

УДК 541.64:532.72:547.458.82

САМОДИФФУЗИЯ И ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В БЕНЗИЛОВОМ СПИРТЕ

Гафуров И. Р., Скирда В. Д., Маклаков А. И.,
Рыскина И. И.

Исследована особенность самодиффузии и процессы гелеобразования в растворах триацетата целлюлозы в бензиловом спирте методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Обнаружена аномалия зависимости коэффициентов самодиффузии макромолекул от температуры при гелеобразовании. Показано наличие в студне золь-фракции. Определены зависимости доли макромолекул золь-фракции от температуры и концентрации растворов. Предложено соотношение, описывающее кинетику гелеобразования в растворах.

Широкое применение гелей в промышленности в значительной мере определяет интерес к изучению процессов гелеобразования в полимерных растворителях [1–4].

Имеется большое количество экспериментальных данных по измерению вязкости, модуля упругости и т. д. [1, 2] в различных гелеобразующих системах. Указанные величины являются, однако, макроскопическими параметрами образца и только косвенно отражают молекулярную структуру образующихся гелей. Цель настоящей работы – исследование особенностей самодиффузии и процессов гелеобразования в растворах ТАЦ в бензиловом спирте методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

В качестве объекта исследования выбран ТАЦ с $M_n=1,24 \cdot 10^3$ и содержанием уксусной кислоты 62,7 %. Содержание полимера в образцах (растворах и гелях) изменяли в диапазоне весовых концентраций ω_2 от 0,05 до 0,3. Растворителем служил бензиловый спирт квалификации х.ч. Образцы готовили непосредственно в ЯМР пробирках с последующим прогреванием при 433 К до полной однородности и прозрачности раствора.

Измерения проводили на лабораторном импульсном спектрометре с частотой резонанса 60 МГц и с максимальной величиной импульсного градиента $g=50$ Тл/м.

Для определения характеристик самодиффузии использовали методики спинового эха Хана и стимулированного эха [5]. Измеряли средний коэффициент самодиффузии (КСД), который находили из начального наклона диффузионного затухания $A(g^2)$ (зависимости амплитуды спин-эха от величины g^2) [7]. Длительность δ импульсов градиента меняли в пределах от $4 \cdot 10^{-5}$ до $1,9 \cdot 10^{-3}$ с, интервал Δ между ними – от $2 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ с. Диффузионные затухания молекул растворителя и полимера легко разделялись вследствие большого различия КСД для них.

Точность определения КСД для молекул растворителя $\pm 3\%$, для молекул полимера $\pm 10\%$. Измерения проводили в интервале 343–433 К. Времена спин-спиновой релаксации T_2 находили с использованием методики спинового эха Хана и из спадов свободной индукции в случае малых значений T_2 ($<10^{-3}$ с).

Результаты исследований показали, что трансляционная подвижность растворителя в растворе ТАЦ – бензиловый спирт в изученном диапазоне температур и концентраций может быть описана единственным КСД D_{s1} . Самодиффузия же макромолекул характеризовалась спектром КСД. Причем обнаружено, что в гелях ТАЦ – бензиловый спирт имеются макромолекулы, характеризуемые практически нулевым значением КСД ($\leq 10^{-16}$ м²/м, что соответствует пределу чувствительности установки), – «неподвижные», и макромолекулы с заметной величиной КСД D_{s2} . Аналогичный результат обнаружен ранее в водных растворах агарозы [3, 4].

Форма диффузионного затухания для макромолекул в общем виде

может быть описана выражением

$$A(g^2) = A_2 \int_0^\infty \rho(D_{s2}) \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{s2}) dD_{s2} + A_2', \quad (1)$$

где γ — гиromагнитное отношение протонов; $t_d = \Delta - \frac{1}{3}\delta$ — время диффузии; в случае последовательности Хана $A_2 = A_{20} \exp(-2\tau_0/T_{21})$, $A_2' = A_{2a} \exp(-2\tau_0/T_{22a}) + A_{2b} \exp(-2\tau_0/T_{22b})$; τ_0 — интервал между 90 и 180° р.ч. импульсами; $A_{2a} + A_{2b} = A_g$ — доля макромолекул в геле, причем $A_g + A_{20} = 1$, A_{2a}, A_{2b} — доли макромолекул, описывающиеся практически нулевыми КСД, но с различными временами спин-спиновой релаксации T_{22a} и T_{22b} соответственно; A_{20} — доля подвижных макромолекул, характеризующаяся средним временем спин-спиновой релаксации T_{21} и средним коэффициентом самодиффузии $D_{s2} = \int_0^\infty \rho(D_{s2}) D_{s2} dD_{s2}$. Спектр КСД подвижных макромолекул хорошо описывается логарифмически нормальной функцией распределения

$$\rho(D_{s2}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D_{s2} \ln \sigma_s} \exp\left[-\frac{\ln^2(D_{s2}/D_{s0})}{2 \ln^2 \sigma_s}\right], \quad (2)$$

где $\ln^2 \sigma_s$ — ширина распределения, D_{s0} — наивероятнейшее значение D_{s2} . Типичный вид формы диффузионного затухания для макромолекул полимера в растворе и геле представлен на рис. 1. Форма диффузионного затухания для макромолекул в растворе описывается выражением (1), когда $A_2' = 0$ и зависит от времени диффузии (кривые 1, 2), причем ширина логарифмически нормального распределения $\ln^2 \sigma_s$ с ростом t_d уменьшается, а средний КСД \bar{D}_{s2} остается постоянным, т. е. имеются признаки, присущие обмену макромолекул [8] между состояниями с различными КСД. Обнаруженная зависимость $A(g^2)$ от t_d свидетельствует о существовании в растворах ТАЦ макромолекулярных флуктуационных образований — кластеров [8] с широким распределением их по размерам и о конечном времени жизни этих кластеров.

Установлено, что ширина логарифмически нормального распределения КСД описывается выражением

$$\ln^2 \sigma_s = \ln^2 \sigma_0 \exp(-t_d/\tau_k) \quad (3)$$

Здесь $\ln^2 \sigma_0 = \lim_{t_d \rightarrow 0} (\ln^2 \sigma_s)$, τ_k — параметр, характеризующий время жизни кластеров. В частности для образца с $\omega_2 = 0,1$ было найдено, что в области температур от 433 до 403 К время τ_k в уравнении (3) менялось от 600 до 1200 мс соответственно.

Анализ $A(g^2)$ для геля (рис. 1, кривая 3) показал, что подвижные макромолекулы, как и в растворе, характеризуются логарифмически нормальным спектром КСД и независящим от t_d средним значением \bar{D}_{s2} . Последнее показывает, что подвижные макромолекулы не испытывают в геле каких-либо ограничений диффузии и представляют собой макромолекулы, полностью не вошедшие в сетку геля, т. е. в золь-фракцию. «Неподвижные» макромолекулы могут быть подразделены на два вида с сильно различающимися временами релаксации: $T_{22a} \sim 10^{-2}$ с и $T_{22b} \sim 10^{-5}$ с и соответствующими «населенностями» A_{2a} и A_{2b} . Быстрорелаксирующие протоны, по-видимому, можно отнести к узлам [9] и напряженным участкам сетки геля, а медленно релаксирующие — к ненапряженным участкам сетки геля и к участкам полимерных цепей, закрепленных в узлах только одним концом. Отметим, что $T_{21} \approx T_{22a}$.

Обратимся к анализу температурных зависимостей средних коэффициентов \bar{D}_{s2} подвижных макромолекул и доли таких макромолекул в геле A_{20} . При понижении температуры образца в области температур гелеобразования, которая определяется как температура исчезновения текучести

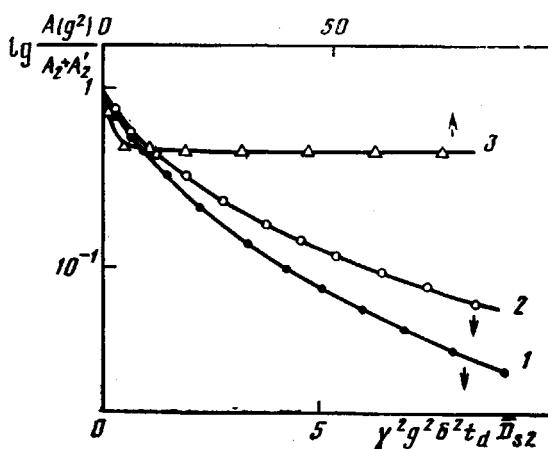


Рис. 1. Вид диффузионного затухания для макромолекул раствора ТАЦ в бензиловом спирте при $\omega_2=0,1$ и температурах 463 (1, 2) и 368 К (3); $t_d=30 \cdot 10^{-3}$ (1, 3) и $240 \cdot 10^{-3}$ с (2). Сплошные линии рассчитаны по выражению (1) и (2) при $A_2'=0$, $\bar{D}_{s2}=7,7 \cdot 10^{-12}$ м²/с (1, 2); $A_2'/A_2+A_2'=0,45$, $\bar{D}_{s2}=3,5 \cdot 10^{-12}$ м²/с (3) при $\ln^2 \sigma_a=0,9$ (1), 0,64 (2) и 1,1 (3)

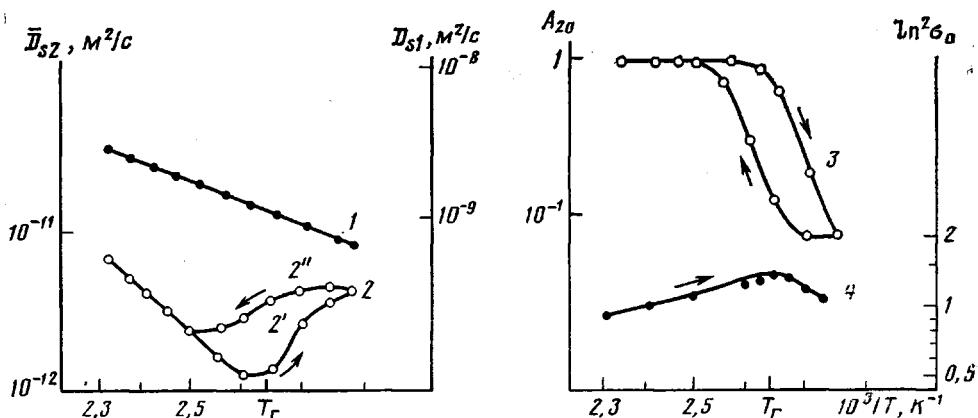


Рис. 2. Температурные зависимости КСД молекул растворителя (1), средних КСД подвижных макромолекул ТАЦ (2), доли макромолекул золь-фракции (3) и величины $\ln^2 \sigma_a$ (4) в растворе ТАЦ в бензиловом спирте при $\omega_2=0,1$. Стрелки на кривых указывают направление изменения температуры. Время выдержки при каждой температуре 30 мин. Пояснения в тексте

[10], коэффициенты \bar{D}_{s2} начинают расти (рис. 2, кривая 2'). При увеличении температуры образца в некоторой области также наблюдается аномальное поведение \bar{D}_{s2} : его уменьшение с ростом температуры (кривая 2''), причем кривые 2' и 2'' образуют обычную петлю гистерезиса, природа которой пока неясна.

Из сравнения зависимостей $\bar{D}_{s2}(T)$ и $A_{20}(T)$ (рис. 2, кривые 2, 3) видно, что аномалии в поведении \bar{D}_{s2} имеют место в той же области температур, в которой происходит изменение величины A_{20} . Такую зависимость \bar{D}_{s2} от температуры, вероятно, можно объяснить (принимая во внимание установленный выше факт существования в растворе различных по размерам кластеров), если представить гелеобразование как процесс последовательного выделения из раствора в гель прежде всего наиболее крупных кластеров, а затем более мелких. Таким образом, в золь-фракции остаются только самые малые по размерам кластеры, характеризующиеся большими КСД. В пользу такого предположения свидетельствует и то, что ширина логарифмически нормального распределения КСД подвижных макромолекул при образовании гель-фракции уменьшается с понижением температуры. Это видно из рис. 2 (кривая 4), где

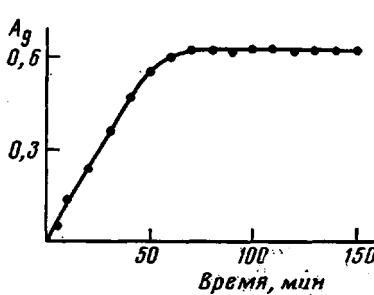


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость доли макромолекул, вошедших в сетку геля, от времени гелеобразования при 363 К для раствора с $\omega_2=0,1$

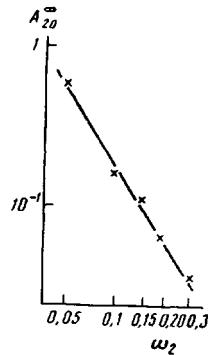


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость от концентрации полимера равновесной доли макромолекул, образующих золь-фракцию, при 353 К в системе ТАЦ – бензиловый спирт

приведена зависимость от температуры величины $\lim_{t_d \rightarrow 0} (\ln^2 \sigma_s)$. Необходимость экстраполяции на нулевые значения t_d обусловлена указанной выше зависимостью (3) формы диффузионного затухания от t_d .

В качестве другой причины может быть уменьшение локальной концентрации для подвижных макромолекул за счет входления части макромолекул в узлы сетки (где концентрация будет выше средней). Поэтому вследствие существования концентрационной зависимости КСД величина D_{s2} может расти. Однако в данном случае следует ожидать изменения КСД и для молекул растворителя, также чувствительных к концентрации полимера. Тем не менее, как видно из рис. 2 (кривая I), никаких характерных изменений на температурной зависимости D_{s1} при температурах гелеобразования не наблюдается. Это позволяет считать данное предположение менее вероятным по сравнению с предложенным выше.

Таким образом, гелеобразующие растворы характеризуются наличием макромолекулярных кластеров с широким распределением по размерам и с конечными временами жизни. Времена жизни растут при постоянной концентрации раствора с уменьшением температуры. При гелеобразовании происходит объединение этих кластеров посредством межмолекулярных взаимодействий и образование бесконечного кластера (каркаса студня). В первую очередь объединяются наиболее крупные по размерам кластеры, что является, по нашему мнению, наиболее вероятной причиной роста КСД макромолекул золь-фракции.

Была предпринята попытка проследить за ростом во времени доли A_g макромолекул, образующих сетку геля в процессе ее формирования. Типичный вид зависимости $A_g(t)$, полученный для $\omega_2=0,1$ раствора ТАЦ в бензиловом спирте при 363 К, показан на рис. 3. Было найдено, что зависимость $A_g(t)$ удовлетворительно описывается соотношением, известным в теории кристаллизации как уравнение Аврами

$$A_g(t) = A_g^\infty [1 - \exp(-kt^n)], \quad (4)$$

где $A_g^\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} A_g(t)$; n, k – константы.

Для исследованного раствора k и n имеют значения $0,9 \cdot 10^{-2}$ и 1,3 соответственно.

Параметр k в уравнении (4), очевидно, можно трактовать как константу скорости гелеобразования. С практической точки зрения более простой характеристикой представляется величина полуperiода гелеобразования $t_{1/2}$, соответствующая времени, при котором $A_g(t) = A_g^\infty / 2$, равная в нашем случае 31 мин. Установлено, что полупериод гелеобразования существенно зависит от концентрации и температуры образова-

ния геля. Другой важный характеристикой гелеобразующих систем является равновесное значение A_g^∞ доли макромолекул, находящихся в сетке геля. Из сравнения кривых рис. 2 (кривая 3) и рис. 3 видно, что A_g^∞ зависит от температуры, увеличиваясь при ее уменьшении. Так, при 363 К $A_g^\infty=0,65$ (рис. 3), а при 348 К $A_g^\infty=0,92$ (рис. 2, кривая 3). Значение A_g^∞ зависит также и от концентрации. Полученная зависимость $A_g^\infty=1-A_g^\infty$ для гелей ТАЦ в бензиловом спирте при 253 К от концентраций приведена на рис. 4. Как видно, в области исследованных концентраций данная зависимость подчиняется выражению

$$A_{20}^\infty=A \exp(-B\omega_2), \quad (5)$$

где A и B – константы, зависящие от температуры. Подставляя в уравнение (5) значения $A_{20}^\infty=1$, можно определить критическую концентрацию гелеобразования ω_{kp} (концентрация, начиная с которой возможно образование гель-фракции). Для случая, показанного на рис. 4, $\omega_{kp}=0,035$, что согласуется с данными работы [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. И. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974.
2. Папков С. И. Процессы студнеобразования в полимерных системах. Т. 1. Саратов, 1985. С. 5.
3. Масимов Э. А., Скирда В. Д., Пименов Г. Г., Ибрагимов Ч. И. // Докл. АН ССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 919.
4. Маклаков А. И., Пименов Г. Г., Скирда В. Д. // Процессы студнеобразования в полимерных системах. Т. 1. Саратов, 1985. С. 28.
5. Tanner J. E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 5. P. 2523.
6. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Сундуков В. И. // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 6. С. 122.
7. Маклаков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2502.
8. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Маклаков А. И. // Докл. АН ССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 638.
9. Борисова Т. И., Лишинц М. И., Чичагова Е. Р., Шевелев В. А., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 875.
10. Рыскина И. И., Аверьянова В. М. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2189.

Казанский государственный университет
имени В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
4.III.1987

SELF DIFFUSION AND GELATION IN SOLUTIONS OF CELLULOSE TRIACETATE IN BENZYL ALCOHOL

Gafurov I. R., Skirda V. D., Maklakov A. I., Ryskina I. I.

Summary

The feature of selfdiffusion and gelation processes in solutions of cellulose triacetate in benzyl alcohol have been studied by NMR method with impulse gradient of magnetic field. The anomaly of dependence of coefficients of selfdiffusion of macromolecules on temperature at gelation was found. The presence of the sol fraction in gels was shown. The dependences of the fraction of sol fraction macromolecules on temperature and concentration were determined. The expression describing the kinetics of gelation in solutions was proposed.