

УДК 541.64:547.458.82

ОСОБЕННОСТИ ПРОДОЛЬНОГО ТЕЧЕНИЯ ПЛЕНОК ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Евсеев А. К., Панов Ю. Н., Френкель С. Я.

Изучено поведение пленок диацетата целлюлозы, предварительно ориентированных в этаноле, при одноосном растяжении в водно-фенольной смеси в режиме постоянного напряжения и постоянного усилия в интервале температур 40–60°. Анализ полученных кривых течения позволяет заключить, что наблюдаемые закономерности можно объяснить в терминах «отрицательной продольной вязкости», внутренним источником которой является, по-видимому, возникшая в материале мезофаза. Предложен прямой реологический метод измерения «отрицательной продольной вязкости».

Известно [1, 2], что в активных средах (водно-фенольная смесь с сульфатом натрия, вода – диоксан) предварительно незначительно ориентированные в этаноле пленки диацетата целлюлозы (ДАЦ) проявляют способность к так называемому «спонтанному удлинению», т. е. к значительному (100–300%) удлинению без приложения внешних усилий (включая и вес пленки), которое происходит за счет перестройки внутренней структуры образца. Можно считать доказанным [2, 3], что такая перестройка, связанная с достижением некоторой критической степени развернутости макромолекулярных цепей, ведет к образованию в ДАЦ нематической фазы. Критическая степень развернутости составляет $\beta \approx 0,25$ (β – отношение расстояния между концами цепи к ее контурной длине); при $\beta > 0,25$ разворачивание продолжается спонтанно [3]. Очевидно, что образование нематической фазы существенным образом отразится на закономерностях продольного течения пленок ДАЦ.

В настоящей работе были проведены исследования по выбору оптимальных условий растяжения пленок ДАЦ, таких как содержание фенола в активной среде и скорость предварительной вытяжки в этаноле, а также установлены закономерности развития деформации в интервале температур 40–60° и напряжений 10^4 – 10^6 Па.

Исследовали пленки (толщиной 30 мкм) ДАЦ ($M_w = 7,1 \cdot 10^4$, степень замещения $\gamma = 220$), полученные из 15%-ного раствора в ацетоне. Предварительную ориентацию изотропных пленок осуществляли их растяжением на 30% с постоянной скоростью в среде 75%-ного водного этанола при 20°. Скорость предварительного вытягивания варьировали в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-1} мм/с.

Закономерности продольного течения пленок ДАЦ исследовали с помощью вискозиметра растяжения полимеров с постоянным напряжением (ВРП-Н) [4], частично модернизированного для изучения образцов в виде пленок, в двух режимах деформирования: с постоянным напряжением ($\sigma = \text{const}$) и с постоянным усилием ($F = \text{const}$). В каждом из этих режимов были получены зависимости степени деформации $\varepsilon = \ln(l/l_0)$ (l – текущая, l_0 – начальная длина) от времени.

Ранее было показано [1], что величина и скорость спонтанного удлинения ДАЦ зависит от содержания фенола в активной среде. Для установления влияния фенола на процесс самоудлинения были изучены зависимости деформации от времени при заданном напряжении и различном количестве фенола. Как видно из рис. 1, изменение содержания фенола в смеси влияет на ход кривых развития деформации и скорости деформации только при содержании фенола до 2 вес. %. При более высоком содержании фенола кинетика деформации аналогична той, которая наблюдается при 2 вес. % фенола в смеси. Поэтому дальнейшие измерения проводили в смеси, состоящей из 2 вес. % фенола, 2 вес. % Na_2SO_4 и 96 вес. % воды.

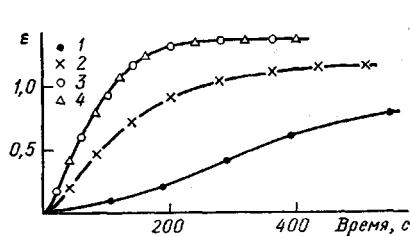


Рис. 1

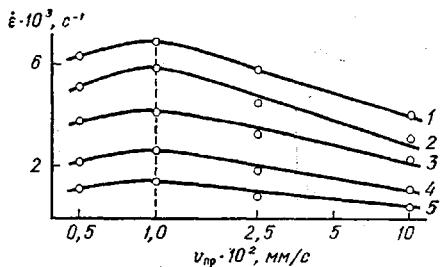


Рис. 2

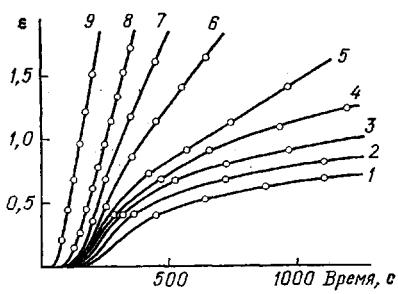


Рис. 3

В процессе изучения реологического поведения пленок ДАЦ было обнаружено, что характер развития деформации в режиме продольного течения зависит от предыстории образцов. Сопоставление кривых развития деформации в точках эквивалентного относительного удлинения ($\epsilon=50-400\%$) (рис. 1), полученных при постоянном напряжении растяжения $\sigma=5 \cdot 10^5$ Па и 40° , для пленок, предварительно ориентированных в активной среде с различной скоростью вытяжки, позволило выявить оптимальную скорость предварительной вытяжки (рис. 2), равную $v_{np}=10^{-2}$ мм/с. По-видимому, при этом значении v_{np} при прочих равных условиях обеспечивается оптимальное разворачивание цепей ДАЦ и достижение (или максимальное приближение) критической степени развернутости β^* , при которой происходит спонтанное образование нематической фазы. В дальнейших исследованиях предварительную вытяжку проводили именно с этой скоростью.

Выбрав оптимальные условия экспериментов, обратимся непосредственно к данным по кинетике развития деформации пленок ДАЦ при 40° , полученным при различных напряжениях, в двух режимах деформирования (рис. 3). В режиме постоянного напряжения (рис. 3, кривые 1-4) скорость деформации $\dot{\epsilon}$ уменьшается в процессе растяжения и при некотором значении удлинения, зависящем от приложенного напряжения, образец практически перестает изменять свои размеры. Соответственно величина $\dot{\epsilon}$ становится равной нулю. Наблюдаемая картина растяжения аналогична деформации пленки ДАЦ в активной среде без приложения внешней нагрузки [3]. Параллельные опыты по растяжению ДАЦ в инертной среде показали, что в изученном интервале напряжений ($3 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ Па) образец вообще не изменяет своих начальных размеров. Это позволяет предположить, что удлинение в режиме $\sigma=\text{const}$ вызвано перестройкой внутренней структуры пленки под действием активной среды и скорость перестройки и ее уровень зависят от реологических параметров растяжения.

В режиме постоянного усилия (рис. 3, кривые 5-9) истинное напряжение растет прямо пропорционально удлинению образца (что следует из условия постоянства объема образца в процессе опыта), а скорость деформации достигает постоянного значения. Вообще говоря, в случае линейных процессов (продольная вязкость не зависит от напряжения) скорость деформации должна возрастать во времени. В случае же явно

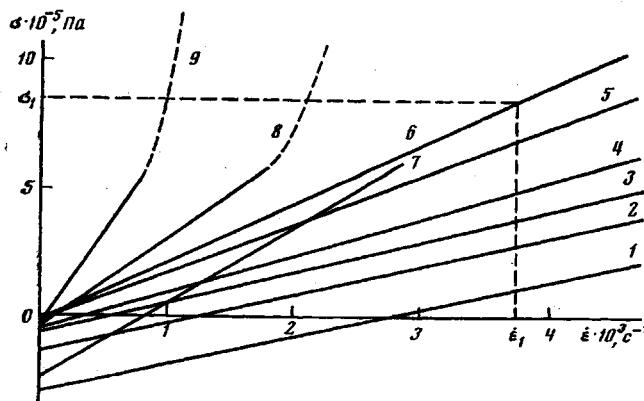


Рис. 4. Зависимость напряжения от скорости деформации пленок ДАЦ при 40° в двух режимах растяжения при различном удлинении. $F=\text{const}$, значения ϵ , %: 1 – 50, 2 – 100, 3 – 150, 4 – 200, 5 – 300, 6 – 400; $\sigma=\text{const}$, значения ϵ , %: 7 – 50, 8 – 100, 9 – 150

выраженных нелинейных эффектов (сильный рост вязкости с напряжением) вследствие эффектов деформационного затвердевания материала скорость будет падать во времени. Однако наложение процесса спонтанного удлинения на процесс растяжения приводит к компенсации эффекта деформационного отвердевания материала. По-видимому, баланс напряжений оказывается таким, что валовая скорость процесса остается неизменной (постоянный наклон линий). Некоторые возражения против такого объяснения может вызывать тот факт, что при любых напряжениях (в процессе эксперимента) скорость деформации оказывается практически постоянной в широком интервале времен. Но более детальное рассмотрение данных рис. 3 позволяет заметить, что на самом деле «степень линеаризации» кривых возрастает с повышением напряжения вытяжки. Следовательно, описанный маловероятный полный баланс оказывается кажущимся. Наблюдается лишь последовательное приближение к такому балансу скоростей.

Из анализа кривых развития деформации, полученных при различных напряжениях, представилось возможным (рис. 3, сечения параллельно оси абсцисс) получить зависимости напряжения от скорости деформации для фиксированных значений удлинения в интервале $\epsilon=50-400\%$ (рис. 4). Поскольку в рассматриваемых процессах одноосного растяжения не достигается режим установившегося течения, для однозначности соопоставление реологических характеристик необходимо проводить при одинаковых значениях деформации. Сопоставление характеристик, достигнутых к определенному моменту времени, некорректно, поскольку в этом случае из-за различия скоростей растяжения сравниваемые образцы будут иметь различные относительные деформации. И так как скорость спонтанного удлинения уменьшается при растяжении, значения скоростей деформации, соответствующие заданным напряжениям, будут занижены.

Из анализа кривых течения (рис. 4) пленок ДАЦ следует, что в отличие от случая с другими полимерами эти кривые не проходят через начало координат, а отсекают на оси абсцисс значения скорости спонтанного удлинения ($\dot{\epsilon}_0$ при $\sigma=0$), а на оси ординат напряжения, способствующего удлинению за счет перестройки структуры $\bar{\eta}_0$. Это напряжение имеет отрицательный знак. Такую перестройку представляется возможным связать с понятием об «отрицательной продольной вязкости» системы $\bar{\eta}_0$.

Попытаемся проанализировать процесс деформирования пленки ДАЦ. Без приложения внешней нагрузки пленка самоудлиняется за счет внутренних напряжений со скоростью $\dot{\epsilon}_0$. При некотором напряжении σ_1 образец удлиняется со скоростью $\dot{\epsilon}_1$ как за счет обычного течения, так и за счет перестройки структуры. Если в первом приближении принять адди-

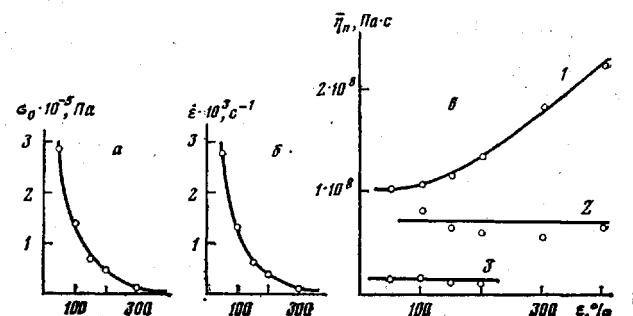


Рис. 5. Зависимость внутреннего напряжения (а), скорости деформации (б) и полной продольной вязкости системы (в) от степени растяжения пленок ДАЦ при 40° (1), 50° (2), 60° (3)

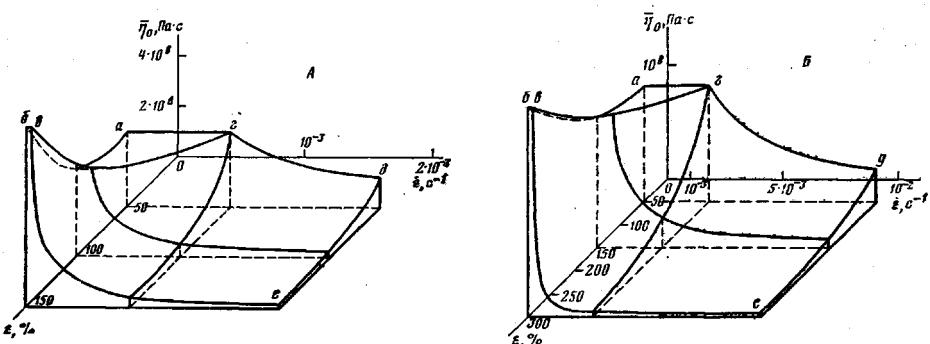


Рис. 6. Зависимость «отрицательной продольной вязкости» $\bar{\eta}_0$ от степени и скорости деформации при 40° в режиме $\sigma = \text{const}$ (А) и $F = \text{const}$ (Б)

тивность вкладов от этих процессов, то продольная вязкость системы при отсутствии эффектов самоудлинения (назовем ее полной продольной вязкостью $\bar{\eta}_n$) будет определяться скоростью истинного течения ($\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_1 - \dot{\epsilon}_0$) и приложенным напряжением в соответствии с известным соотношением $\bar{\eta}_n = \sigma_1 / (\dot{\epsilon}_1 - \dot{\epsilon}_0)$. В нашем случае она условно определяется тангенсом угла наклона прямых. Очевидно, что кажущаяся вязкость ($\bar{\eta}_k = \sigma_1 / \dot{\epsilon}_1$) будет меньше полной продольной вязкости на величину «отрицательной продольной вязкости», которую в соответствии с вводимыми обозначениями следует определять как разность полной и кажущейся вязкостей $\bar{\eta}_0 = \bar{\eta}_n - \bar{\eta}_k$.

Как следует из рассмотрения данных рис. 4, по мере растяжения в режиме $\sigma = \text{const}$ (кривые 7–9) кажущаяся вязкость растет. При этом развиваются только процессы самоудлинения и течения, так как высокоэластическая деформация быстро уменьшается из-за понижения $\dot{\epsilon}$ и облегчения релаксации напряжений [5]. Контрольная проверка показала, что вклад от высокоэластической деформации в общий эффект пренебрежимо мал. В режиме $F = \text{const}$ (рис. 4, кривые 1–6) релаксация напряжений оказывается затрудненной из-за непрерывного роста σ и постоянства $\dot{\epsilon}$, и высокоэластическая составляющая скорости деформации становится значительна, поэтому $\dot{\epsilon}$ (для тех же значений напряжения, отнесенных к фиксированному моменту деформации) в режиме $F = \text{const}$ больше, чем при $\sigma = \text{const}$, а кажущаяся вязкость меньше.

При увеличении напряжения на кривых течения наблюдается отклонение от прямолинейности (рис. 4, штриховые линии). Это означает, что при повышенных значениях σ происходит резкое возрастание полной продольной вязкости системы из-за приближения к режиму механического стеклования, а также из-за того, что β становится значительно больше β^* . Вклад $\bar{\eta}_0$ в $\bar{\eta}_n$ становится малым, а поэтому корректная оценка величины $\bar{\eta}_0$ становится невозможной. Область надежной оценки величины $\bar{\eta}_0$ в режиме $\sigma = \text{const}$ при 40° распространяется на значения $\sigma < 6 \cdot 10^5$ Па. Из рис. 4 также видно, что при увеличении деформации вклад «отрицатель-

ной продольной вязкости» в течение уменьшается вследствие понижения скорости спонтанного удлинения.

На рис. 5 показаны зависимости скорости спонтанного удлинения $\dot{\epsilon}_0$, внутреннего напряжения σ_0 и полной вязкости системы $\bar{\eta}_n$ от степени деформации пленок ДАЦ при 40° . Два первых параметра системы убывают, а полная вязкость возрастает в процессе растяжения.

Изменение «отрицательной продольной вязкости» при одноосном растяжении носит очень сложный характер, поскольку она зависит не только от степени, но и от скорости деформации. Для графического отображения этой сложной функциональной зависимости можно обратиться к трехмерным графикам, на которых по одной оси отложена величина «отрицательной продольной вязкости», по второй — скорости и по третьей — степени деформации (рис. 6). Область, ограниченная сверху криволинейной поверхностью $a - b - c - d$, соответствует тем значениям скорости деформации, которые меньше скорости спонтанного удлинения $\dot{\epsilon}_0$. При равенстве этих скоростей величина $\bar{\eta}_0 = \bar{\eta}_n$. Таким образом, поверхность $a - b - c - d$ характеризует изменение полной вязкости системы как функции степени деформации при разных $\dot{\epsilon}$. Поверхность $c - d - e$ отражает поведение функции $\bar{\eta}_0 = f(\epsilon, \dot{\epsilon})$ при $\dot{\epsilon} \geq \dot{\epsilon}_0$. При постоянном значении удлинения функция $\bar{\eta}_0 = f(\dot{\epsilon})$ убывает, причем тем более сильно, чем больше степень деформации. Для интервала $\dot{\epsilon} \geq \dot{\epsilon}_0$ функция $\bar{\eta}_0 = f(\epsilon)$ при постоянной скорости деформации также убывает, но интенсивность ее падения уменьшается с ростом скорости.

Аналогичные исследования деформационного поведения пленок ДАЦ были проведены при 50 и 60° . Из полученных функциональных зависимостей установлено, что при повышении температуры полная продольная вязкость становится независимой от степени деформации системы в том же интервале удлинений (рис. 5, в).

ЛИТЕРАТУРА

1. Majury T. G., Wellard H. J. Simposio internazionale di chimica macromolecolare, 1955, p. 354.
2. Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Эдильян Э. С., Бресткин Ю. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 7, с. 485.
3. 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.
4. Фихман В. Д., Радушкиевич Б. В., Виноградов Г. В. Механика полимеров, 1972, № 6, с. 1104.
5. Фихман В. Д., Радушкиевич Б. В., Виноградов Г. В. В кн.: Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970, с. 18.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9.II.1982

FEATURES OF LONGITUDINAL FLOW OF CELLULOSE ACETATE FILMS IN ACTIVE MEDIA

Yevseev A. K., Panov Yu. N., Fréenk' S. Ya.

Summary

The behaviour of cellulose acetate films preliminary oriented in ethanol during uniaxial stretching in water-phenol mixture has been studied for regime of constant stress and constant force in the 40 - 60° temperature range. The analysis of obtained flow curves permits to explain the observed regularities in terms of «negative longitudinal viscosity». The internal source of this viscosity is apparently the mesophase formed in material. The direct rheological method of measuring of «negative longitudinal viscosity» is proposed.