

УДК 541.64.532.73:547.458.81

## РЕОЛОГИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ

© 1997 г. Н. В. Блейшмидт\*, В. Е. Древаль\*, О. Е. Бородина\*\*, Л. К. Голова\*\*,  
В. Г. Куличихин\*

\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

\*\*Всероссийский научно-исследовательский институт полимерных волокон с опытным заводом  
141009 Мытищи Московской обл., ул. Колонцова, 5

Поступила в редакцию 18.03.97 г.  
Принята в печать 14.04.97 г.

Проведено комплексное исследование реологических характеристик растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде в широкой области составов при 90–120°C. Вязкость растворов с концентрацией  $c < 0.18$  мас. долей целлюлозы подчиняется закономерностям, характерным для растворов гибкоцепных полимеров. Показано, что целлюлоза образует в растворе сетку узлов межмолекулярных контактов, плотность которой значительно выше плотности сетки в растворах гибкоцепных полимеров. Это, наряду с повышенной жесткостью цепи целлюлозы, приводит к значительно более высоким значениям модулей упругости. Для исследованных растворов характерно резкое расширение спектра времен релаксации с увеличением концентрации. При концентрации  $c > 0.18$  мас. долей полимера наблюдается значительное увеличение степени структурированности растворов, что приводит к аномальному возрастанию их времени релаксации, вязкости, энергии активации вязкого течения и упругости.

### ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза является одним из наиболее распространенных полимеров, имеющим практически неисчерпаемую сырьевую базу. Однако перевод макромолекул целлюлозы в вязкотекущее состояние без образования производных целлюлозы и особенно получение высококонцентрированных растворов является важной проблемой, не полностью решенной, вследствие особенностей химического строения и структуры целлюлозы.

Как известно, целлюлоза представляет собой регулярный полимер, каждое элементарное звено которого содержит три гидроксильные группы, образующих одну внутри- и две межмолекулярные водородные связи. По своему строению целлюлозу относят к полужесткоцепным полимерам, поскольку длина сегмента Куна для нее оценивается величиной порядка 100 Å [1].

Наиболее подходящим растворителем для целлюлозы является N-метилморфолин-N-оксид (ММО). Экологическая чистота этого растворителя и высокая активность взаимодействия с целлюлозой инициировали интенсивные исследования процесса растворения и свойств растворов в целях создания оптимальной технологии получения волокон и пленок [2–5].

Основная проблема состоит в получении высококонцентрированных растворов целлюлозы в ММО. В обычных условиях удается получить од-

нородные растворы с концентрацией целлюлозы 10–15 мас. % [6]. Дальнейшее увеличение содержания целлюлозы в растворах сопряжено с достижением “предела растворимости”, выше которого в растворе остаются частицы нерастворившихся волокон целлюлозы. В литературе имеется лишь несколько работ, посвященных изучению реологических свойств растворов целлюлозы в ММО [7–9]. При этом один из них носят характер предварительных исследований, в других выявление оптической анизотропии и закономерностей реологического поведения растворов, содержащих до 24% целлюлозы, осложнялось фазовой неоднородностью системы и эффектом фотоупругости.

В работе [10] было предложено принципиально новое решение проблемы прямого растворения целлюлозы в ММО. При предварительной твердофазной обработке целлюлозы и кристаллического ММО (содержание воды до 8%) в условиях одновременного воздействия сдвиговых деформаций и сжатия между целлюлозой и ММО протекают реакции твердофазного комплексообразования, энталпия взаимодействия которых совпадает с энталпией растворения целлюлозы в расплаве ММО [11]. Полученные “твёрдые предрастворы” содержат до 50% целлюлозы. При последующем воздействии температуры и деформации такие системы плавятся и переходят в состояние истинного раствора с высокой степенью гомогенности. Размер гетерочастиц в растворах,

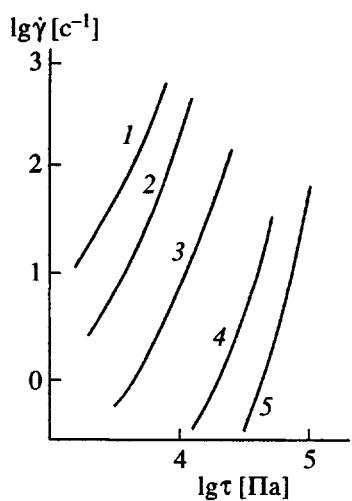


Рис. 1. Кривые течения растворов целлюлозы в ММО с концентрацией 0.092 (1), 0.138 (2), 0.184 (3), 0.23 (4) и 0.27 мас. долей (5) при 110°C.

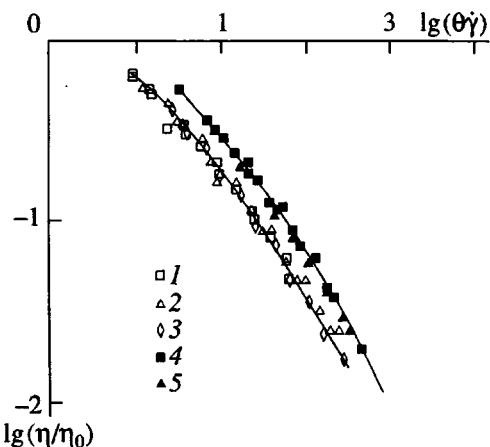


Рис. 2. Обобщенная характеристика вязкостных свойств растворов целлюлозы с концентрацией 0.092 (1), 0.138 (2), 0.184 (3), 0.23 (4) и 0.27 мас. долей (5).

содержащих 20–50% целлюлозы, определенный с использованием оптического спектра мутности, позволяет рассматривать эти растворы как однофазные [11]. Возможность получения однофазных высококонцентрированных растворов целлюлозы в ММО создает возможность проведения направленных исследований свойств этих растворов и их структурных особенностей.

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию вязких, упругих и релаксационных характеристик растворов целлюлозы в ММО в широком диапазоне составов. При этом ставилась задача изучить реологическое поведение в областях линейной и нелинейной вязкоупругости,

характеризующее поведение растворов с неизменной и измененной внешним воздействием структурой.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали растворы, содержащие от 0.092 до 0.27 мас. долей целлюлозы. Для их приготовления использовали байкальскую хвойную целлюлозу со степенью полимеризации, равной ~600, предварительно измельченную до порошкообразного состояния. Растворителем служил ММО, содержащий 8% воды и являющийся при нормальных условиях твердым кристаллическим веществом ( $T_{пл} = 120^{\circ}\text{C}$ ). Твердые предрастворы получали при твердофазной обработке целлюлозы и ММО в лабораторных измельчителях. Их плавление с образованием текучих растворов проходило непосредственно в рабочем узле реологического прибора.

Предварительные исследования при 100°C показали, что растворы целлюлозы в ММО достаточно термостабильны. Их вязкость остается неизменной при термостатировании в течение 2 ч. При вторичном пропускании раствора через капилляр вискозиметра его вязкость не изменяется. Это свидетельствует о том, что прогревание и плавление в резервуаре вискозиметра твердого предрастрова целлюлозы в ММО достаточны для получения гомогенного текучего раствора. О гомогенности таких растворов судили по данным микроскопии.

Реологические свойства растворов изучали в режимах непрерывного и периодического деформирования в области 90–120°C, при напряжениях сдвига до  $10^5$  Па и частотах деформирования от  $6 \times 10^{-3}$  до 30 рад/с. Температурный интервал исследования ограничивался снизу температурой кристаллизации раствора [4], сверху – его термодеструкцией.

Вязкостные свойства исследовали методом капиллярной вискозиметрии на микровискозиметре МВ-ЗМ в условиях постоянной нагрузки [12]. Использование капилляров с отношением длины  $L$  к диаметру  $D$ , равное 5–40, показало, что поправка на входовые эффекты мала ( $1–1.5D$ ), и для капилляров с большим значением  $L/D$  ее можно пренебречь. Результаты обрабатывали согласно общепринятой методике с учетом поправки Вайссенберга–Рабиновича [13].

При исследовании разбухания растворов целлюлозы выходящие из капилляра экструдаты принимали в силиконовое масло для устранения их вытяжки под собственным весом. Отжиг экструдатов при 100°C в течение 120 мин не обнаружил заметного изменения их диаметра  $d$ . Использование капилляров с  $L/D$  от 10 до 20 показало, что найденные значения  $d/D$  не зависят от величины  $L/D$ . На величину разбухания не влияло и

отношение  $D$  к диаметру резервуара, из которого раствор поступал в капилляр.

Исследование вязкоупругих свойств при гармонических малоамплитудных сдвиговых деформациях проводили с помощью виброреометра ВР-74 в режиме вынужденных колебаний [14]. Амплитуда деформации составляла 1.7–4.4%, причем ее изменение в 2–3 раза не влияло на полученные результаты. Учитывая высокую гигроскопичность ММО, приготовление растворов и эксперименты проводили в условиях, исключающих попадание в раствор влаги воздуха.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Вязкостные свойства

На рис. 1 представлены кривые течения исследованных растворов при 110°C, которые свидетельствуют о существенно неニュтоновском характере их течения. Аналогичные кривые течения были получены при 90–120°C. Как видно, степень аномалии вязкости практически не зависит от температуры и значительно увеличивается с ростом концентрации.

Результаты измерения вязкости при 90–120°C концентраций 0.092–0.27 м. д. были представлены в обобщенном виде в координатах  $\lg(\eta/\eta_0) - \lg(\theta\dot{\gamma})$ , где  $\eta$  – эффективная,  $\eta_0$  – начальная вязкость,  $\theta$  – время релаксации,  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига. При этом начальные значения вязкости были определены из кривых течения путем экстраполяции линейной зависимости  $\lg\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$  к  $\tau \rightarrow 0$  [15]. Время релаксации было рассчитано, согласно Bueche [16], как  $\theta = 12M\eta_0/\pi^2 cRT$ , где  $M$  – молекулярная масса целлюлозы,  $c$  – концентрация полимера в растворе ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $T$  – температура (К). Видно (рис. 2), что в этом случае результаты для растворов, содержащих до 0.184 мас. долей целлюлозы, подчиняются единой температурно- и концентрационно-инвариантной зависимости, как это характерно для растворов гибкоцепных полимеров [16]. Полученная обобщенная кривая описывается соотношением  $\eta/\eta_0 = [1 + k(\theta\dot{\gamma})^x]^{-1}$ , где  $k = 0.33$ ,  $x = 0.75$ . Для более концентрированных растворов также наблюдается температурная и концентрационная инвариантность. Однако соответствующая обобщенная кривая смешена в область больших значений  $\theta\dot{\gamma}$ . При этом для нее  $k = 0.16$ ,  $x = 0.75$ . Понятно, что обусловлено структурными изменениями в растворах целлюлозы при  $c > 0.18$  мас. долей.

Концентрационная зависимость начальной вязкости растворов целлюлозы при 110°C представлена на рис. 3. Показаны также значения  $\eta_0$ , найденные при динамических измерениях, которые более подробно будут рассмотрены ниже.

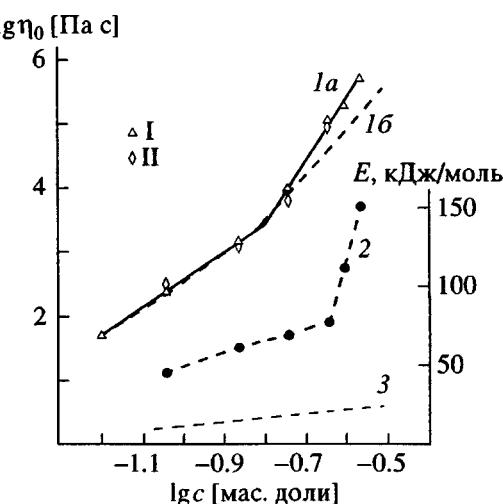
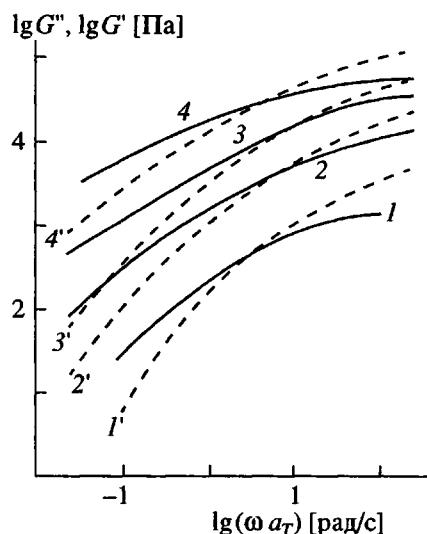


Рис. 3. Зависимости начальной вязкости (1a, 1b) и энергии активации течения растворов целлюлозы (2) и растворов ПИБ [23] (3) от концентрации: 1a – экспериментальные точки, полученные из данных при непрерывном деформировании (I) и периодическом деформировании (II), 1b – расчет по уравнению Bueche.

Видно, что оба метода определения  $\eta_0$  дают практически совпадающие результаты. Точка для раствора с  $c = 0.05$  мас. долей была получена обработкой собственных и литературных [17] данных.

Для растворов с  $c < 0.18$  мас. долей результаты экспериментов описываются эмпирическим выражением  $\eta_0 \sim c^a$ , где  $a = 4.8$ . Как видно, величина показателя степени близка к типичным значениям этого параметра для растворов гибкоцепных полимеров [15]. Такого рода зависимость обычно связывают с существованием в растворе флюктуационной сетки контактов между макромолекулами, называемой сеткой зацеплений [15, 18]. Полученный результат согласуется с тем, что концентрация исследуемых растворов значительно выше критической концентрации, отвечающей перекрыванию сфер макромолекулярных клубков  $c_{kp} \sim 1/[\eta]$ , где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость. Величина  $[\eta]$  была рассчитана обычным способом по уравнению Марка–Куна–Хаувинка со значениями констант  $K = 8.7 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.66$  [17]. При этом было найдено, что  $c_{kp} \sim 0.004$  мас. долей. В области  $c \sim 0.18$  мас. долей происходит возрастание углового коэффициента зависимости  $\lg \eta_0$  от  $\lg c$  в 2 раза. Последнее косвенно свидетельствует об изменении структурного состояния растворов целлюлозы при повышенных концентрациях.

В последние годы уделяется значительное внимание количественному описанию зависимости начальной вязкости растворов гибко- и полужесткоцепных полимеров от различных параметров [19].



**Рис. 4.** Частотные зависимости модулей потерь  $G''$  (1–4) и упругости  $G'$  (1'–4') растворов целлюлозы в ММО с концентрацией 0.092 (1, 1'), 0.138 (2, 2'), 0.184 (3, 3') и 0.23 мас. долей (4, 4') при 100°C.

Мы пытались применить к обработке полученных данных теорию Bueche [16], согласно которой для растворов гибкоцепных полимеров в области существования сетки зацеплений

$$\begin{aligned} \lg \eta_0 / k_Z = & 3.4 \lg Z + 4 \lg c + \\ & + 0.434 \{ \Phi_2 [0.025 + (\Delta\alpha)_2 (T - T_c)] + \\ & + (1 - \Phi_2) [0.025 + (\Delta\alpha)_1 (T - T'_c)] \}^{-1}, \end{aligned}$$

где  $k_Z$  – постоянная,  $Z$  – степень полимеризации полимера,  $\Phi_2$  – его объемная доля в растворе,  $T_c$  и  $T'_c$  – температуры стеклования полимера и растворителя соответственно (К);  $(\Delta\alpha)_2$  и  $(\Delta\alpha)_1$  – температурный коэффициент расширения свободного объема полимера  $\sim (4.8 \times 10^{-4})$  и растворителя  $\sim (10^{-3})$ .  $T'_c$  оценивали согласно соотношению  $T'_c = 0.65 T_{\text{пл}}$  [20]. Кроме того, для целлюлозы  $T_c = 493$  К [21], и член  $\Phi_2 [0.025 + (\Delta\alpha)_2 (T - T_c)]$  в уравнении Бики при использованных температурах экспериментов имеет отрицательное значение, поэтому в соответствии с работой [22] принимали, что он равен нулю.

Из рис. 3 видно, что расчетная зависимость совпадает с экспериментальной с точностью до постоянной  $k_Z$  вплоть до  $c = 0.18$  мас. долей. Было также обнаружено, что это уравнение описывает  $\eta_0$  растворов целлюлозы в ММО в исследованном диапазоне концентраций и при других температурах (от 90 до 120°C), причем во всех случаях  $\lg k_Z = 12.7$ . Однако для растворов с  $c > 0.18$  мас. долей найденная зависимость вязко-

сти от концентрации становится более сильной, чем предсказывается теорией Бики.

Из температурной зависимости вязкости в аррениусовых координатах (которая при  $c < 0.27$  мас. долей остается линейной) была найдена энергия активации вязкого течения  $E$ . Для раствора с  $c = 0.27$  мас. долей в диапазоне 100–120°C зависимость вязкости от обратной температуры нелинейна, по-видимому, из-за усиления структурирования в растворе. В этом случае была определена условная ("эффективная") энергия активации по углу наклона касательной к кривой  $\lg \eta_0 (1/T)$  при 110°C. Концентрационная зависимость энергии активации также приведена на рис. 3.

Для растворов с  $c = 0.23$  мас. долей величина  $E$  сравнительно слабо зависит от концентрации, монотонно увеличиваясь от 50 до 70 кДж/моль. При дальнейшем увеличении содержания целлюлозы в растворе происходит резкий рост  $E$ . На рис. 3 для сравнения приведена также концентрационная зависимость  $E$  для растворов типичного гибкоцепного полимера – полизобутилена (ПИБ). Видно, что значения  $E$ , полученные для растворов целлюлозы, в 5–8 раз выше, чем для растворов ПИБ, причем это различие резко увеличивается при  $c > 0.2$ –0.25 мас. долей.

В целом результаты измерения  $E$ , как и результаты исследования неньютоновского течения и  $\eta_0$ , свидетельствуют об усилении структурирования в растворе при  $c > 0.2$  мас. долей.

#### Вязкоупругие и высокоэластические свойства

На рис. 4 приведены зависимости модулей упругости  $G'$  и потерь  $G''$  от частоты деформирования  $\omega$  при 100°C. Исходные величины  $G'$  и  $G''$  были измерены при 90–120°C. Их приведение к 100°C осуществляли, как обычно, путем сдвига вдоль оси  $\lg \omega$  на параметр  $\lg a_T$  [18]. При этом величина  $a_T$  практически совпадала с отношением вязкостей при температуре опыта и при 100°C. При низких частотах наблюдается область текучего состояния, в которой  $G' \sim \omega^2$ ,  $G'' \sim \omega$ , а при высоких – переход в высокоэластическое состояние.

В соответствии с эмпирическим правилом Кокса–Мерца [15], на рис. 5 представлены зависимости  $\eta(\dot{\gamma})$  и частотные зависимости комплексной вязкости  $\eta^*(\omega)$ . Видно, что для растворов каждой концентрации зависимости  $\eta(\dot{\gamma})$  и  $\eta^*(\omega)$  при условии  $\dot{\gamma} = \omega$  близки или практически совпадают. Это позволяет по динамическим данным предсказывать вязкость растворов целлюлозы в нелинейной области их деформирования.

Данные рис. 4 позволяют найти такую важную характеристику, как начальный модуль высокоэластичности  $G_0$ . Это тем более важно, что сведения о значениях  $G_0$  для растворов целлюлозы в

литературе отсутствуют. Расчет  $G_0$  был проведен для области низких частот по формуле  $G_0 = (G'')^2/(G')$ , вытекающей из известных соотношений линейной вязкоупругости [15, 18].

На рис. 6 показана концентрационная зависимость  $G_0$  растворов целлюлозы в ММО при 100°C. Там же для сравнения приведена зависимость  $G_0(c)$  для растворов высокомолекулярного ПИБ при 25°C, которая типична для растворов различных гибкоцепных полимеров с широким ММР. Видно, что значения модуляй растворов целлюлозы значительно выше, чем в случае растворов ПИБ, и увеличиваются с ростом концентрации значительно сильнее. Такое различие обусловлено, по-видимому, большей жесткостью цепи целлюлозы, а также большей плотностью сетки физических контактов между цепями.

Полученные значения  $G_0$  позволяют оценить плотность "сетки зацеплений" в растворах целлюлозы, характеризуемую степенью полимеризации отрезка цепи между узлами сетки  $Z_e$ . Для расплавов и концентрированных растворов гибкоцепных полимеров, по аналогии со сплошными

эластомерами  $G_0 = \frac{K_1 \rho R T}{M_0 Z_e}$ , где  $\rho$  – плотность по-

лимера, а в случае концентрированного раствора – концентрация  $c$ , имеющая ту же размерность, что и  $\rho$ ,  $M_0$  – молекулярная масса звена цепи полимера,  $K_1$  – параметр, зависящий от особенностей ММР полимера [18]. Можно предположить, что значения  $K_1$  для концентрированных растворов полимеров с широким ММР различаются мало, так как для них наблюдается одинаковая зависимость  $G_0$  от концентрации [24]. Тогда при одинаковой концентрации растворов

$$(Z_e)_{\text{ПИБ}} / (Z_e)_{\text{Ц}} = \\ = (G_0)_{\text{Ц}} (M_0)_{\text{Ц}} T_{\text{ПИБ}} / (G_0)_{\text{ПИБ}} (M_0)_{\text{ПИБ}} T_{\text{Ц}},$$

где индексы ПИБ и Ц относятся к  $Z_e$ ,  $G_0$ ,  $M_0$  и температуре опыта  $T$  для растворов целлюлозы и ПИБ соответственно. Заметим, что в качестве  $(M_0)_{\text{Ц}}$  использовали ММ элементарного звена цепи целлюлозы.

Видно (рис. 6), что в растворе с  $c = 0.092$  мас. долей отношение  $(Z_e)_{\text{ПИБ}} / (Z_e)_{\text{Ц}} \sim 5$ , и оно возрастает до  $\sim 15$  при переходе к раствору с  $c = 0.23$  мас. долей полимера.

Так как для растворов полимеров  $Z_e \varphi_2 = (Z_e)_n$ , где  $(Z_e)_n$  – степень полимеризации отрезка цепи между узлами сетки зацеплений для расплава полимера, и значение  $(Z_e)_{\text{ПИБ}}$  известно из литературы [18], возможна оценка плотности сетки зацеплений в растворах целлюлозы в абсолютных единицах. Результаты такой оценки, приведенные на рис. 6 в виде  $Z_e(c)$ , демонстрируют резкое уменьшение величины  $(Z_e)_{\text{Ц}}$  с изменением концентра-

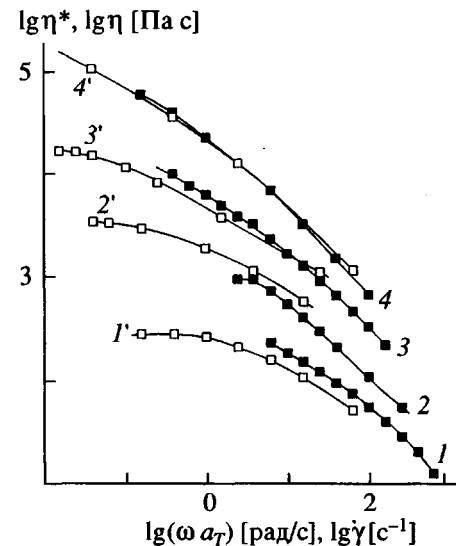


Рис. 5. Сопоставление зависимостей  $\eta(\dot{\gamma})$  (1–4) с частотными зависимостями  $\eta^*$  (1'–4') растворов целлюлозы с концентрацией 0.092 (1, 1'), 0.138 (2, 2'), 0.184 (3, 3') и 0.23 мас. долей (4, 4') при 100°C.

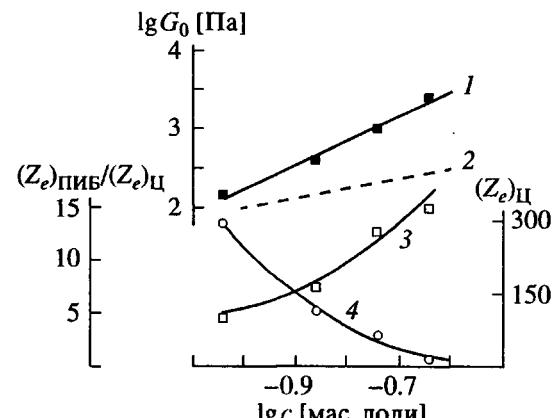


Рис. 6. Зависимости начального модуля высокоэластичности растворов целлюлозы при 100°C (1) и ПИБ при 25°C [24] (2), отношения  $(Z_e)_{\text{ПИБ}} / (Z_e)_{\text{Ц}}$  (3) и  $(Z_e)_{\text{Ц}}$  (4) от концентрации раствора.

ции от 0.092 до 0.23 мас. долей от 300 до 38, т.е. в  $\sim 7.9$  раз. В то же время для растворов ПИБ величины  $Z_e$  гораздо выше ( $\sim 1600$  при 0.092 мас. долей), и убывают с изменением концентрации в том же интервале лишь в  $\sim 2.5$  раза. Таким образом, по-видимому, растворы целлюлозы действительно обладают значительно большей плотностью сетки зацеплений по сравнению с плотностью сетки зацеплений в растворах гибкоцепного ПИБ.

Для оценки высокоэластичности растворов целлюлозы при высоких напряжениях сдвига  $\tau$  было изучено разбухание их экструдатов после

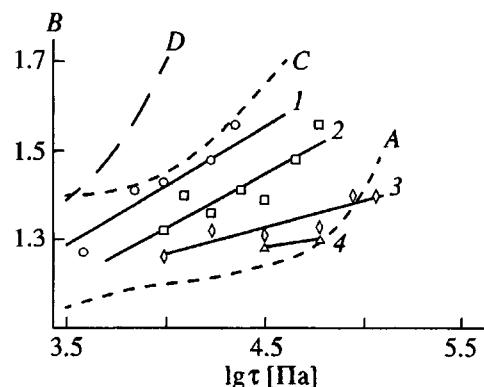


Рис. 7. Зависимость степени разбухания экструдатов от напряжения сдвига растворов целлюлозы с концентрацией 0.138 (1), 0.184 (2), 0.23 (3), 0.27 мас. долей (4) при 100°C. Кривые A и C – границы значений  $B$  для ряда термопластов и каучуков, D – 40%-ный раствор ПС в диэтилфталате [15].

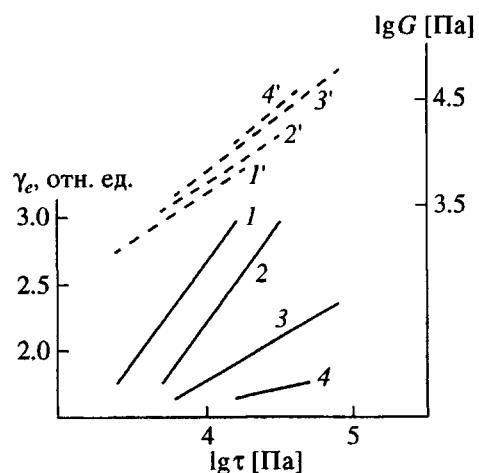


Рис. 8. Зависимость высокомодульной деформации (1–4) и модулей высокомодульности (1'–4') от напряжения сдвига растворов целлюлозы с концентрацией 0.138 (1, 1'), 0.184 (2, 2'), 0.23 (3, 3'), 0.27 мас. долей (4, 4') при 100°C.

выхода из капилляра при 110°C. Разбухание оценивали по коэффициенту  $B = d/D$ , где  $d$  и  $D$  – диаметры экструдата и капилляра соответственно. Из рис. 7 следует, что коэффициент  $B$  линейно возрастает с увеличением  $\lg \tau$ . Верхний предел  $\tau \sim 4 \times 10^4$  Па, при котором измеряли величину  $B$  раствора с  $c = 0.27$  мас. долей, был ограничен искажениями поверхности экструдата из-за наступления неустойчивого течения. Увеличение концентрации снижает значение  $B$  и ослабляет его зависимость от  $\lg \tau$ . Особенно сильно этот эффект проявляется при  $c > 0.18$  мас. долей.

Сравнение с литературными данными [15] показывает, что величины  $B$  целлюлозных растворов близки к соответствующим значениям коэффициента разбухания  $B$  для расплавов ряда гибкоцепных полимолекулярных полимеров. В этот же интервал попадают результаты и для растворов целлюлозы в ММО, описанные в работах [7, 8]. При этом  $B$  этих растворов оказывается ниже коэффициента разбухания растворов гибкоцепных полимеров, что также подтверждается сравнением с данными для 40%-ного раствора ПС, приведенными на том же рисунке.

Величина  $B$  пропорциональна накопленной в процессе экструзии высокомодульной деформации [15]. Отсюда следует, что при заданном значении  $\tau$  величины высокомодульной деформации  $\gamma_e$  растворов целлюлозы в ММО сопоставимы с  $\gamma_e$  расплавов полимеров. То же должно относиться и к их модулям высокомодульности  $G$  в области высоких  $\tau$ . Напротив, по отношению к концентрированным растворам других полимеров они должны обладать меньшими значениями  $\gamma_e$  и большими значениями  $G$ .

Существующие теории недостаточно разработаны для установления связи коэффициента разбухания экструдата с величинами  $\gamma_e$  и  $G$  полимерных систем. Однако применение различных теорий [15, 25, 26] к растворам целлюлозы в ММО показывает, что в изученном диапазоне  $\tau$  они приводят к зависимостям  $\gamma_e(\lg \tau)$  практически одинакового вида, хотя абсолютные значения  $\gamma_e$  в зависимости от выбранной теории различаются до 1.5 раз. На рис. 8 приведена зависимость  $\gamma_e$ , рассчитанных как  $\gamma_e = [3(B^4 + 2B^{-2} - 3)]^{1/2}$ , от  $\tau$ . Видно, что величины  $\gamma_e$  линейно и существенно возрастают с увеличением  $\lg \tau$  для растворов с  $c = 0.138$  и 0.184 мас. долей, и сравнительно слабо меняются с напряжением сдвига для растворов с  $c = 0.23$  и 0.27 мас. долей. Увеличение концентрации растворов сопровождается падением  $\gamma_e$  при эквивалентных значениях  $\tau$ .

На том же рисунке приведены величины  $G$ , рассчитанные как  $G = \tau/\gamma_e$ . Как видно,  $G$  сравнительно слабо растет при увеличении концентрации раствора. Такое поведение свидетельствует о значительном повышении упругости растворов целлюлозы по мере роста  $\tau$ . При этом значения  $G$  достигают значений, характерных для каучуков и расплавов гибкоцепных полимеров.

#### Релаксационные свойства

Рассмотренные ранее данные по  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  позволили провести анализ релаксационного поведения растворов целлюлозы. Этот анализ был

осуществлен с использованием подхода Коула–Коула [27]. В рамках этого подхода комплексную вязкость  $\eta^*$  представляли как

$$\eta^* = \eta_0 / [1 + (i\omega\theta_0)^{1-\beta}],$$

где  $\theta_0$  – наиболее вероятное время релаксации,  $\beta$  – параметр, характеризующий ширину распределения спектра времен релаксации.

На рис. 9 представлены диаграммы Коула–Коула для приведенных к  $\eta_0$  значений компонент комплексной вязкости  $\eta'$  и  $\eta''$  изученных растворов целлюлозы при 100°C. Для всех растворов эта зависимость имеет форму дуги окружности с центром, смещенным ниже оси абсцисс, причем в тем большей степени, чем выше концентрация раствора.

Такой характер диаграмм свидетельствует о существовании одного набора времен релаксации, который может быть охарактеризован значением  $\theta_0$ . Величины  $\theta_0$  как функция концентрации приведены на рис. 10. Видно, что  $\theta_0$  значительно возрастает с повышением концентрации, и зависимость  $\lg\theta_0$  от  $\lg c$  может быть представлена двумя отрезками прямых. При этом при  $c < 0.18$  мас. долей угловой коэффициент равен двум, а при больших концентрациях он возрастает до пяти. Такой характер зависимости  $\theta_0(c)$  приводит к смещению кривых на рис. 2 при  $c > 0.184$  мас. долей.

Анализ данных рис. 9 показывает, что с ростом концентрации целлюлозы в растворе параметр  $\beta = 2\gamma/\pi$  ( $\gamma$  – угол между осью абсцисс и радиусом, проведенным из центра окружности к точке ее пересечения с осью абсцисс) увеличивается. Рисунок 10 наглядно демонстрирует эту зависимость. Там же для сравнения приведена рассчитанная нами по данным работы [28] концентрационная зависимость величины  $\beta$  для растворов гибкоцепного ПИБ с высокой  $M \sim 10^6$ . Видно, что для этих растворов  $\beta$  не зависит от концентрации. Увеличение  $\beta$  для растворов целлюлозы, обусловленное расширением спектра времен релаксации с ростом концентрации, указывает, видимо, на образование в растворе дополнительных межцепных связей и(или) на частично упорядоченное расположение макромолекул.

Таким образом, рассмотренный экспериментальный материал свидетельствует о том, что по своим вязкостным свойствам растворы целлюлозы в ММО при  $c < 0.18$  мас. долей подобны растворам гибкоцепных полимеров. Вместе с тем для растворов целлюлозы характерно резкое увеличение времени релаксации, расширение спектра времен релаксации целлюлозы и повышенная упругость по мере роста концентрации. Последнее сближает эти растворы с расплавами полимеров. По-видимому, такое поведение обусловлено

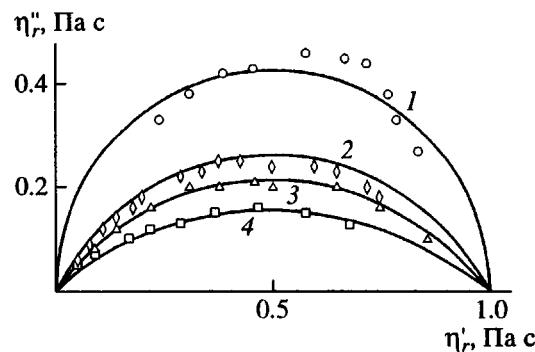


Рис. 9. Диаграммы Коула–Коула растворов целлюлозы в ММО с концентрацией 0.092 (1), 0.138 (2), 0.184 (3) и 0.23 мас. долей (4) при 100°C.

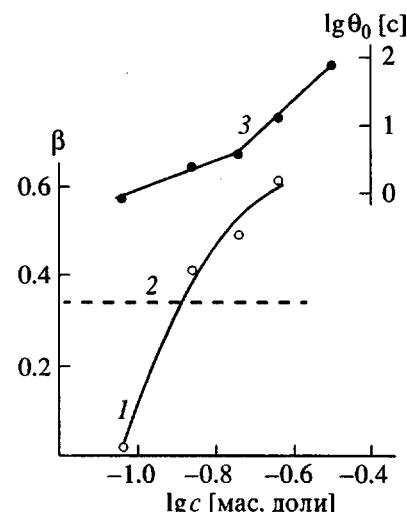


Рис. 10. Концентрационные зависимости параметра  $\beta$  растворов целлюлозы в ММО (1), ПИБ в декалине (2) и наибольшего вероятного времени релаксации растворов целлюлозы (3) при 100°C.

повышенной жесткостью цепи целлюлозы и повышенной плотностью сетки зацеплений в растворах целлюлозы, обусловленной специфическим межцепным взаимодействием и прочными связями с молекулами растворителя.

Обнаруживаемое изменение реологического поведения растворов целлюлозы при  $c > 0.18$  мас. долей может быть связано с локальным упорядочением расположения макромолекул. Это усиливает межцепное взаимодействие, приводит к дополнительному повышению времени релаксации и других реологических параметров системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Прозорова Г.Е., Иовлева М.М., Диброва А.К., Белоусов Ю.Я., Петрова Л.В., Папков С.П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 412.

2. *Franks N., Varge J.K.* Pat 416282 USA. 1989.
3. *Chansy H., Peguy A., Chaunis S., Monzie P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1980. V. 18. № 5. P. 1137.
4. *Chansy H., Navrot S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1982. V. 20. № 10. P. 1909.
5. *Голова Л.К.* // *Хим. волокна.* 1996. № 1. С. 13.
6. *McCorsley C.C., Varga J.K.* Pat 4142913 USA. 1979.
7. *Navard P., Haudin J.-M.* // *Brit. Polym. J.* 1980. V. 12. № 4. P. 174.
8. *Taeger E., Michels Ch., Nechwatal A.* // *Das Papier.* 1991. № 12. S. 784.
9. *Браверман Л.П., Романов В.В., Лунина О.Б., Белашева Т.П., Фингер Г.Р.* // *Хим. волокна.* 1990. № 6. С. 32.
10. *Голова Л.К., Романов В.В., Лунина О.Б.* Пат. Россия. 1645308. 1992.
11. *Голова Л.К., Бородина О.Е., Лунина О.Б., Зенков И.Д.* // *Физико-химические основы получения гидратцеллюлозных волокон нетрадиционными способами / Под ред. Папкова С.П., Бакшеева И.П.* Мытищи, 1989. С. 113.
12. *Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов В.А., Кербер М.Л., Куличихин В.Г.* // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 27. № 1. С. 79.
13. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.
14. *Бризицкий В.И., Яновский Ю.Г., Мустафаев Д.А.* // Тез. докл. Всесоюз. семинара "Инструментальные методы реологии". М., 1972.
15. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
16. *Bueche F.* Physical Properties of Polymers. New York: Intersci. Publ., 1962.
17. *Okamura K., Fujita M., Umezawa T.* // *Bull. Kioto Univ. Forests.* 1981. V. 53. P. 254.
18. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
19. *Berry G.C.* // *J. Rheology.* 1996. V. 40. № 6. P. 1129.
20. *Yenkel E.* // *Kolloid-Z.* 1953. B. 130. № 1. S. 64.
21. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3.
22. *Pezzin G., Gligo N.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1966. V. 10. P. 130.
23. *Тагер А.А., Древаль В.Е., Траянова Н.Г.* // *Докл. АН СССР.* 1963. Т. 151. № 1. С. 140.
24. *Dreval' V.E., Malkin A.Ja., Vinogradov G.V., Tager A.A.* // *Eur. Polym. J.* 1973. V. 9. № 1. P. 85.
25. *Чанг Дей Хан.* Реология в процессах переработки полимеров. М.: Мир, 1979.
26. *Мендельсон Р., Фингер Ф., Бегли Е.* // Вязкоупругая релаксация в полимерах. М.: Мир, 1974. С. 178.
27. *Labaig J.J., Monge Ph., Bednarick J.* // *Polymer.* 1973. V. 14. № 8. P. 383.
28. *DeWitt T.W., Markovitz H.* // *J. Colloid Sci.* 1966. V. 10. № 2. P. 174.

## Rheology of Concentrated N-Methylmorpholine-N-oxide Cellulose Solutions

N. V. Bleishmidt\*, V. E. Dreval'\*, O. E. Borodina\*\*, L. K. Golova\*\*, and V. G. Kulichikhin\*

\* *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

\*\* *All-Russia Research Institute of Polymeric Fibers with Experimental Plant,  
ul. Kolontsova 5, Mytishchi, Moscow Oblast, 141009 Russia*

Rheological characteristics of cellulose solutions in N-methylmorpholine-N-oxide were studied at 90–120°C in a wide range of compositions. The viscosity of solutions with concentrations  $c < 0.18$  wt. fract. obeys the laws characteristic of the solutions of flexible-chain polymers. It is shown that cellulose forms in solution a network of intermolecular contacts with a density much higher than that known in the solutions of flexible-chain polymers. This, together with increased rigidity of the cellulose backbone, leads to higher values of the modulus of elasticity. The cellulose solutions studied exhibited considerable broadening of the spectrum of relaxation times with increasing concentration. Cellulose solutions with  $c > 0.18$  wt. fractions showed a considerable increase in the degree of structurization, which led to anomalous increase in the relaxation times, and the values of viscosity, activation energy for the viscous flow, and elastic moduli.