. Непосредственное измерение этого напряжения практически неосуществимо из-за изгиба набухшего образца. Это сжимающее напряжение равно внутреннему напряжению, возникающему в самоудлиняющемся образце при выбранном значении относительного удлинения. Располагая величиной внутреннего напряжения и оценив по зависимости длина — время продольный градиент скорости, можно рассчитать «отрицательную» продольную вязкость.

Эксперименты проводили с пленками из полидисперсного ДАЦ ($\gamma=220$, $M_v=7,1 \cdot 10^4$) толщиной 30 мкм. Пленки получали из 10%-ного ацетонового раствора

ДАЦ испарением растворителя. Далее их погружали в 75%-ный водный этанол, где проводили их предварительное удлинение на 30%. Зависимость удлинение – время в среде, содержащей 98% воды и 2% фенола, снимали при 60° на установке, описанной в работе [17]. При исследовании самоудлинения без нагрузки к вертикально висящей пленке прикладывали силу, компенсирующую ее вес. Обратная связь, предусмотренная в установке, автоматически компенсировала архимедову силу, возникающую при погружении пленки и подвижного зажима в водно-фенольную смесь.

Результаты экспериментов приведены на рис. 2 и 3. На рис. 2 представлены зависимости удлинение – время при различных внешних нагрузках, на рис. 3 – рассчитанные из них величины внутренних напряжений. На начальной стадии самоудлинения внутренние напряжения растут (рис. 3), затем, достигнув максимума, они начинают уменьшаться. Начальный рост внутренних напряжений, очевидно, связан с развивающимся

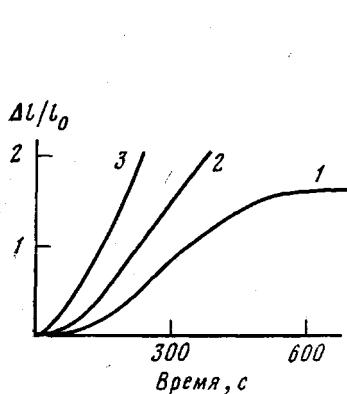


Рис. 2

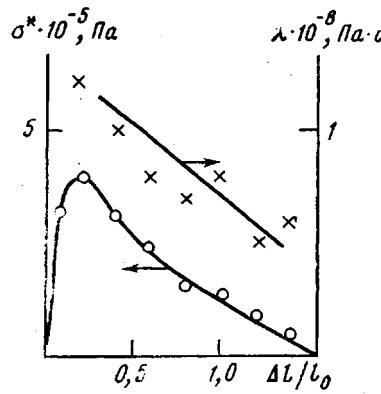


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость относительного удлинения $\Delta l/l_0$ от времени для пленок ДАЦ при напряжениях, отнесенных к начальному сечению образца, равных 0 (1); $2 \cdot 10^5$ (2) и $3 \cdot 10^5$ Па (3)

Рис. 3. Зависимость величины внутреннего напряжения σ^* и «отрицательной» продольной вязкости λ от относительного удлинения ДАЦ

во времени процессом проникновения жидкой среды в ДАЦ, а уменьшение напряжений – с постепенным исчерпанием неупорядоченной фазы.

Величина «отрицательной» продольной вязкости, достигающая 10^8 Па·с в начале процесса, также уменьшается по мере самоудлинения. Из полученной зависимости внутреннего напряжения от длины l при изменении l от начального l_n до конечного l_k значений была рассчитана работа самоудлинения на единицу объема образца

$$\Delta A = \int_{l_n}^{l_k} \sigma^* \frac{dl}{l}$$

Она оказалась равной 0,35 Дж/см³ или 0,3 Дж на 1 г сухого полимера. Следует подчеркнуть, что эта работа никак не связана с внешними силами, отражает только изменение внутренней энергии (и, следовательно, свободной энергии) и поэтому должна равняться теплоте образования нематической фазы

$$\Delta A = (\Delta H_1 + \Delta H_2) = T^* (\Delta S_1 + \Delta S_2)$$

В этой формуле, как обычно, ΔH и ΔS – соответствующие измерения энталпии и энтропии, индексы 1 и 2 соответствуют конформационным и конфигурационным вкладам в процесс [15], а T^* – равновесная температура перехода, которая, как указывалось в работе [13], должна быть выше фактической. Существенно, однако, что предлагаемый метод определения теплоты перехода не предполагает знания ни изменений энтропии, ни этой температуры.

Малая величина удельной теплоты перехода типична для переходов из изотропного в жидкокристаллическое состояние и лишний раз свидетельствует о том, что происходящий переход первого рода не связан с кристаллизацией.

Нам остается выяснить вопрос о роли небольшой предварительной вытяжки, без которой самоудлинение наблюдать не удалось. В предыдущих публикациях этот вопрос затрагивали лишь мельком и без достаточно определенных заключений. Напомним прежде всего, что описанный в настоящей статье образец ДАЦ характеризовался критическим или сверхкритическим наиболее вероятным значением параметра свернутости β , ибо средневесовая длина цепей не превышала 10 статистических элементов Куна [5–7]. Поэтому в кинетически благоприятных условиях переход ДАЦ в нематическую фазу должен был бы наблюдаться и без предварительной вытяжки. Это по-видимому, на самом деле так: погружение пленки, не прошедшей предварительную ориентацию, в водно-фенольную ванну приводит к некоторому увеличению размеров и появлению поверхностных волн и морщин. Последнее объясняется тем, что в этих условиях образующаяся нематическая фаза имеет (как обычно) доменную структуру, но домены с более или менее распрямленными и одинаково ориентированными молекулами друг относительно друга ориентированы практически в полном беспорядке; об этом свидетельствуют и данные по поляризованной люминесценции.

По-видимому, зародыши этих доменов (во многом аналогичные зародышам кристаллов с вытянутыми цепями в короткоцепных полимерах [18]) существуют и в исходной пленке или волокне.

Предварительная вытяжка, предшествующая самоудлинению, состоит в дополнительном отборе ориентированных зародышей: предварительная ориентация не только «доводит» часть цепей, которые уже раньше были ориентированы векторами \vec{h} вдоль направления будущей вытяжки до «стартового» условия $\beta^* \geq 0,25$, но и поворачивает зародыши будущих доменов в заданном направлении. Именно эти домены будут расти в первую очередь после снятия кинетических помех, а новые будут к ним «подстраиваться» по механизму, напоминающему эпигексию. Часть свободной энергии, необходимой для этого перестроения, «перекачивается» в систему на стадии предварительной вытяжки и «возвращается» в виде теплоты упорядочения, эквивалентной рассмотренной работе самоудлинения и равной $\Delta H_1 + \Delta H_2$.

Таким образом, на уровне аналогии описанный механизм самоудлинения ДАЦ можно рассматривать как своего рода расщепление во времени и пространстве (сначала в одном месте производится предварительная вытяжка, потом в другом месте происходит удлинение и образование текстурированного твердого нематика) процесса ориентационной кристаллизации [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Majury T. J., Wellard H. J. In: Simposio internazionale di chimica macromolecolare. Roma: Milano – Torino, 1954, p. 354.
2. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, p. 60.
3. Френкель С. Я., Кухарева Л. В., Гинзбург Б. М., Гаспарян К. А., Воробьев В. И. Биофизика, 1965, т. 10, № 5, с. 735.
4. Kukhareva L. V., Frenkel S. Ia., Ginzburg B. M. Biorheology, 1970, v. 7, № 1, p. 37.
5. Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Эдильян Э. С., Бресткин Ю. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 18, № 7, с. 485.
6. Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Крамаренко Л. Н., Наймарк Н. И., Хрипунов А. К., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 37.
7. Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Френкель С. Я. А. с. 552374 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1977, № 12.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 85.
9. Френкель С. Я., Гинзбург Б. М. В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига: Зинатне, 1967, с. 45.
10. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К., Панов Ю. Н. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970, с. 87.
11. Френкель С. Я. В кн.: Джайл Ф. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 502.

12. Френкель С. Я. В кн.: Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976, с. 222.
13. Манделькерн Л. А. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966.
14. Frenkel S. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1, p. 117.
15. Frenkel S. J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1977, v. 58, p. 195.
16. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
17. Рудаков А. И., Семенов Н. Н. Механика полимеров, 1965, № 3, с. 155.
18. Vidotto G., Levy D., Kovach A. J. Kolloid-Z. und Z. für Polym., 1969, B. 30, S. 1.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30.VII.1981

POWER OF HYDROTHERMAL TRANSITION IN CELLULOSE DIACETATE

*Bel'nikovich N. G., Brestkin Yu. V., Volosatov V. N.,
Frenkel' S. Ya.*

Summary

The power of hydrothermal selfelongation of amorphous cellulose diacetate in water-phenol medium has been studied following the strain - time curves in the selfelongated sample at various external loads. These data permit to determine the specific work of the selfelongation and the «negative» longitudinal viscosity. The results are interpreted in terms of amorphous - liquid-crystalline state phase transition. The preliminary stretching preceding the selfelongation is considered as the process promoting the unfolding of chain fragments up to critical or supercritical degree of coiling and promoting the «selection» of nuclei of nematic domains being capable to grow in the definite direction.