

УДК 541.64:539.55:547.458.81

**ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ В СМЕСИ  
МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИД – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД**

Рожкова О. В., Мясоедова В. В., Крестов Г. А.

Исследованы вязкостные свойства растворов древесной целлюлозы в смеси метилморфолин-N-оксид с ДМСО и ТАЦ с различными степенями полимеризации в ДМСО и смеси метилморфолин-N-оксид с ДМСО в широкой области напряжений сдвига, интервале концентраций и температур. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации вязкого течения растворов целлюлозы и ТАЦ. Показано влияние сдвиговой деформации, температуры, концентрации, природы полимера и состава растворителей на возникновение и разрушение флукутационной сетки водородных связей в растворах целлюлозы и ее производных.

Изучение реологических свойств необходимо для решения вопросов о регулировании пленко- и волокнообразующих свойств неводных растворов целлюлозы и ее производных.

В то время как исследованию реологических свойств неводных растворов эфиров целлюлозы посвящено значительное число работ [1, 2], сведения об исследовании вязкости неводных растворов целлюлозы крайне ограничены [3] в связи с трудностями подбора растворителей.

Значительный интерес представляет сравнение реологических свойств неводных растворов целлюлозы и ее производных в новых композиционных растворителях.

В настоящей работе приведены результаты реологических исследований концентрированных растворов древесной целлюлозы и смеси метилморфолин-N-оксид с ДМСО и ТАЦ в ДМСО и смеси метилморфолин-N-оксид с ДМСО.

Образцами служили древесная целлюлоза марки FDj со степенью полимеризации (СП) 755; частично омыленный ТАЦ (ТУ-6-17-1016-78) с СП-700 и ТАЦ (ТУ-6-05-143-77) с СП-300.

Растворители – метилморфолин-N-оксид (ММО) (т. пл. 345 К, содержание воды 4 вес. %), полярный аprotонный растворитель – ДМСО (содержание воды 0,12 вес. %) очищали в соответствии с методикой [4].

Растворы ТАЦ в ДМСО и смеси ММО – ДМСО ( $x_{\text{ммо}}=0,1$  мол. доли); целлюлозы в смеси ММО – ДМСО ( $x_{\text{ммо}}=0,6$  мол. долей) приготавливали гравиметрически (333–363 К). Получали вязкие растворы полимеров желтого цвета концентрации 1–18 вес. % ( $1 \cdot 10^{-5}$ – $20 \cdot 10^{-5}$  мол. долей).

Проведен поляризационно-микроскопический анализ («Polar») в отношении отсутствия микрогетерогенности. Обнаружено, что растворы ТАЦ в ДМСО и в смеси ММО – ДМСО в отличие от растворов целлюлозы во всей области изученных концентраций изотропны. Растворы целлюлозы в поляризованном свете характеризуются анизотропными свойствами, свидетельством которых является спонтанно возникающее двулучепреломление (при определенных концентрационно-температурных условиях).

Измерение вязкости  $\eta$  растворов целлюлозы и ТАЦ проводили на ротационных вискозиметрах «Реотест-2» и «Реотест-2.1» (ГДР) с рабочими узлами цилиндр – цилиндр в интервале напряжений сдвига  $\tau=2,8$ –3000 Па и температур 298–363±0,5 К. Калибровку проводили по глицерину (ч. д. а.) при 298 К. Погрешность реологических измерений составляла не более 4 %.

Кривые течения растворов целлюлозы в системе ММО – ДМСО и ТАЦ в ДМСО и в смеси ММО – ДМСО наглядно показывают ход изменения вязкости растворов с увеличением напряжения сдвига при различных концентрациях полимера и температурах.

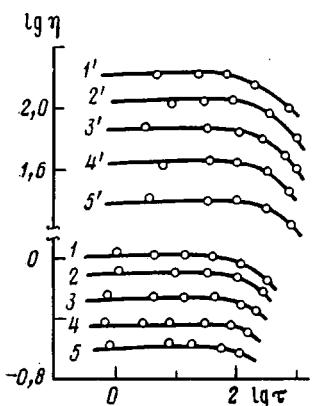


Рис. 1

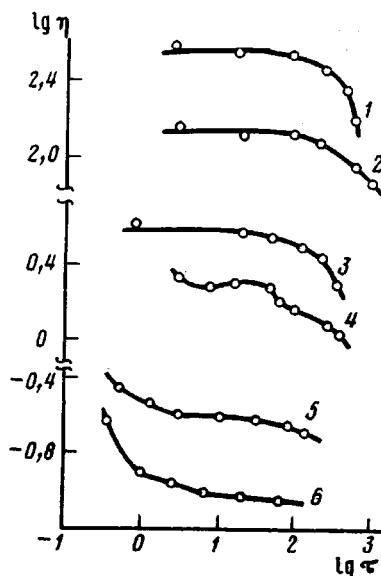


Рис. 2

Рис. 1. Кривые течения растворов ТАЦ (СП-700) в ДМСО; концентрация растворов 4,9 (1-5) и 14,6 вес.% (1'-5') при 298 (1, 1'), 303 (2, 2'), 313 (3, 3'), 323 (4, 4') и 333 К (5, 5')

Рис. 2. Кривые течения растворов ТАЦ (СП-300) (1-3) и целлюлозы (СП-755) (4-6) в смеси ММО – ДМСО. Концентрация растворов ТАЦ 17,9 (1, 2) и 6,1 (3) вес.%. Концентрация растворов целлюлозы 5,2 (4) и 1,1 вес.% (5, 6) при 298 (1, 3), 313 (2, 4, 5) и 333 К (6)

Как видно из рис. 1, при небольших напряжениях сдвига на кривых  $\eta=f(\tau)$  растворов ТАЦ имеется участок, где вязкость не зависит от напряжения сдвига. С увеличением сдвиговой деформации ( $\lg \tau > 2$ ) вязкость растворов ТАЦ уменьшается. По-видимому, при воздействии на полимерную систему сдвиговых сил определенного значения происходит постепенное разрушение пространственной сетки водородных связей, и вязкость растворов снижается. На кривых  $\eta=f(\tau)$  растворов целлюлозы (рис. 2) отсутствует участок, где вязкость не зависит от напряжения сдвига. С увеличением напряжения сдвига наблюдается постепенное понижение вязкости растворов целлюлозы.

При повышении концентрации целлюлозы характер кривой заметно меняется, и возрастает вогнутая форма кривой течения (при концентрации целлюлозы выше 5% по весу). Кроме того, при рассмотрении температурной зависимости вязкости в условиях сдвиговой деформации ранее [5] обнаружен экстремум на кривой  $\eta=f(T)$  для растворов целлюлозы в смеси ММО – ДМСО с определенной концентрацией полимера. В остальных случаях наблюдается снижение вязкости с повышением температуры (как для растворов ТАЦ, так и целлюлозы).

Увеличение температуры приводит к изменению структуры флюктуационной сетки и степени ее упорядочения. При повышении температуры межмолекулярные связи разрушаются тепловым движением. Это приводит к уменьшению вязкости растворов целлюлозы и ТАЦ.

Концентрационные зависимости реологических свойств растворов целлюлозы в смеси ММО – ДМСО и растворов ТАЦ в ДМСО и в смеси ММО – ДМСО представлены на рис. 3 и 4.

Концентрационные зависимости вязкости растворов целлюлозы и ТАЦ имеют различный характер. Для растворов целлюлозы (рис. 3, кривые 6–10) характерно наличие экстремума на концентрационных зависимостях. Первоначальное повышение концентрации целлюлозы приводит к возрастанию вязкости растворов целлюлозы в смеси ММО – ДМСО, затем вязкость достигает своего максимального значения, и при дальнейшем повышении содержания полимера значение вязкости уменьшается.

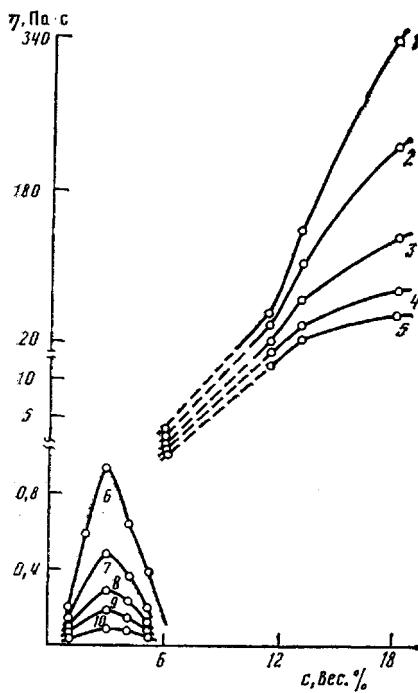


Рис. 3

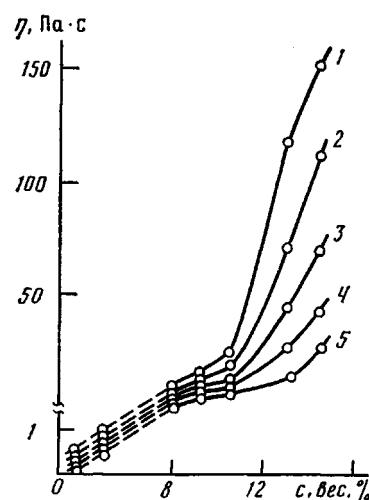


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационная зависимость вязкости растворов ТАЦ (СП-300) (1–5) и целлюлозы (СП-755) (6–10) в смеси ММО – ДМСО при  $\lg \tau = 2$  и 298 (1), 303 (2), 313 (3, 6), 323 (4, 7), 333 (5, 8), 343 (9) и 363 К (10)

Рис. 4. Концентрационная зависимость вязкости растворов ТАЦ (СП-700) в ДМСО при  $\lg \tau = 2$  и 298 (1), 303 (2), 313 (3), 323 (4) и 333 К (5)

Понижение температуры до 313 К усиливает проявление экстремального характера зависимости.

Для растворов ТАЦ в ДМСО и в смеси ММО – ДМСО (рис. 3, кривые 1–5 и рис. 4) характерно повышение вязкости с увеличением концентрации полимера. При этом, как видно из рисунков, на кривых  $\eta = f(c)$  можно выделить ряд участков. Первоначальное повышение концентрации ТАЦ (до  $\sim 10$  вес. %) приводит к повышению вязкости, более или менее точно описываемому линейным законом. Это связано с разрывом межмолекулярных связей ТАЦ с последующей сольватацией растворителем.

При дальнейшем повышении концентрации полимера в растворах рост вязкости усиливается, причем кривая приобретает нелинейный характер с перегибами. Вероятно, это обусловлено преобладанием взаимодействия полимер – полимер по сравнению с взаимодействием полимер – растворитель и возникновением упорядоченной флюктуационной сетки межмолекулярных связей.

На рис. 5 представлены зависимости скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  от напряжения сдвига в логарифмических координатах концентрированных растворов целлюлозы в смеси ММО – ДМСО и ТАЦ в ДМСО и смеси ММО – ДМСО при 298 и 313 К. Во всей области напряжений сдвига наблюдается линейный характер течения как растворов целлюлозы, так и ее производных. Как было отмечено, такого рода закономерность [6] присуща растворам волокнообразующих полимеров.

На основе полученных экспериментальных данных из графической зависимости  $\lg \eta - (1/T)$  рассчитаны величины кажущейся энергии активации вязкого течения  $E_k$ , которые могут служить для оценки интенсивности межмолекулярных взаимодействий.

Как видно из рис. 6, значения  $E_k$  растворов ТАЦ растут по мере повышения концентрации полимера немонотонно, и на полученной кривой четко виден перегиб в области концентрации полимера 8–10 вес. %, что

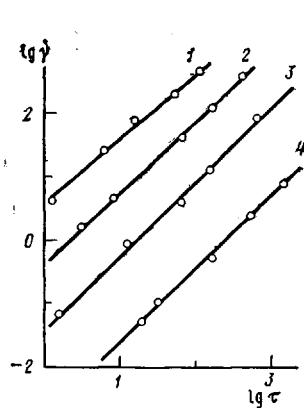


Рис. 5

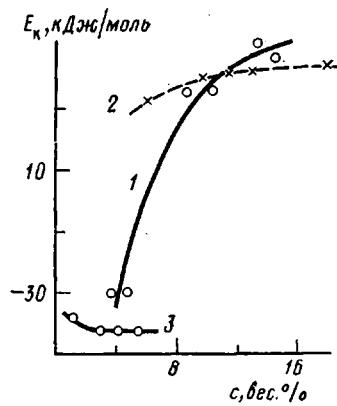


Рис. 6

Рис. 5. Реограммы концентрированных растворов целлюлозы (СП-755) (1, 2) и ТАЦ с СП-700 (3) и 300 (4) в смеси ММО – ДМСО (1, 2, 4) и в ДМСО (3) при 313 (1, 2) и 298 К (3, 4). Концентрации растворов 1,1 (1); 5,2 (2); 9,3 (3) и 17,9 вес. % (4)

Рис. 6. Концентрационная зависимость кажущейся энергии активации вязкого течения растворов ТАЦ с СП-700 (1) и 300 (2), а также целлюлозы с СП-755 (3) в ДМСО (1) и в смеси ММО – ДМСО (2, 3)

свидетельствует о существовании двух механизмов вязкого течения ТАЦ в различных концентрационных областях. Значения кажущейся энергии активации вязкого течения в эквивалентных концентрированных растворах целлюлозы значительно ниже, чем у растворов ТАЦ в тех же растворителях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Древаль В. Е., Курбаналиев М., Луцкий М. С., Беркович Н. Е., Гравновская И. М., Чарикова Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 9. С. 2044.
2. Klenkova N. J., Chlebosolova E. N. // Cellulose Chem. Technol. 1977. V. 11. № 2. Р. 191.
3. Коган Е. Г., Платонов В. А., Васильева Н. В., Балашова О. Е., Куличихин В. Г. // Хим. волокна. 1984. № 4. С. 30.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 439.
5. Рожкова О. В., Мясоедова В. В., Крестов Г. А. // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. Т. 2. Иваново, 1984. С. 433.
6. Геллер Б. Э. // Химия и химическая технология высокомолекулярных соединений. Ташкент, 1964. № 1. С. 142.

Институт химии неводных растворов АН СССР

Поступила в редакцию  
3.III.1986

#### VISCOSITY OF CELLULOSE AND ITS DERIVATIVES SOLUTIONS IN METHYLMORPHOLINE-N-OXIDE – DIMETHYLSULFOXIDE MIXTURE

Rozhkova O. V., Myasoedova V. V., Krestov G. A.

#### Summary

Viscosity of solutions of wood cellulose in methylmorpholine-N-oxide – DMSO mixture and of CTA of various degrees of polymerization in DMSO and methylmorpholine-N-oxide – DMSO mixture has been studied in the wide range of shear stresses, concentrations and temperatures. The values of apparent energy of activation of viscous flow of cellulose and CTA solutions were calculated. The effect of the shear strain, temperature, concentration, polymer nature and solvent composition on arising and fracture of the fluctuational network of hydrogen bonds in solutions of cellulose and its derivatives was shown.