

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2003, том 45, № 1, с. 101–105

УДК 541.64:532.135:547.458.82

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ<sup>1</sup>

© 2003 г. А. Б. Шиповская\*, Г. Н. Тимофеева\*\*

\*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83

\*\*Научно-исследовательский институт химии при Саратовском государственном университете  
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83

Поступила в редакцию 05.03.2002 г.

Принята в печать 17.09.2002 г.

Пары мезофагогенных растворителей, образующие лиотропную ЖК-фазу с производными целлюлозы, активно воздействуют на пространственную структуру ацетата целлюлозы и его оптическую активность. Для полимера, модифицированного парами таких растворителей, по мере понижения абсолютной величины удельного оптического вращения, независимо от его знака, наблюдается значительное уменьшение вязкости концентрированных растворов.

Ранее было установлено, что растворители, образующие лиотропную ЖК-фазу с целлюлозой и ее производными, в парообразном состоянии активно воздействуют на структуру ацетатов целлюлозы [1–4]. Такое влияние выражается не только в инициировании ориентационных процессов в ацетатных нитях [1] и наведении оптической анизотропии в пленках той же природы [2], но и в изменении оптической активности полимера, что свидетельствует о влиянии паров растворителей на структуру эфира целлюлозы на тонком конформационном и стереоизомерном уровне [3, 4].

В настоящей работе исследовали взаимосвязь реологических свойств концентрированных растворов ацетатов целлюлозы (25 и 27%), модифицированных парами аprotонного диполярного растворителя – нитрометана, в котором идет образование

лиотропной ЖК-фазы производных целлюлозы [5], с оптической активностью полимера.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы порошкообразного, воздушно-сухого диацетата целлюлозы (ДАЦ), на основе которого в промышленных условиях производят ацетатные нити. Использовали ДАЦ хлопкового и древесного происхождения с содержанием 54.5–55.3% связанный уксусной кислоты,  $M_n$  образцов равна  $7.0 \times 10^4$  и  $8.2 \times 10^4$  соответственно; их насыпная плотность – 1.30–1.32 г/см<sup>3</sup>.

Модификацию насыпного ДАЦ проводили в герметически закрытом сосуде над поверхностью активного растворителя – нитрометана в ситах с диаметром пор 0.5 мм. Набухание полимера осуществляли в комнатных условиях, степень сорбции паров варьировали от 0 до 10 мас.%. Количество поглощенных полимером паров и условия набухания диктовались обнаруженными ранее особенностями – аномальным характером криевых сорбции, верхняя граница которых проходи-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33058а).

E-mail: ShipovskayaAB@info.sgu.ru (Шиповская Анна Борисовна).

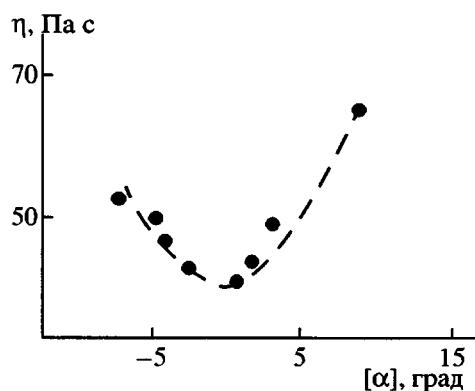


Рис. 1. Взаимосвязь вязкости 25%-ных растворов хлопкового ацетата целлюлозы, модифицированного парами нитрометана, с величинами удельного оптического вращения. Абсолютная вязкость исходного раствора 65 Па с,  $[\alpha] = +9$  град,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

ла при поглощении не более 6–10 мас.%. Именно в этих условиях наблюдались следующие явления: максимальное самопроизвольное удлинение ацетатной нити, ориентационные явления в пленках и изменение величин удельного оптического вращения, подробно описанные в работах [1–4]. Количество сорбированных паров определяли весовым методом. Точность измерений составляла  $\pm 0.002$  г. Отбор проб полимера осуществляли по мере насыщения его парами растворителя.

Из модифицированных образцов ДАЦ готовили растворы концентрации 25 и 27% в стандартном для прядильных растворов растворителе квалификации ч.д.а. – в смеси ацетона с водой (95 : 5). Вязкость измеряли на ротационных вискозиметрах типа Rheotest-1,2, в диапазоне напряжений сдвига  $lg \tau = 1.7$ –3.5 [Па] при  $20$ – $40^\circ\text{C}$ .

Оптическое вращение растворов контрольных и модифицированных ДАЦ определяли на круговом поляриметре СМ-2 при длине волны  $\lambda_{\text{Na}} = 589$  нм [4]. Источником света служила лампа ДНАС18-04,2. Концентрация исследуемых растворов составляла 0.005 г/мл. Погрешность измерений не превышала  $\pm 0.04$  град. Оптическая активность, выраженная в единицах удельного оптического вращения  $[\alpha]$ , для хлопковых образцов ДАЦ составляла  $+9$  град, а для древесных  $+16$  и  $+30$  град (образцы 1 и 2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучению взаимосвязи реологических свойств полисахаридов с оптической активностью в литературе уделено очень мало внимания. Есть небольшое число работ, касающихся непосредственного изучения оптической активности некоторых производных целлюлозы (в том числе и ацетатов целлюлозы) в разных растворителях, а также влияния температуры на эту активность [6–8]. В работе [7] исследовали удельное оптическое вращение  $[\alpha]$  растворов триацетата целлюлозы в трифторуксусной кислоте и ее смесях с водой. Отмечено, что величина  $[\alpha]$  может резко изменяться от положительных до больших отрицательных величин в зависимости от состава растворитель – вода. В процессе разбавления трифторуксусной кислоты водой система может находиться в изотропном и анизотропном состоянии; наблюдается также образование студня. Судя по физическому состоянию, изучаемые композиции, видимо, меняют и свои реологические характеристики, однако никаких количественных данных по изменению вязкости в работе не дано.

Близким по подходу к решению задачи, поставленной в настоящем сообщении, являются результаты работы [8]. Однако цель в ней была несколько иная. Представленные данные по вязкостным характеристикам ацетатов целлюлозы показали, что в зависимости от условий ацетилирования (или омыления) образцы приобретают разную стереохимическую структуру и соответственно разные величины удельного вращения. В указанной работе отмечено, что вязкость растворов ацетатов целлюлозы резко падает по мере того, как полимер приобретает отрицательные значения  $[\alpha]$ , лежащие в пределах от  $-8$  до  $-12$  град.

Как известно, прядильные растворы (концентрация 25%) на основе ДАЦ имеют величины вязкости, достигающие при обычной температуре 100–150 Па с. Понижение вязкости создает возможность для повышения концентрации рабочих растворов вплоть до 27–28%, что всегда является желаемой, но трудно достижимой на практике целью. Решить такую задачу можно совершенно разными способами [9, 10], в том числе и предлагаемым в настоящей работе.

Изучали удельное оптическое вращение и реологические свойства растворов исходного ДАЦ и модифицированного парами нитрометана. Вели-

чины вязкости  $\eta$ , используемые для построения обобщенных зависимостей, соответствовали области наибольшей ньютоновской  $\eta$  на кривых течения растворов.

Из рис. 1 видно, что ньютоновская вязкость исходного 25%-ного раствора полимера составляет 65 Па с, удельное оптическое вращение  $[\alpha] = +9$  град. По мере сорбирования ДАЦ паров нитрометана, абсолютные величины удельного оптического вращения понижаются, а в отдельных случаях и знак  $[\alpha]$  меняется на противоположный [4]. Вязкость прядильных композиций на основе модифицированного полимера может понижаться до 40 Па с. Тенденция к уменьшению  $\eta$  наблюдается у образцов, имеющих более низкие по абсолютной величине  $[\alpha]$ . Здесь следует также отметить, что растворение ДАЦ, активированного парами нитрометана, происходит быстрее контрольного образца, растворы отличаются однородностью, хорошей текучестью, что позволяет утверждать о возможности повышения концентрации полимера в прядильном растворе.

Из рис. 2, где показана взаимосвязь ньютоновской вязкости 27%-ных растворов древесного ДАЦ с удельным оптическим вращением контрольных и модифицированных образцов, видно, что вязкость исходных растворов достаточно велика (это обычно характерно для полимера древесного происхождения) и достигает 230 и 280 Па с соответственно для образцов 1 и 2. Для них же характерны большие и положительные величины  $[\alpha]$ , равные +16 и +30 град. По мере модификации полимера парами нитрометана образцы меняют свою структуру [3, 4], что отражается как на величинах  $[\alpha]$ , так и на вязкости (рис. 2, кривые 1 и 2). Чем больше абсолютная величина удельного вращения, тем больше и вязкость. По мере понижения абсолютной величины  $[\alpha]$ , будь она положительная или отрицательная, наблюдается и уменьшение  $\eta$ . Такая закономерность характерна для обоих исследуемых образцов. Минимальной вязкостью обладают модифицированные образцы ДАЦ, имеющие величины  $[\alpha]$  в интервале приблизительно от -10 до +10 град (рис. 2). При реализации в полимере наведенной оптической активности в этих пределах возможно получение растворов 27%-ной концентрации с  $\eta \sim 150$  Па с. Прядильные растворы с таким значением вязкости уже реальны для технологической переработки. Характер кривых течения кон-

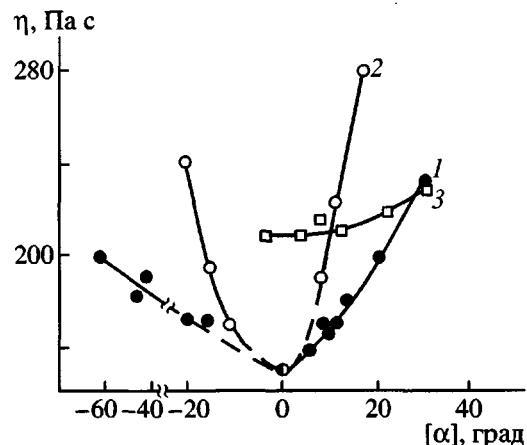


Рис. 2. Взаимосвязь вязкости 27%-ных растворов древесного ацетата целлюлозы, модифицированного парами нитрометана, с величинами удельного оптического вращения: 1, 2 – образцы ДАЦ с абсолютной вязкостью 230 и 280 Па с,  $[\alpha] = +30$  и +16 град соответственно,  $T = 20^\circ\text{C}$ ; 3 – то же, что и 1, но с добавкой нитрометана.

центрированных растворов модифицированных образцов ДАЦ практически не отличается от исходных. Все полученные реологические кривые имеют максимальную ньютоновскую вязкость, которая смещается по оси ординат в область больших или меньших величин, и структурную ветвь.

Уместно отметить, что такой способ модификации был применен для направленного структурирования ДАЦ парами другого известного мезофазогенного растворителя – трифторуксусной кислоты. При поглощении эфиром целлюлозы парами трифторуксусной кислоты (не более 1% от массы полимера), удалось понизить вязкость 27%-ного раствора до 130 Па с и из таких композиций в производственных условиях сформовать ацетатные волокна, прочность которых превосходила стандартные на 25–30%. Нити отличались высокоориентированной структурой, имели очень малые значения коэффициентов неравномерности по прочностным и эластическим показателям, а также отличались стабильностью по всем характеристикам во времени [11]. При исследовании удельного вращения растворов ДАЦ, модифицированного парами трифторуксусной кислоты, было установлено, что величины  $[\alpha]$  таких систем – отрицательные, а их абсолютные значения не превышают 8–10 град.

Добавление других компонентов (или растворителей) в концентрированные растворы ацетатов

целлюлозы с целью понижения высокой вязкости дает некоторый эффект, хотя и небольшой. Это показано и на предлагаемом нами примере. Из рис. 2 видно, что добавки нитрометана в раствор ДАЦ в количествах, соответствующих поглощенному пару, также способны уменьшить вязкость (кривая 3), при этом, наибольшее понижение вязкости наблюдается для систем с меньшими величинами  $[\alpha]$ .

Воздействие паров нитрометана (рис. 2, кривые 1 и 2) по сравнению с его эквидобавками в раствор ДАЦ (кривая 3) значительно эффективнее и направленнее. При воздействии паров растворителя на структуру полимера создаются, вероятно, такие условия, когда конформации цепей или другие структурные элементы могут изменяться, перестраиваться. Это воздействие может быть стереомерным, о чем свидетельствуют как величины, так и знаки  $[\alpha]$  модифицированных образцов. Может быть, что это одно из начальных и важнейших условий перехода оптически активной полимерной системы в ЖК-состояние, о возможности возникновения которого сообщено в работах [12, 13]. Здесь, вероятно, подтверждается высказанное в работе [12] предположение, что начальным моментом для образования высокоориентированных ЖК-структур на основе полужестких полимеров является разрушение межмолекулярных водородных связей при непременном сохранении внутримолекулярных. В этом случае наименьшим величинам вязкости соответствуют наиболее вытянутые конформации и с меньшим углом закручивания холестерической спиралы производных целлюлозы как в правом, так и в левом направлении. Фиксация с помощью формования структуры активированного таким образом полимера с заданной пространственно-модифицированной полимерной матрицей создает возможности для получения не только волокон, но и других изделий с широким спектром функциональных свойств [14, 15].

Следует отметить, что предполагаемые структурные изменения в полимере под влиянием паров растворителей относятся к малоизученной глубокой правой области диаграммы состояния полимер–растворитель, о важности исследования которой отмечено в работах [13, 16, 17].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеева Г.Н., Толкунова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 869.
2. Тимофеева Г.Н., Федусенко И.В., Лашек Н.А., Шиповская А.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1093.
3. Шиповская А.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: Саратовский гос. ун-т, 1996.
4. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1237.
5. Тимофеева Г.Н. // Физическая модификация полимеров / Под ред. Гембцикого Л.С., Аверьяновой В.М., Комаровой З.Б., Рыскиной И.И., Хомутова Л.И. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1983. С. 28.
6. Баженов Н.М., Волькенштейн М.В. // Изв. АН СССР. 1952. № 2. С. 334.
7. Meeten G.H., Navard P. // Polymer. 1983. V. 24. № 7. P. 815.
8. Федякова Н.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: Ин-т химии и технологии хлопковой целлюлозы, 1991.
9. Денисова Г.П., Артеменко С.Е., Устинова Т.П., Червонная Н.Н. // Хим. волокна. 1992. № 1. С. 19.
10. Рыскина И.И., Комарова З.Б., Вакуленко Н.А., Жорина Т.И., Борисов Ю.П. А.с. 1024464 СССР // Б.И. 1983. № 23.
11. Тимофеева Г.Н., Федусенко И.В., Тульгук З.Д., Лозгачева В.П., Севостьянов В.П. Пат. 1763528 Россия // Б.И. 1992. № 35.
12. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
13. Kulichikhin V.G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. P. 51.
14. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н., Осипова О.В. Пат. 2174130 Россия // Б.И. 2001. № 27.
15. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н., Борисова С.В. // Тез. докл. Всерос. конф. "Мембранны-2001". М., 2001. С. 208.
16. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Саратовский гос. ун-т, 1995.
17. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.

## The Rheological Properties and Optical Activity of Modified Cellulose Acetate

A. B. Shipovskaya\* and G. N. Timofeeva\*\*

\*Chernyshevsky State University,  
ul. Astrakhanskaya 83, Saratov, 410012 Russia

\*\*Research Institute of Chemistry, Chernyshevsky State University,  
ul. Astrakhanskaya 83, Saratov, 410012 Russia

**Abstract**—The vapors of mesphasogenic solvents that form a lyotropic LC phase with cellulose derivatives exert an active influence on the spatial structure and optical activity of cellulose acetate. For a polymer modified with the vapors of such solvents, the viscosity of concentrated solutions significantly decreases with decreasing the absolute value of the specific optical rotation, irrespective of its sign.