

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 32

1990

№ 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:534.6:547.458.82

© 1990 г. В. Н. Худайбердыев, Г. А. Будницкий, В. А. Бакунов,
Р. Р. Валетов, Л. Ф. Майборода, Э. М. Уранская

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСТВОРАХ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Представлены результаты исследования амплитудного коэффициента поглощения и скорости распространения продольных акустических волн в растворах диацетата целлюлозы ДМАА шести концентраций в диапазоне частот 0,02–150 МГц при температурах от 280 до 420 К. Анализ релаксационных и термодинамических параметров показал, что наиболее вероятным механизмом акустической дисперсии является движение участков макромолекул, а особенности свойств растворов при концентрациях >20 вес.% связаны с упорядочением взаимодействия с растворителем.

Свойства химических волокон в значительной степени зависят от строения полимерного раствора, из которого они формируются. В связи с этим изучение механизмов молекулярного взаимодействия в подобных системах представляется актуальным [1].

Учитывая, что акустические методы позволяют обнаружить структурные изменения полимерных материалов и ряд их физико-химических свойств [2, 3], была предпринята попытка – изучить акустические свойства полимерных растворов диацетата целлюлозы (ДАЦ) в ДМАА с целью установления их корреляции с эксплуатационными характеристиками формуемых волокон.

Исследовали растворы ДАЦ с $M=4,5 \cdot 10^4$ в ДМАА с концентрациями $c=16,0; 19,7; 26,1; 30,3; 33,0; 38,3$ вес.%.

Растворитель перед исследованием подвергали предварительной очистке с помощью вакуумной перегонки. Измерения амплитудного коэффициента поглощения α и скорости распространения v продольных акустических волн проводили в диапазоне частот $f=0,02\text{--}150$ МГц при $T=280\text{--}420$ К. Устройство и принцип действия экспериментальных установок подробно описано в работах [4, 5]. Относительная погрешность определения величин v и α составляла $\sim 0,5$ и $\sim 12\%$ соответственно.

Измерение изменения α и v в ДМАА показало, что при $f=0,4\text{--}50$ МГц не наблюдается акустическая релаксация в растворителе, а при $f>50$ МГц имеет место релаксационный процесс со временем $\tau_a \approx 10^{-3}$ с.

Для исследованных концентраций ДАЦ в ДМАА в пределах ошибок определения изменение v от f не обнаружено, а их значения с ростом c увеличиваются. Так, при 343 К, если для раствора с $c=19,7\%$ значение $v=1330$ м/с, то для $c=38,3\%$ $v=1378$ м/с. Результаты расчета температурных коэффициентов скорости ультразвука указывают, что они максимальны для $c=26,1\%$ ($\sim -3,6$ м/с·К) и свидетельствуют о повышенной температурной стабильности этой системы.

Изучение частотной зависимости α позволило обнаружить в растворах полимера релаксационный процесс со временем $\tau_a \approx 10^{-7}$ с. Изменение α

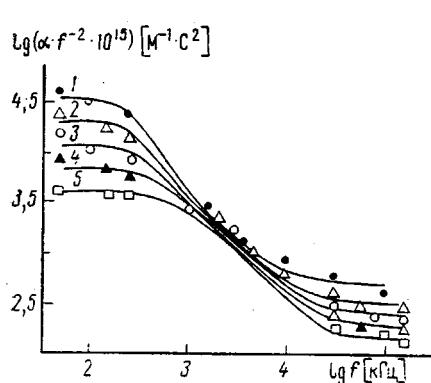


Рис. 1

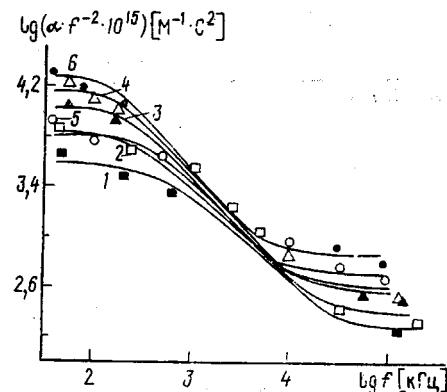


Рис. 2

Рис. 1. Частотная зависимость α/f^2 для 19,7%-ного раствора ДАЦ в ДМАА при 283 (1), 303 (2), 323 (3), 343 (4) и 363 К (5). Кривые рассчитаны по формуле (1)

Рис. 2. Частотная зависимость α/f^2 для растворов ДАЦ в ДМАА при 343 К и концентрациях $c=16,0$ (1); 19,7 (2); 26,1 (3); 30,3 (4); 33,0 (5) и 38,3% (6)

описывается формулой [6]

$$\frac{\alpha}{f^2} = \sum_{i \geq 1} \frac{A_{ai}}{1 + \omega^2 \tau_{ai}^{-2}} + B, \quad (1)$$

где A_{ai} и τ_{ai} — постоянная и время релаксации i -го релаксационного процесса соответственно; $\omega = 2\pi f$ — круговая частота; B — высокочастотный предел поглощения.

Для иллюстрации изменения α в зависимости от T на рис. 1 представлена частотная зависимость величины α/f^2 для раствора полимера с $c=19,7\%$. Видно, что с увеличением T поглощение, а также рассчитанные релаксационные параметры A_a , B , τ_a уменьшаются. Подобные температурные зависимости наблюдаются и для растворов полимеров при других концентрациях. Вместе с тем увеличение концентрации ДАЦ приводит к росту α/f^2 , A_a , B и τ_a (рис. 2).

На основе полученных данных с использованием представлений работы [6] рассчитали эффективную энталпию ΔH_a^\neq , свободную энталпию ΔF_a^\neq и энтропию ΔS_a^\neq активации обнаруженного релаксационного процесса. Подчеркнем, что величины ΔH_a^\neq и ΔS_a^\neq принимают наибольшее значение для растворов с $c=26,1$ и $33,0\%$ ($\Delta H_a^\neq \sim 23$ кДж/моль и $\Delta S_a^\neq \sim -110$ Дж/моль·град). Рассматривая результаты исследований в рамках модели гауссовых субцепей, эту особенность в изменении термодинамических параметров можно объяснить только наибольшим взаимодействием разных по длине участков цепи макромолекул с растворителем. Естественно, при $c=26,1\%$ эти участки имеют несколько большую длину, нежели для $c=33,0\%$.

Исходя из эмпирических значений времени релаксации $\tau_{a \text{ мин}}$ для наименьшей из рассмотренных концентраций полимера рассчитали длину подвижного сегмента l по соотношению

$$l = \sqrt{\frac{4kT\tau_{a \text{ мин}}}{\pi\eta}},$$

где k — постоянная Больцмана, η — коэффициент сдвиговой вязкости растворителя. В частности, при 293 К $l \approx 37$ Å. Отметим, что это значение удовлетворительно согласуется с длиной сегментов для других эфиров целлюлозы [7, 8].

Таким образом, на низших из исследованных частот основной вклад в акустическую дисперсию вносит движение крупномасштабных гибких участков цепи полимера. Обнаруженные особенности в изменении значений температурных коэффициентов скорости распространения акустических волн и термодинамических параметров релаксационного процесса указывают на существование упорядоченных структур в растворах при концентрациях $>20\%$. Полученные данные приближают решение задачи об экспресс-методе оценки эксплуатационных свойств, в частности, полых волокон по характеристикам исходного раствора. Так, обнаруженная особенность свойств раствора при $c=26,1\%$ проявляется в реальных свойствах полых волокон в их наибольшей производительности. Например, производительность полых ДАЦ-волокон, сформованных из 26,1; 30,3; 33,0 и 38,3%-ных растворов ДАЦ в ДМАА, при давлении 1,5 МПа равна 894, 574, 179, 150 л/м²·сут соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С. П. Полимерные волокнистые материалы. М., 1986. С. 220.
2. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. №. 9. С. 1907.
3. Михайлов И. Г., Шагалова Л. А. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 89. № 5. С. 829.
4. Колесников А. Е. Ультразвуковые измерения. М., 1982. С. 248.
5. Худайбердыев В. Н. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент: Отдел теплофизики АН УзССР, 1981. С. 20.
6. Мезон У. Физическая и техническая акустика. М., 1968. С. 240.
7. Григорьев С. Б., Михайлов И. Г., Сафина Э. Б. // Вестн. ЛГУ. 1978. № 10. С. 59.
8. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 719.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
19.12.88

Отдел теплофизики АН УзССР

УДК 541.64:545.544

© 1990 г. В. Ф. Павлова, Н. Е. Шадрина, А. В. Дмитренко

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Методом газовой хроматографии изучено разложение сополимеров стирола с N-винилпирролидоном в потоке гелия в интервале температур 823–1173 К. Для этих сополимеров реализуется как радикально-цепной распад макроцепи с выделением исходных мономеров, так и статистический распад звена N-винилпирролидона с внутримолекулярной передачей атома водорода и образованием 2-бутинала и аллиламина, причем с повышением температуры вклад последнего возрастает. В указанном интервале температур пиролиз сополимеров, химически привитых к кремний-диоксидодержащим наполнителям, происходит аналогичным образом. На основании установленной зависимости относительного выхода характеристических компонентов от состава сополимеров показана применимость метода пиролитической газовой хроматографии для количественного определения состава привитых и непривитых сополимеров.

В литературе отсутствуют данные о закономерностях высокотемпературного разложения сополимеров стирола с N-винилпирролидоном (ВП). Между тем эти результаты могли бы представить интерес с точки зрения применимости метода пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) для анализа состава данных объектов. Это особенно важно для сополимеров стирол – ВП, привитых к поверхности дисперсных неорганических материалов (аэросилу, силикагелю), поскольку определение их состава традиционными методами, например элементным анализом, затруднено, так