

А.Е. Голубев*, А.Н. Нешитова**, С.А. Кувшинова**, В.А. Бурмистров**

Андрей Евгеньевич Голубев

Научно-исследовательский институт полимерных материалов, 614113, Пермь, ул. Чистопольская, 16,
Российская Федерация
E-mail: niipm@perm.ru

Александра Николаевна Нешитова, Софья Александровна Кувшинова (✉),
Владимир Александрович Бурмистров

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный
химико-технологический университет, 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7, Российская Федерация
E-mail: sofya.kuv@yandex.ru (✉), burmistrov@isuct.ru

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Методом ротационной вискозиметрии исследованы реологические свойства растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне в присутствии пластификаторов – диэфиров фталевой и 4-нитрофталевого кислот. Показана близость данных систем ньютоновским жидкостям, рассчитаны термодинамические параметры вязкого течения. Проанализировано влияние природы и содержания пластификаторов на реологию растворов диацетата целлюлозы.

Ключевые слова: диацетат целлюлозы, нитрозамещенный пластификатор, дибутилфталат, реология, динамическая вязкость, энтропия активации вязкого течения

A.E. Golubev, A.N. Neshitova, S.A. Kuvshinova, V.A. Burmistrov

Andrei E. Golubev

Scientific and Research Institute of Polymeric Materials, 614113, Perm, Chistopolskaya str., 16, Russia
E-mail: niipm@perm.ru

Aleksandra N. Neshitova, Sofya A. Kuvshinova (✉), Vladimir A. Burmistrov

Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compound,
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Sheremetievskiy ave., 7, Russia
E-mail: sofya.kuv@yandex.ru (✉), burmistrov@isuct.ru

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PLASTICIZED DIACETYL CELLULOSE SOLUTIONS

The method of rotational viscosimetry was used to study the rheological properties of diacetyl cellulose solutions in cyclohexanone in the presence of plasticizers – diesters of phthalic and 4-nitroptalic acids. Given systems were shown to close to Newtonian fluids. Activation parameters of the viscous flow regime were calculated. The influence of nature and plasticizers content on the rheology of diacetyl cellulose solutions was analyzed.

Key words: diacetyl cellulose, nitrosubstituted plasticizers, dibutylphthalate, rheology, dynamic viscosity, viscous flow activation entropy

ВВЕДЕНИЕ

Ацетаты целлюлозы находят в настоящее время достаточно широкое промышленное применение. Эти полимеры занимают лидирующее положение для производства различных типов

полупроницаемых мембран [1-3]. Также они применяются для получения волокна, пленок для электроизоляции, кино- и фотопромышленности [4]. Пленки и потребительская тара на основе диацетата целлюлозы являются перспективными,

экологически безопасными материалами, предназначенными для контакта с высокожирными пастообразными пищевыми продуктами, кондитерскими изделиями, детским питанием [5].

Преимуществом ацетатов целлюлозы является наличие практически неисчерпаемой сырьевой базы. Целлюлоза – полимер природного происхождения – вырабатывается растениями в результате биохимического синтеза, вследствие чего ее запасы ежегодно возобновляются [4]. Кроме этого, для сложных эфиров целлюлозы характерны высокая пленкообразующая способность и растворимость во многих распространенных растворителях.

В технологии получения эфироцеллюлозных пленок, волокон, мембран и других материалов существенную роль играет правильный выбор пластификатора. Пластификаторы вводят преимущественно для повышения пластических свойств материала при переработке, понижения модуля упругости, уменьшения хрупкости. Традиционными молекулярными пластификаторами эфиров целлюлозы являются сложные эфиры карбоновых и фосфорных кислот, структурными пластификаторами – касторовое масло, хлорпарафин, кастероль и др. В литературе предлагается большое количество различных пластифицирующих добавок для ацетатов целлюлозы, которые имеют свои преимущества и недостатки [6].

Основной группой пластификаторов жесткоцепных полимеров признаются эфиры фталевой кислоты и алифатических спиртов. Фталаты при их сравнительно невысокой стоимости обладают высокой тепло- и светостойкостью, хорошей совместимостью и эффективностью пластифицирующего действия. Введение в структуру фталатов полярных сегментов, например нитрогрупп, способствует усилению их термодинамического сродства с нитроцеллюлозой [7].

Одним из наиболее информативных методов анализа фазового состояния и совместимости полимеров с низкомолекулярными жидкостями является реология их растворов [8]. Изучение реологических свойств растворов полимерных материалов вызывает устойчивый интерес исследователей, убедительным подтверждением чему являются многочисленные новейшие публикации [9-13]. Принимая во внимание, что пленки на основе ацетатов целлюлозы формируют, как правило, из растворов, реологические параметры формовочных растворов можно рассматривать как необходимую и важную технологическую информацию.

Целью настоящей работы явилось исследование реологии растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне в присутствии пластификаторов – диэфиров фталевой и 4-нитрофталевой кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного полимера использовали диацетат целлюлозы (ДАЦ) («Rhône-poulenc»). Содержание низкомолекулярной фракции составляет 1,22%, ацетильное число – 54,08%, свободная кислотность – 0,006%, молекулярная масса – 25,5 тыс., цветность – 0,66, плотность – 1,3 г/см³, удельная теплоемкость – 1500-1800 Дж/(кг·К), коэффициент теплопроводности – 0,013-0,026 Вт/(м·К), верхний предел рабочих температур – 60-80 °С.

В качестве растворителя ДАЦ был выбран циклогексанон (ЦГ, «Aldrich», использовали без дополнительной очистки).

В качестве пластификаторов синтезированы алифатические диэфиры 4-нитрофталевой кислоты – 4-нитродидецилфталат (**4-NO₂-ДЭФ**), 4-нитродипропилфталат (**4-NO₂-ДПФ**), 4-нитродибутилфталат (**4-NO₂-ДБФ**) [13].

Для сравнения использовали один из наиболее широко применяемых промышленных пластификаторов – дибутилфталат (**ДБФ**, ГОСТ 8728-88), общая формула O-C₆H₄(COOC₄H₉)₂, прозрачная маслянистая жидкость без механических примесей со слабым специфическим запахом, плотность при 20 °С 1,080 г/см³, температура кипения 300 °С.

Исследование реологических параметров растворов ДАЦ (7,43 г в 100 мл ЦГ) проводили с помощью ротационного вискозиметра RVDV-П⁺ (Brookfield) в ряду возможных значений скоростей вращения при температурах 25, 30, 35, 40, 45 °С. Воспроизводимость измерения вязкости составляла ±0,2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

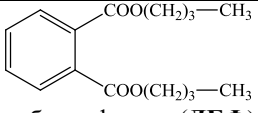
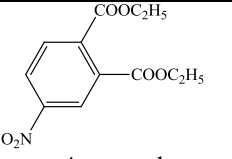
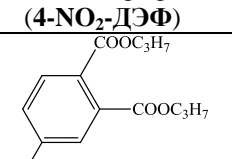
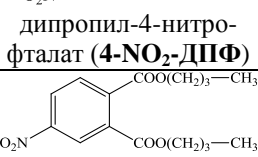
Необходимым условием формирования максимально гомогенных полимерных пленок из раствора является использование термодинамически хорошего растворителя, приводящего к распаду надмолекулярных структур, в том числе кристаллических, в растворе данного полимера, который является основой будущей полимерной матрицы. Кроме этого растворитель должен хорошо растворять иные компоненты – пластификаторы, модификаторы и др. Исходя из этого, в качестве термодинамически хорошего растворителя ДАЦ был выбран циклогексанон.

Высокая полярность частично замещенного диацетата целлюлозы связана с наличием в его молекулах сильно полярных гидроксильных и

эфирных групп. Эти группы ответственны за образование водородных и диполь-дипольных связей, которые, в свою очередь, обеспечивают высокую температуру стеклования полимера и отсутствие температурной области пластической деформации. Задача пластификатора в этом случае состоит в сольватации полярных групп полимера, за счет чего снижается межмолекулярное взаимодействие и повышается подвижность сегментов макромолекул. Чем выше дипольный момент молекул пластификатора, тем сильнее его взаимодействие и совместимость с полимером и тем выше должно быть пластифицирующее действие. Исходя из этого, выбор в качестве исследуемых пластификаторов алифатических диэфиров 4-нитрофталевой кислоты с учетом более высоких значений их дипольных моментов по сравнению с промышленным пластификатором дибутилфталатом (ДФБ) весьма логичен. Несомненным преимуществом 4-нитрофталеатов перед ДФБ является их значительно меньшая летучесть [13]. Структурные формулы и некоторые характеристики исследуемых пластификаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики пластификаторов
Table 1. Characteristics of plasticizers

Структурная формула	Молекулярная масса, г/моль	Летучесть, мг/(см ² ·ч)	Дипольный момент, Д, Дб (АМ1)
 дибутилфталат (ДФБ)	278,4	3,98	2,7
 диэтил-4-нитрофталаат (4-NO ₂ -ДФЭФ)	267,24	2,00	5,2
 дипропил-4-нитрофталаат (4-NO ₂ -ДФПФ)	295,29	3,24	5,7
 дибутил-4-нитрофталаат (4-NO ₂ -ДФБФ)	323,34	3,63	5,5

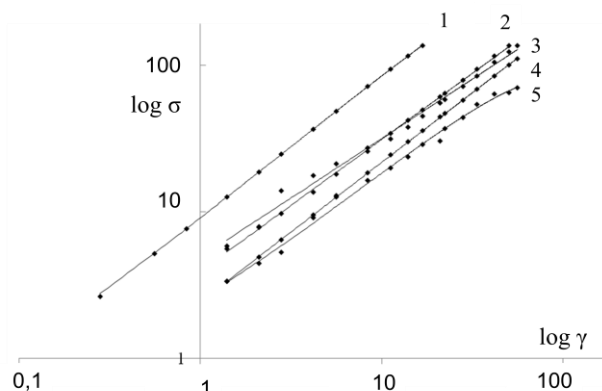


Рис. 1. Логарифмические зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига для растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне при 25 °С и содержании пластификаторов 23 % масс.: 1 – без пластификатора, 2 – ДБФ, 3 – 4-NO₂-ДФЭФ, 4 – 4-NO₂-ДФПФ, 5 – 4-NO₂-ДФБФ

Fig. 1. Logarithmic dependencies of viscosity vs. shear rate for diacetyl cellulose solutions in cyclohexanone at 25 °С and content of plasticizers of 23 % wt: 1 – no plasticizer, 2 – DBF, 3 – 4-NO₂-DEF, 4 – 4-NO₂-DPF, 5 – 4-NO₂-DBF

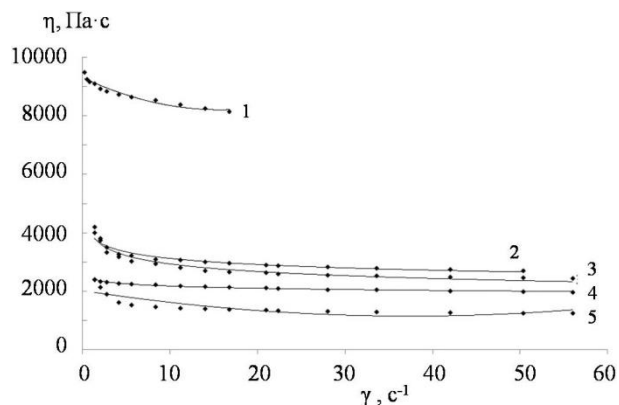


Рис. 2. Зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне при 25 °С и содержании пластификаторов 23 % масс.: 1 – без пластификатора, 2 – ДБФ, 3 – 4-NO₂-ДФЭФ, 4 – 4-NO₂-ДФПФ, 5 – 4-NO₂-ДФБФ

Fig. 2. Dependencies of the viscosity vs. shear rate for diacetyl cellulose solutions in cyclohexanone at 25 °С and content of plasticizers of 23 % wt: 1 – no plasticizer, 2 – DBF, 3 – 4-NO₂-DEF, 4 – 4-NO₂-DPF, 5 – 4-NO₂-DBF

На рис. 1 представлены логарифмические зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига двухкомпонентной системы ДАЦ-ЦГ и тройных систем ДАЦ-ЦГ-ДФБ, ДАЦ-ЦГ-4-NO₂-ДФЭФ, ДАЦ-ЦГ-4-NO₂-ДФПФ и ДАЦ-ЦГ-4-NO₂-ДФБФ при 25 °С и содержании пластификатора 23 % масс., представляющие собой прямые с наклонами к шкале абсцисс. При других температурах эксперимента эти зависимости имеют аналогичный вид. Эти данные, а также зависимости динамической вязкости от скорости сдвига (рис. 2) свидетельствуют об отсутствии заметного влияния режимов течения на величину вязкости. При этом наибольшие отклонения от ньютоновского течения

наблюдаются в случае бинарного раствора ДАЦ-ЦГ при низких температурах, т.е. для растворов с наибольшей вязкостью и наиболее прочной молекулярной сеткой зацеплений, поскольку изменение ее структуры при деформировании и является причиной появления структурной ветви на реограммах.

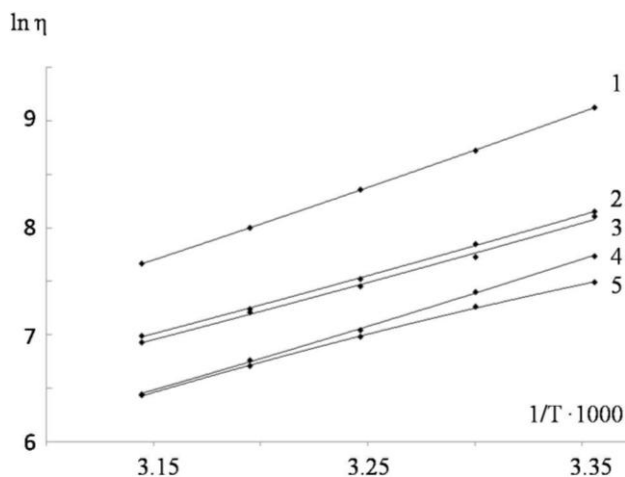


Рис. 3. Логарифмические зависимости вязкости от обратной температуры для растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне при 25 °С и содержании пластификаторов 23 % масс.: 1 – без пластификатора, 2 – ДБФ, 3 – 4-NO₂-ДЭФ, 4 – 4-NO₂-ДПФ, 5 – 4-NO₂-ДБФ

Fig. 3. Logarithmic dependences of viscosity vs. reverse temperature for diacetyl cellulose solutions in cyclohexanone at 25 °C and content of plasticizers of 23 % wt: 1 – no plasticizer, 2 – DBF, 3 – 4-NO₂-DEF, 4 – 4-NO₂-DPF, 5 – 4-NO₂-DBF

Следующим этапом явилось изучение влияния температуры на вязкость раствора. Для этого была проведена экстраполяция зависимостей $\eta=f(\gamma)$ на нулевую скорость сдвига и построены графики в координатах $\ln\eta=f(T^{-1})$. Результаты обработки этих данных методом наименьших квадратов свидетельствуют о прямолинейности зависимостей, приведенных на рис. 3, и возможности их обработки по уравнению Френкеля-Эйринга:

$$\eta = A e^{\Delta G_{BT}^{\ddagger}/RT} \quad (1)$$

где ΔG_{BT}^{\ddagger} – свободная энергия активации процесса вязкого течения.

Если исходить из концепции, что предэкспоненциальный множитель А должен быть для всех веществ одинаковым ($A=10^{-4}$ Па·с) и не должен зависеть от природы вещества, тогда уравнение (1) принимает вид:

$$\Delta G_{BT}^{\ddagger} = 2,303RT \cdot \lg \frac{\eta}{10^{-4}} \quad (2)$$

$$\ln \eta = \ln 10^{-4} - \frac{\Delta S_{BT}^{\ddagger}}{R} + \frac{\Delta H_{BT}^{\ddagger}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

Согласно температурной зависимости Френкеля – Эйринга, записанной в логарифмической форме, тангенс угла наклона прямой использовали

для определения значения теплоты активации вязкого течения (ΔH_{BT}^{\ddagger}), а значение свободного члена уравнения, соответственно, для определения значения энтропии активации вязкого течения (ΔS_{BT}^{\ddagger}). По рассчитанным значениям энтропии и теплоты активации вязкого течения определили свободную энергию активации процесса вязкого течения (ΔG_{BT}^{\ddagger}) по закону Гиббса – Гельмгольца при соответствующих исследуемых температурах:

$$\Delta G_{BT}^{\ddagger} = \Delta H_{BT}^{\ddagger} - T\Delta S_{BT}^{\ddagger} \quad (4)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вязкость и активационные параметры течения пластифицированных растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне

Table 2. Viscosity and flow activation parameters of plasticized solutions of diacetyl cellulose in cyclohexanone

Состав раствора	T, °C	η , Па·с	ΔH_{BT}^{\ddagger} , кДж/моль	ΔS_{BT}^{\ddagger} , Дж/(моль·К)	ΔG_{BT}^{\ddagger} , кДж/моль
ДАЦ	25	9187,7	57,49	40,57	45,41
	30	6141,3			45,20
	35	4277,8			45,00
	40	2975,3			44,79
	45	2130,9			44,59
ДАЦ+ДБФ (23 % масс.)	25	2294,1	50,82	29,64	41,98
	30	1639,1			41,83
	35	1150			41,68
	40	866,8			41,54
	45	629,3			41,39
ДАЦ+4-NO ₂ -ДЭФ (23 % масс.)	25	3461,7	46,10	10,41	43,00
	30	2559,5			42,95
	35	1852,4			42,90
	40	1400,8			42,85
	45	1084,4			42,79
ДАЦ+4-NO ₂ -ДПФ (23 % масс.)	25	3326,4	45,41	8,70	42,82
	30	2279,1			42,78
	35	1722,8			42,73
	40	1350,7			42,69
	45	1024,4			42,65
ДАЦ+4-NO ₂ -ДБФ (23 % масс.)	25	1788,9	42,82	6,69	40,82
	30	1428,3			40,79
	35	1075			40,75
	40	823,3			40,72
	45	621,9			40,69
ДАЦ+4-NO ₂ -ДБФ (17 % масс.)	25	2932,3	43,07	1,21	42,71
	30	2375,3			42,71
	35	1802,2			42,70
	40	1378,9			42,69
	45	978,85			42,69
ДАЦ+4-NO ₂ -ДБФ (9 % масс.)	25	4253,4	47,90	14,98	43,44
	30	2925,3			43,36
	35	2133,4			43,29
	40	1597,2			43,21
	45	1261,8			43,14

Результаты, представленные выше, позволяют сделать выводы о влиянии пластификаторов на реологические характеристики и состояние макромолекул ДАЦ в растворах. Данные, представленные на рис. 1-3, свидетельствуют о неизменности вида реограмм при введении пластификаторов в растворы ДАЦ в ЦГ. Особенности течения тройных систем следуют, в общем, тем же закономерностям, что и бинарные растворы. При этом введение пластификаторов понижает вязкость растворов и обеспечивает их течение, приближающееся к ньютоновскому, т.к. влияние режимов деформирования на вязкость ослабевает, что может быть связано с ослаблением узлов сетки зацеплений в растворе. На это указывает и общее снижение вязкости при введении пластификаторов (рис. 2), причем все исследуемые нитрофтальматы понижают вязкость растворов в большей степени по сравнению с ДБФ. Известно, что понижение вязкости растворов таких жесткоцепных полимеров, как ДАЦ, наблюдается при улучшении термодинамического сродства растворителя в связи с эффективной сольватацией полярных групп полимера молекулами пластификатора. Более сильный сольватирующий эффект нитрофтальматов не вызывает удивления по причине их большей полярности по сравнению с ДБФ (табл. 1). Наибольшей пластифицирующей способностью по отношению к ДАЦ характеризуется **4-NO₂-ДБФ**.

Сделанные выше заключения подтверждаются при анализе активационных параметров течения (табл. 2). Так, энергия Гиббса активации вязкого течения закономерно снижается с уменьшением вязкости раствора при введении пластификаторов. Наиболее информативным активационным параметром является энтальпия активации вязкого течения ΔH_{VT}^\ddagger . Известно, что ΔH_{VT}^\ddagger для растворов полимеров не зависит от их молекулярной массы, т.к. в элементарном акте переноса участвует лишь часть макромолекулы – термодинамический сегмент. Таким образом, уменьшение энтальпии активации вязкого течения в ряду ДАЦ-ЦГ > ДАЦ-ЦГ-ДБФ > ДАЦ-ЦГ-**4-NO₂-ДЭФ** > ДАЦ-ЦГ-**4-NO₂-ДПФ** > ДАЦ-ЦГ-**4-NO₂-ДБФ** свидетельствует об уменьшении эффективной длины термодинамического сегмента ДАЦ в этом ряду вследствие увеличения гибкости макромолекул из-за снижения интенсивности взаимодействий между макромолекулами в растворе. Таким образом, усиление сольватации полярных групп ДАЦ при введении нитропластификаторов находит свое подтверждение и при анализе активационных параметров вязкого течения.

С учетом того, что в ряду исследуемых алкоксинитрофтальматов наивысшей пластифициру-

ющей эффективностью обладает **4-NO₂-ДБФ**, представляло интерес проанализировать влияние на реологические характеристики растворов ДАЦ в ЦГ концентрации этого пластификатора. Зависимости вязкости растворов от скорости сдвига при содержании **4-NO₂-ДБФ** 9, 17 и 23 % масс. (рис. 4) свидетельствуют о том, что наибольшее снижение вязкости происходит при введении в раствор нитропластификатора в количестве 23 % масс. Соответственно в ряду ДАЦ-ЦГ > ДАЦ-ЦГ-**4-NO₂-ДБФ** (9 % масс.) > ДАЦ-ЦГ-**4-NO₂-ДБФ** (17 % масс.) > ДАЦ-ЦГ-**4-NO₂-ДБФ** (23 % масс.) снижается и энтальпия активации вязкого течения (табл. 2).

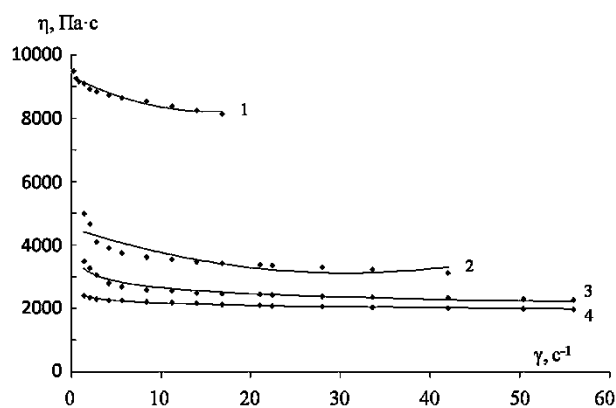


Рис. 4. Зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов диацетата целлюлозы в циклогексаноне при 25 °C и различном содержании **4-NO₂-ДБФ**: 1 – без пластификатора, 2 – 9 % масс., 3 – 17 % масс., 4 – 23 % масс.

Fig. 4. Dependencies of the viscosity vs. shear rate for diacetyl cellulose solutions in cyclohexanone at 25°C and different content of **4-NO₂-ДБФ**: 1 – no plasticizer, 2 – 9 % wt, 3 – 17 % wt, 4 – 23 % wt

ВЫВОДЫ

Методом ротационной вискозиметрии изучены реологические параметры формовочных растворов ДАЦ в ЦГ. Установлено, что введение пластификаторов (ДБФ и диэфиры 4-нитрофталевой кислоты) уменьшает вязкость растворов, снижает энтальпию активации вязкого течения и отклонение от ньютоновского характера течения вследствие увеличения эффективной гибкости макромолекул. Причиной этого эффекта является сольватация полярных групп полимера молекулами пластификатора, причем введение нитрогруппы в ДБФ усиливает эффект.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shao P., Huang R.Y.M. // Membr. Sci. 2007. N 2. P. 162-179.

2. **Deratani A., Li Ch.-L., Wang Da-M., Lai J.-Y.** // Ann. chim. Sci. mater. 2007. N 2. P. 107-118.
3. **Snyder M.A., Tsapatsis M.** // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. N 40. P. 7560-7573.
4. **Nakai Y., Yoshikawa M.** // Polymer J. 2015. V. 47. N 4. P. 334-339.
5. **Tanaka M., Hayashi T., Morita S.** // Polymer J. 2013. V. 45. N 7. P. 701-710.
6. **Morikawa A., Kakuta H.** // Polymer J. 2013. V. 45. N 8. P. 790-796.
7. **Тагер А.А.** Физикохимия полимеров. М.: Химия. 1978. 544 с.;
Tager A.A. Physical chemistry of polymers. М.: Khimiya. 1978. 544 p. (in Russian).
8. **Macosko C.W.** Rheology: Principles, Measurements and Applications. VCH. NY. 1994. 487 p.
9. **Ono Y., Ida D.** // Polymer J. 2015. V. 47. N 7. P. 487-492.
10. **Iwamoto S., Lee S.-H., Endo T.** // Polymer J. 2014. V. 46. N 1. P. 73-76.
11. **Maji S., Urakawa O., Inoue T.** // Polymer J. 2014. V. 46. N 5. P. 272-276.
12. **Maji S., Urakawa O., Inoue T.** // Polymer J. 2014. V. 46. N 9. P. 584-591.
13. **Голубев А.Е., Новиков И.В., Кувшинова С.А., Бурми-
стров В.А., Коифман О.И.** // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим.
об-ва им. Д.И. Менделеева). 2015. Т. LIX. № 4. С. 58-65.
**Golubev A.E., Novikov I.V., Kuvshinova S.A.,
Burmistrov V.A., Koifman O.I.** // Ros. Khim. Zhurn. 2015.
V. LIX. N 4. P. 58-65 (in Russian).