

В. И. ФАРТУНИН, Г. В. НОВОСЕЛЬСКАЯ, Н. Я. ГРИБКОВА,
С. В. ЯКУБОВИЧ, П. В. КОЗЛОВ

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 II 1970)

В настоящее время известно, что формирование структур полимера происходит еще на стадии его раствора, причем известную роль в этом случае играет природа растворителя (¹). В зависимости от концентрации раствора и степени взаимодействия полимера с растворителем могут существовать как отдельные макромолекулы, так и их ассоциаты. Следовательно, изучение структуры полимера в разных растворителях может дать ценную информацию о начальной стадии формирования структур и о роли растворителя в процессе пленкообразования.

Объектом исследования был выбран лаковый коллоксилин марки ВВ. Коллоксилин очищали от низкомолекулярных фракций экстракцией в горячем этиловом спирте. Молекулярный вес очищенного полимера, определенный вискозиметрическим методом, был равен 75 000. Для электронно-микроскопических исследований готовили 0,5 и 6% растворы нитрата целлюлозы (НЦ) в ацетоне, пиридине, бутилацетате, этилацетате, спирто-эфирной смеси с различным соотношением этанола и диэтилового эфира в метаноле. Все растворители тщательно очищали. Пленки сушили под вакуумом при 90—100° до постоянного веса.

При исследовании структуры НЦ в 0,5% растворах препарирование объектов осуществляли методом теплового прикреплении (²), который позволяет наблюдать структурные образования полимера, адсорбированные на слюдяной подложке. Возникновение сплошной полимерной пленки на слюдяной подложке предупреждали быстрым удалением избытка раствора фильтровальной бумагой.

Для исследования структуры пленок, полученных из 6% растворов, применяли кислородное травление (³). Слюдяную подложку и пленки оттеняли палладием и затем снимали угольные реплики (⁴), которые просматривали в электронном микроскопе УМВ-100 при электронномикроскопическом увеличении 20—30 тыс.

Вязкость растворов НЦ в использованных растворителях определяли на ротационном вискозиметре типа ЭМИЛА с радиусом внутреннего цилиндра 24 мм, радиусом внешнего цилиндра 24,5 мм и зазором между цилиндрами 0,25 мм. Градиент скорости 90 сек⁻¹.

Механические свойства пленок НЦ определяли на разрывной машине типа ШОПЕР. Перед испытаниями пленки выдерживали при 130° в течение часа.

На рис. 1 а, б представлены микрофотографии структуры НЦ в ацетоне и бутилацетате. Видно, что в обоих случаях полимер образует в растворе глобулы, причем глобулы в ацетоне более компактные, чем в бутилацетате. Аналогичного вида структуру наблюдали также в растворах НЦ в пиридине и этилацетате. На рис. 1 в представлена микрофотография НЦ в спирто-эфирной смеси. При всех исследованных соотношениях спирта и эфира в смеси наблюдали чередование участков фибриллярных структур и глобул, которые иногда образовывали цепочки. Наличие двух типов

структур в спирто-эфирной смеси можно объяснить, по-видимому, полидисперсностью НЦ, так как с изменением молекулярного веса полимера меняется характер структурообразования⁽⁵⁾. Наконец, в метаноле НЦ образует только фибриллы (рис. 1г). Эти данные соответствуют результатам работы⁽⁶⁾, в которой показано электронномикроскопическим методом образование глобул в ацетоновых растворах НЦ и фибрилл в растворах спирто-эфирной смеси.

Таблица 1

Растворители	Концентрация полимера, %	Тип структуры	Вязкость, сп
Ацетон	0	—	0,80
	0,5	Глобулярный	1,00
Бутилацетат	0	—	0,85
	0,5	Глобулярный	1,40
Спирто-эфирная смесь	0	—	0,85
	0,5	Сочетание глобулярного и фибриллярного типов	1,35
Метанол	0	—	0,95
	0,5	Фибриллярный	1,50

Наличие фибриллярных структур в растворах НЦ в спирто-эфирной смеси и метаноле должно сказаться на вязкости этих растворов, поскольку в этом случае увеличивается площадь контакта между структурными единицами (см. табл. 1).

Таким образом, на основании приведенных результатов электронномикроскопических исследований и измерения вязкости можно сделать вывод, что природа растворителя, избирательно взаимодействующего с НЦ⁽⁷⁻⁹⁾, существенным образом влияет на структурообразование в растворе.

Различие в структуре полимера в разных растворителях должно определенным образом сказаться на структуре полимера в твердом состоянии. На рис. 2 показаны микрофотографии пленок НЦ, полученных из растворов в ацетоне (рис. 2а) и метаноле (рис. 2б), после травления в кислороде. В первом случае структура пленок имеет глобулярный характер. В пленках НЦ, полученных из раствора в метаноле, наблюдаются фибриллярные элементы.

Сравнение структуры НЦ в растворах и пленках показывает, что при ярко выраженной фибриллярной структуре (метанол) анизодиаметричные надмолекулярные образования сохраняются и в пленке. При наличии в растворе глобул (ацетон) в пленках также присутствуют глобулярные образования. Структура пленки, полученной из раствора в спирто-эфирной смеси, менее глобулирована и более однородна, чем структура пленок, полученных из раствора в ацетоне и бутилацетате.

В табл. 2 показаны механические свойства пленок НЦ, полученные в различных растворителях, из данных которой видно, что наличие фибриллярных образований НЦ в метаноле и фибриллярных структур и глобулярных цепочек в спирто-эфирной смеси обуславливает повышение прочности и относительных удлинений пленок.

Таким образом, в работе показано, что морфология структурных образований в разбавленных растворах, заданная типом растворителя и со-

Таблица 2

Растворитель	Разрывная прочность, кг/мм ²	Относительное удлинение, %
Ацетон	12,3	35
Бутилацетат	12,3	35
Спирт-эфирная смесь	15,5	50
Метанол	46,0	50

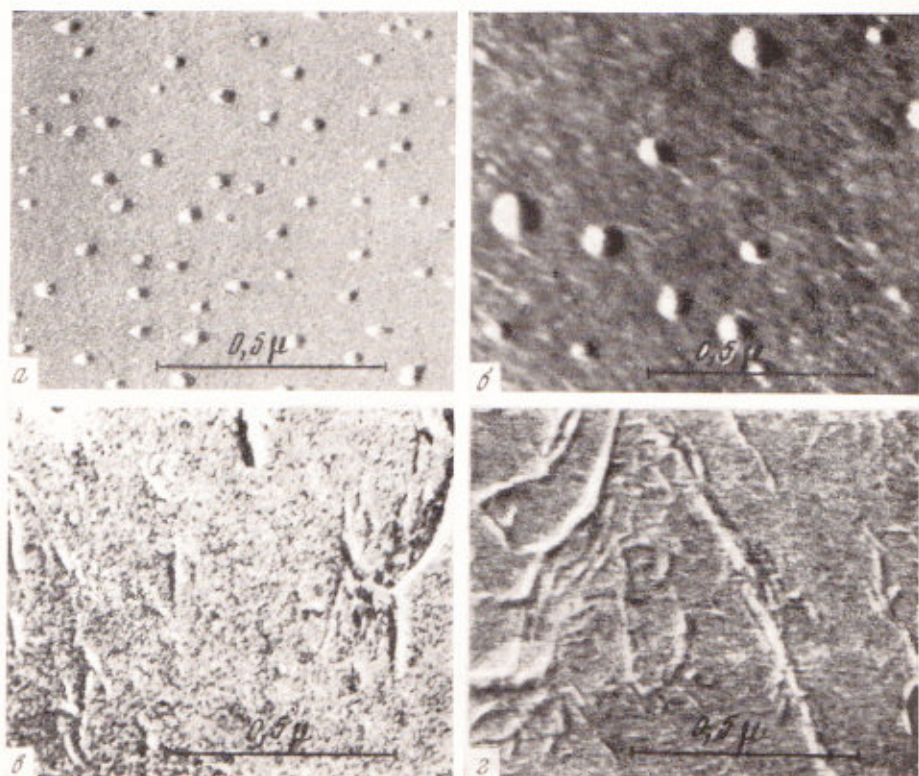


Рис. 1. Структура 0,5% растворов НЦ: *а* — ацетон, *б* — бутилацетат, *в* — спиртоэфирная смесь, *г* — метанол

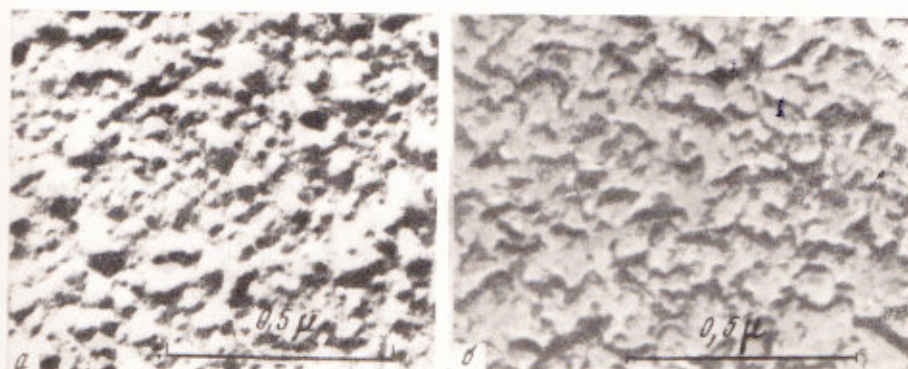


Рис. 2. Структура пленок НЦ, полученных из 6% растворов: *а* — ацетон, *б* — метанол

трирующаяся в пленках, полученных формированием из концентрированных растворов, определяет механические свойства таких пленок. Глобулярные структуры, возникающие в растворах НЦ в ацетоне, бутилацетате, этилацетате, пиридине, сохраняющиеся в процессе пленкообразования, приводят к пониженным значениям механической прочности и эластических свойств.

Заданная же растворителем (метанол, спирто-эфирная смесь) фибриллярная организация в растворах, сохраняющаяся затем в пленках, существенно улучшает механические свойства пленок. Следовательно, выбор выходящего растворителя является одним из способов физической модификации свойств полимерных материалов.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности
Москва

Поступило
29 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Ф. Бакеев, Докторская диссертация, Инст. нефтехимического синтеза АН СССР, 1966. ² С. Б. Стефанов, Биофизика, 7, 725 (1962). ³ М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Зав. лаб., 32, 201 (1966). ⁴ В. М. Лукьянович, Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд. АН СССР, 1960. ⁵ С. А. Гликман, Л. В. Комарова, Колл. журн., 10, 180 (1948). ⁶ Т. А. Карецкая, Кандидатская диссертация, Физико-хим. инст. им. Л. Я. Карпова, 1957. ⁷ В. А. Каргин, С. П. Папков, ЖФХ, 7, 483 (1936). ⁸ Э. Кальве, Э. Прат, Микрокалориметрия, ИЛ, 1963. ⁹ G. Cherubin, J. Chim. phys. et phys. chim. biol., 37, 361 (1960).