

Поступило в редакцию: февраль 2015

УДК 546.16

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКТАФТОРПЕНТИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕЕ ГЕЛЕЙ

Рахимова Н.А.¹, Петросян Э.В.¹, Рахимов А.И.^{1,2}

¹Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград, пр. Ленина, 28

²Институт химических проблем экологии АЕН РФ (ИХПЭ), 400066, Волгоград, а/я 127. Тел. (8442) 24-49-53, 24-81-11
e-mail: organic@vstu.ru

Аннотация. Впервые выявлены реологические особенности водных растворов полифторалкилированной в гетерофазных условиях карбоксиметилцеллюлозы и показано, что водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы модифицированной октафторпентильным фрагментом является псевдопластичной жидкостью.

Ключевые слова: октафторпентильный фрагмент, карбоксиметилцеллюлоза, вязкость, модуль упругости.

Введение

Актуальной задачей современной химии является разработка и внедрение новых высокомолекулярных соединений с улучшенными прикладными свойствами.

Данная задача решается путем направленной гетерофазной модификации поверхности полимера октафторпентильным фрагментом [1-7], который вводится по гидроксильным группам полимерной матрицы. Это позволяет целенаправленно изменять физико-химические свойства полимеров, и композиций, в которых может быть использован данный полимер, в качестве одного из компонентов.

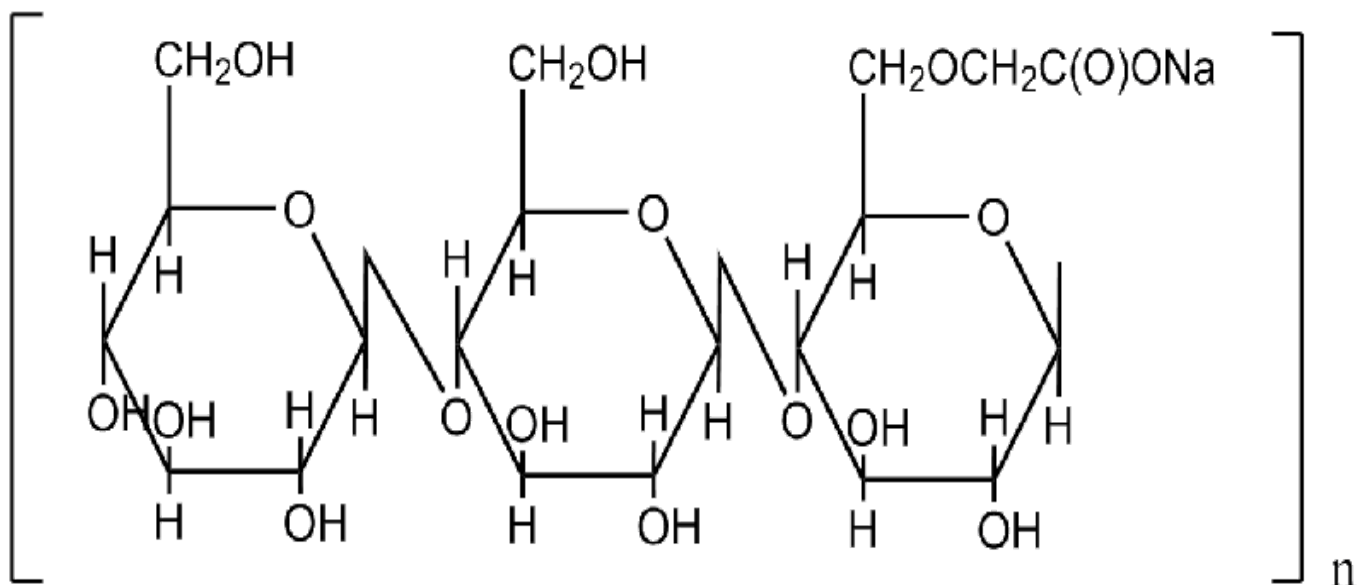
Для лакокрасочной промышленности и буровой техники одним из самых перспективных полимеров является натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы [8]. Первичные гидроксильные группы являются реакционноспособным центром, по которому протекает реакции с полифторалкилхлорсульфитом в гетерофазных условиях.

Наличие полифторалкильного фрагмента в макромолекуле карбоксиметилцеллюлозы, изменяет физико-механические свойства гелей полимера. В связи с этим проведено детальное исследование реологических свойств водных растворов (гелей) карбоксиметилцеллюлозы. Изучение реологических свойств гелей полисахарида небольшой концентрации информативна, поскольку реологические свойства высоко чувствительны к изменению молекулярной структуры полимерной матрицы. Реологические свойства водных растворов полимеров непосредственно связано с их применением.

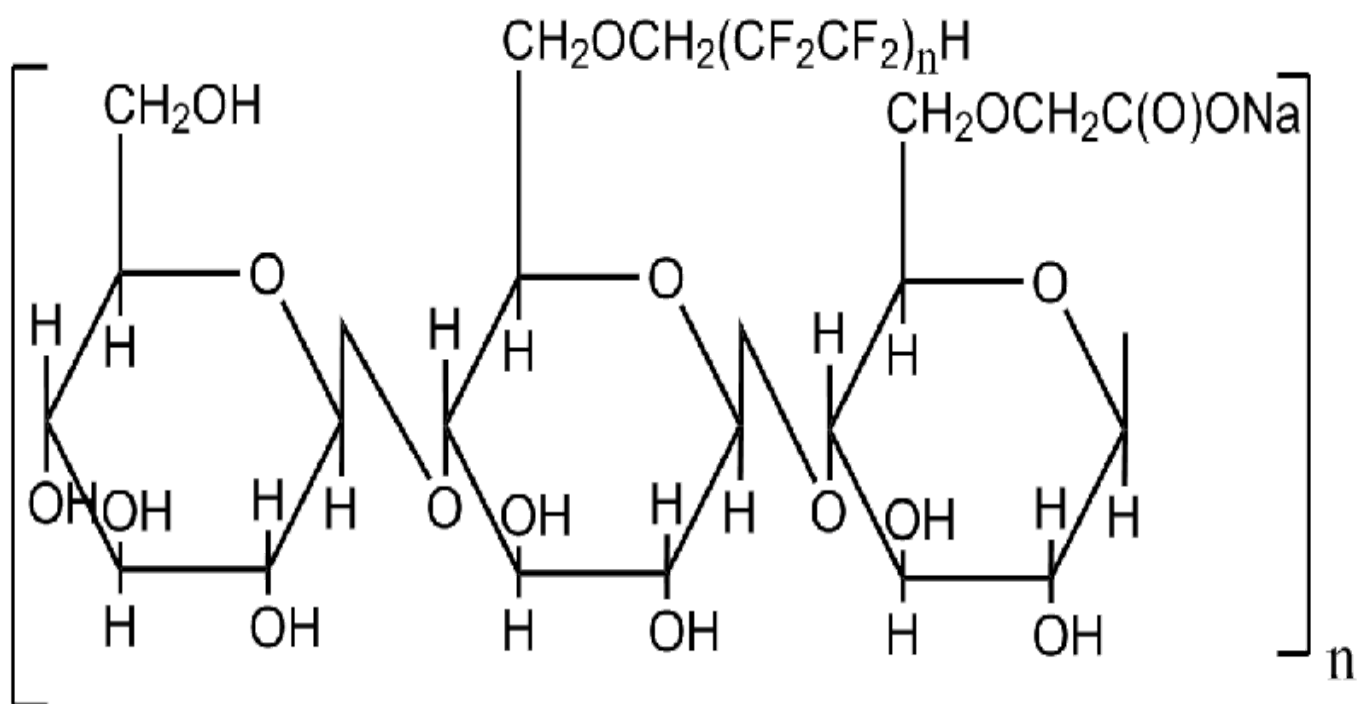
Целью данной работы является изучение влияния октафторпентильного фрагмента в молекуле карбоксиметилцеллюлозы на реологические свойства ее гелей.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются средневязкостная натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы марки 85/1100 и продукт ее полифторалкилирования. Структурные формулы исходного (1) и модифицированного (2) полимеров приведены ниже:



(1)



(2)

Для композиций средневязкостной карбоксиметилцеллюлозы и ее полифторалкилированного аналога методом DMA на Микро-Фурье реометре MFR 2100 (Австралия) были изучены реологические свойства водного раствора полимера (геля), при заданной температуре (25°C), в частности изучено влияние на вязкость и на модуль упругости от частоты волнового воздействия.

Обсуждение результатов

Благодаря наличию достаточно устойчивого пространственного каркаса в структуре полимерных гелей, возможно изучение влияния введения октафторпентильной группы в макромолекулу на реологические свойства получаемых композиций. Вязкостные свойства отражают влияние степени структурирования полимерной матрицы в водном растворе. Для 0,5% водных растворов карбоксиметилцеллюлозы и полифторалкилированной целлюлозы представлены зависимости вязкости от величины волнового воздействия с частотой до 100Гц

на рисунке 1. Видно, что введение октафторпентильных групп значительно снижает (на 30%) вязкость полученного раствора.

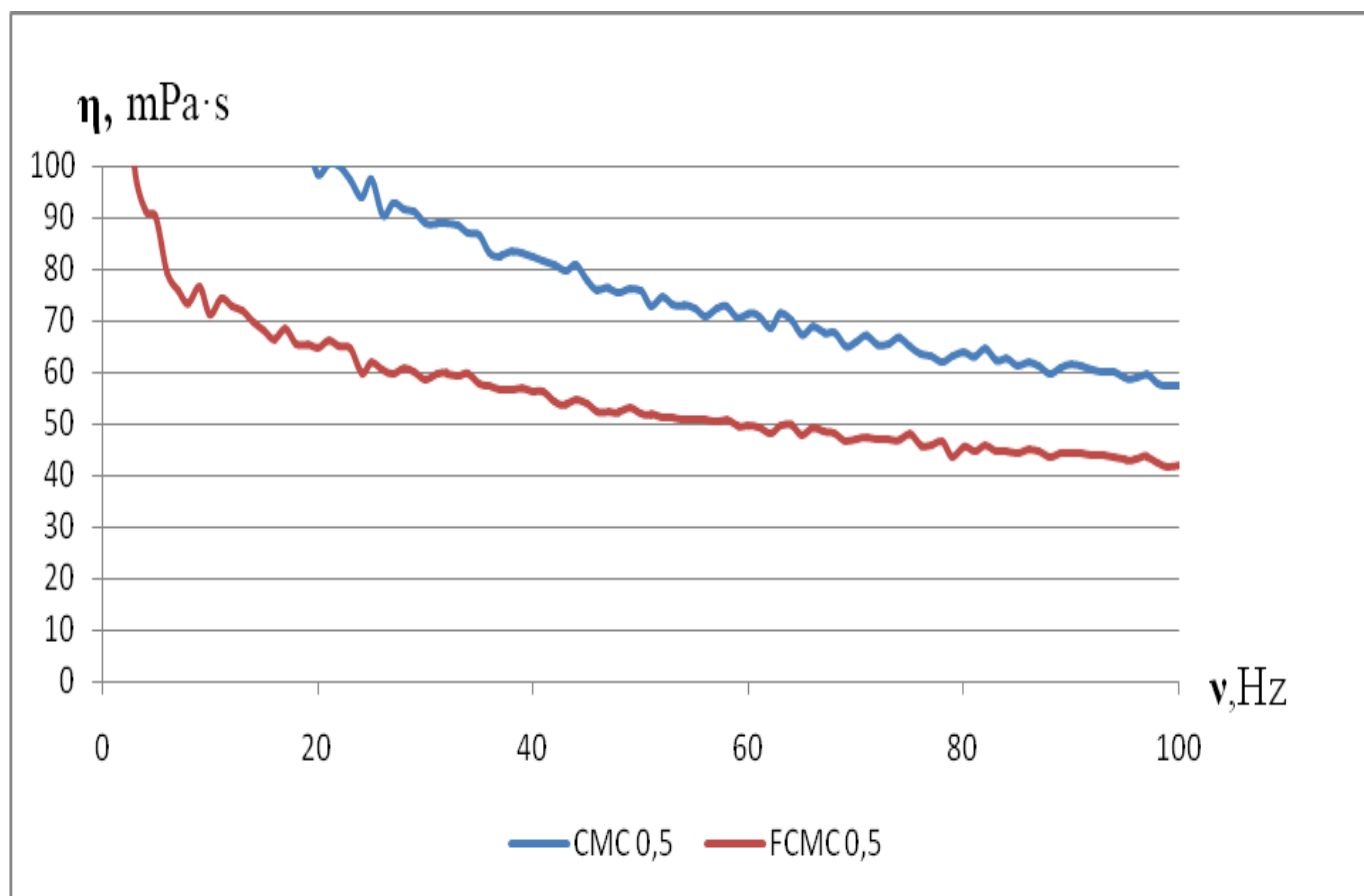


Рисунок 1. Изменение вязкости в процессе волнового воздействия на 0,5% водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (1) и октафторпентильного производного карбоксиметилцеллюлозы (2).

Для гелей концентрации 0,25%, которые представлены на рисунке 2, соотношение вязкостей для растворов модифицированной и немодифицированной карбоксиметилцеллюлозы, при воздействии волновой функции тех же частот, сохраняется на уровне 25%.

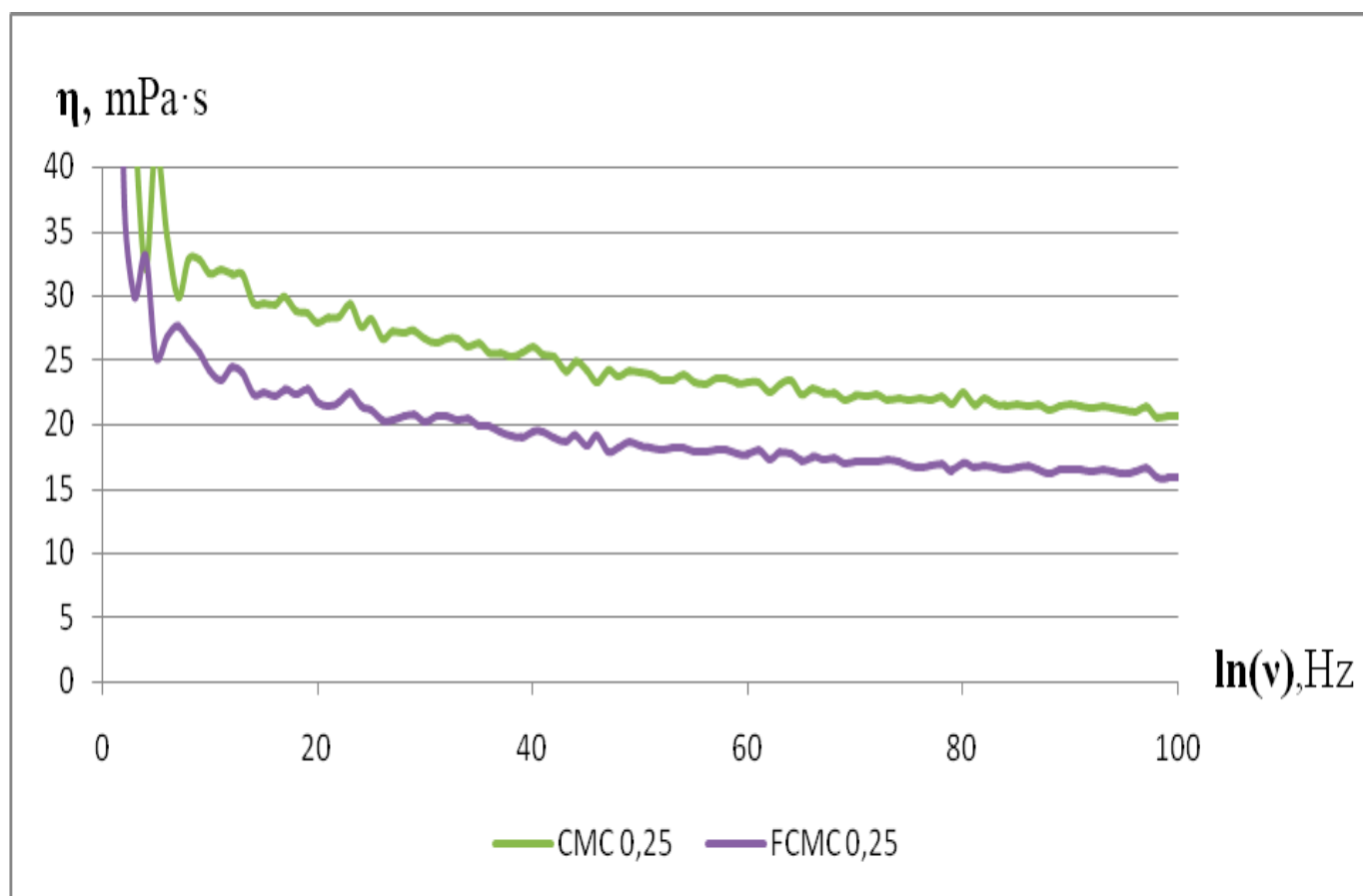


Рисунок 2. Изменение вязкости в процессе волнового воздействия на 0,25% водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (1) и октафторпентильного производного карбоксиметилцеллюлозы (2).

Вязкостные свойства 0,1% растворов карбоксиметилцеллюлозы и полифторалкилированной карбоксиметилцеллюлозы, представленные на рисунке 3, находятся примерно на одном уровне, и это скорее всего связано с чувствительностью Микро-Фурье реометра в условиях низкой концентрации полимера в геле.

Данный эффект может быть применен в прикладном плане, т.к. придание полифторалкильным фрагментом специфических свойств, при стремлении к сохранению вязкости в условиях низких концентраций, является важной информацией о свойствах модифицированного полимера.

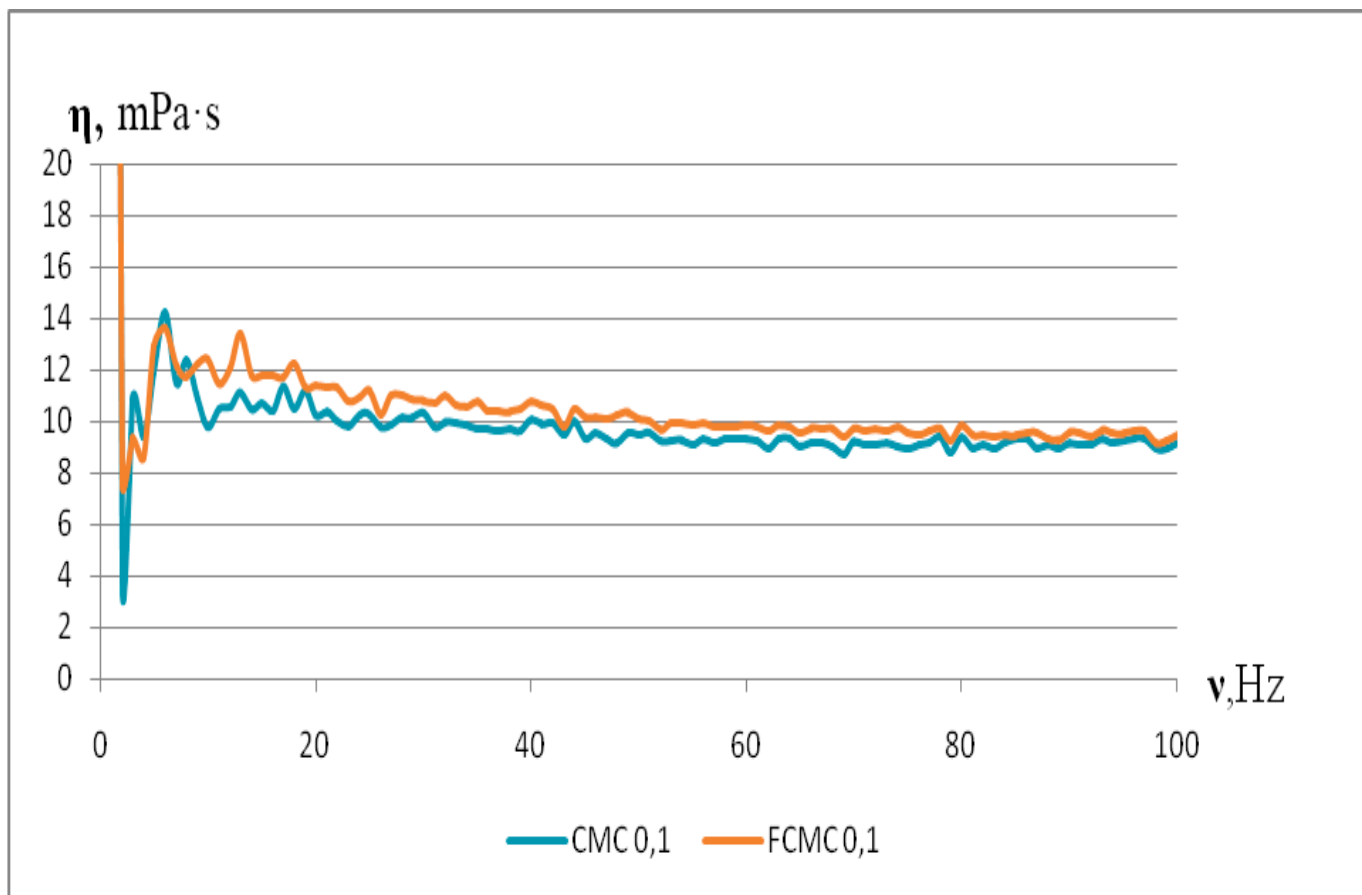


Рисунок 3. Изменение вязкости в процессе волнового воздействия на 0,1% водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (1) и октафторпентильного производного карбоксиметилцеллюлозы (2).

Известно, что эффективная вязкость является функцией скорости сдвига, которую заменяет частота волнового воздействия, и напряжения сдвига. Для определения напряжения сдвига воспользуемся уравнением 1[9]. Далее, построив зависимость логарифма напряжения сдвига от логарифма частоты определяем индекс течения (он везде меньше 1) для кривых различных концентраций. Это указывает на свойства гелей, как неньютоновских псевдопластичных жидкостей (представлено на рисунке 4).

$$\sigma = \eta \cdot \nu \quad (1)$$

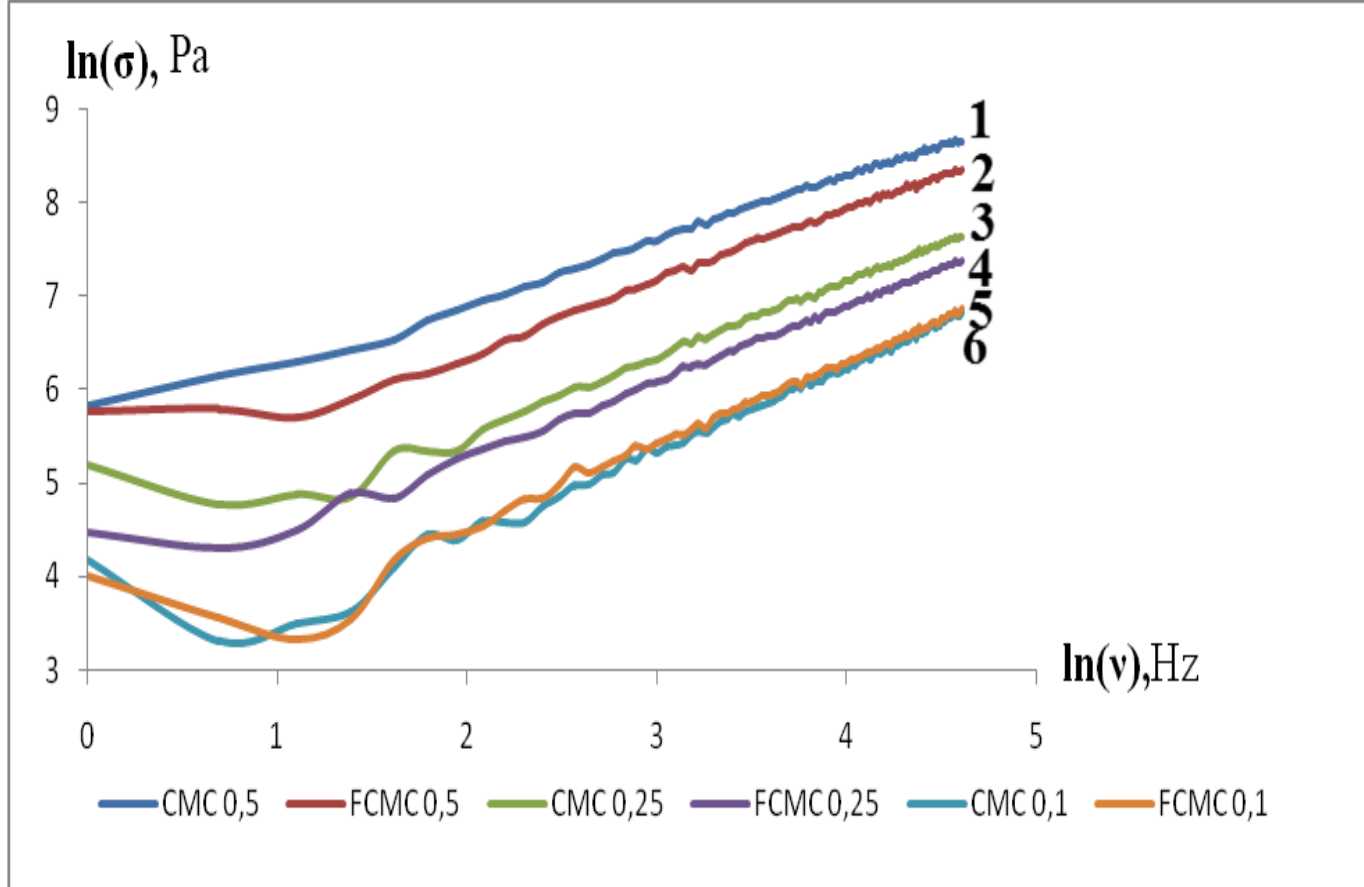


Рисунок 4. Изменение логарифма напряжения сдвига от логарифма волнового воздействия вязкости при волновом воздействии на 0,5% водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (1), на 0,5% водный раствор октафторпентильного производного карбоксиметилцеллюлозы (2), на 0,25% водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (3), на 0,25% водный раствор октафторпентильного производного карбоксиметилцеллюлозы (4), на 0,1% водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (5) и на 0,1% водный раствор октафторпентильного производного карбоксиметилцеллюлозы (6).

Модуль упругости геля G является реологической характеристикой, которая связана с плотностью координационной сетки, тем самым показывая степень структурированности системы. Данные зависимости G от частоты для 0,5% раствора представлены на рисунке 5. Эти гели можно отнести к высокомодульным, ввиду того, что модуль упругости превышает 500 Па. Модуль упругости немодифицированной карбоксиметилцеллюлозы больше модуля упругости полифторалкилированной карбоксиметилцеллюлозы почти в два раза. Это может быть связано с тем, что у модифицированного полимера образуется меньше сшивок, ввиду присутствия полифторалкильного фрагмента, который регулирует липофильно-гидрофильный баланс в сторону увеличения гидрофобных свойств полимера.

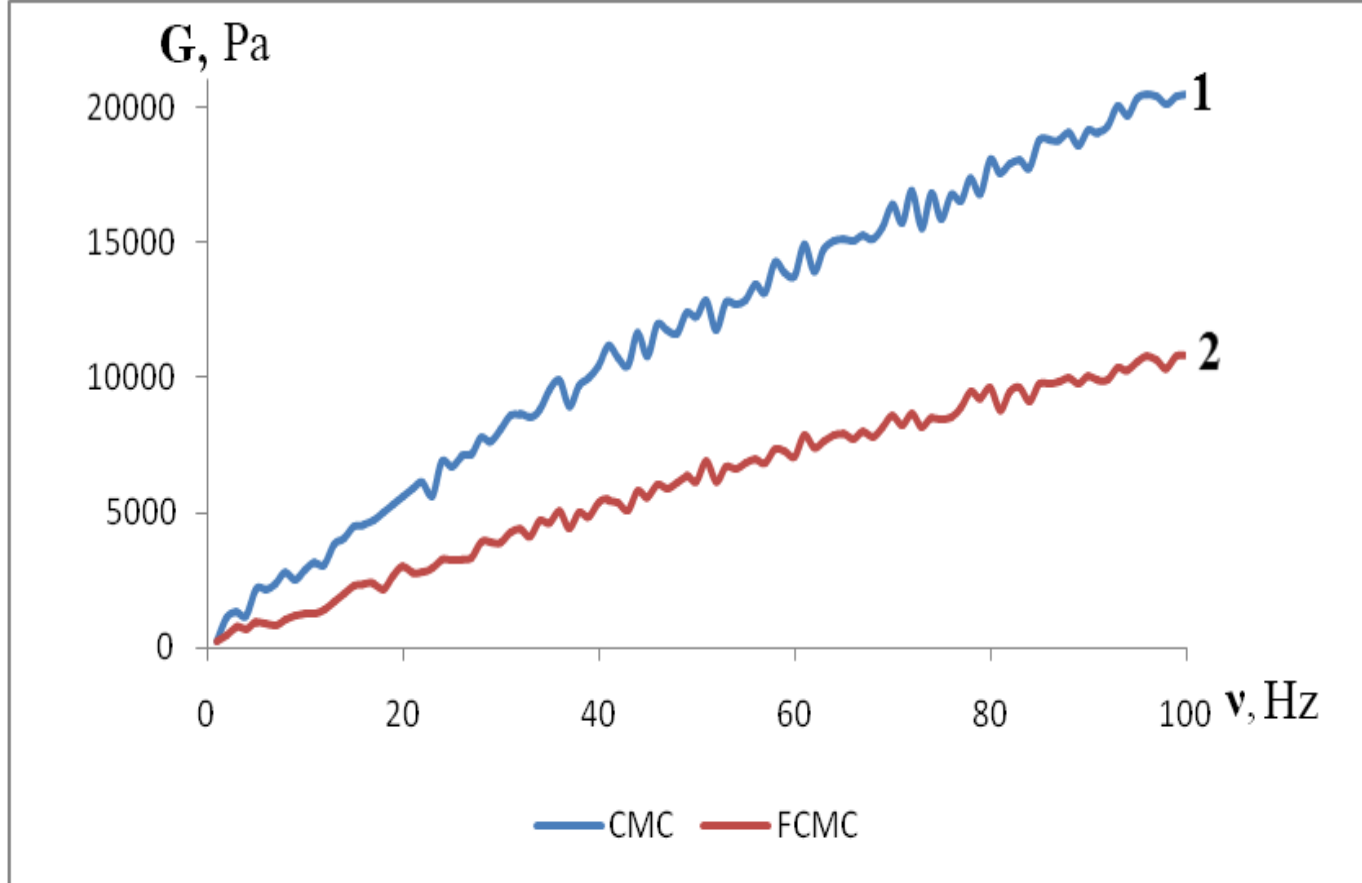


Рисунок 5. Изменение модуля упругости в процессе волнового воздействия на 0,5% водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (1) и октафторпентильного производного карбоксиметилцеллюлозы (2).

Данные зависимости модуля упругости от частоты волновых колебаний для 0,25% раствора представлены на рисунке 6. Рассматриваемые гели также относятся к высокомодульным, т.к. модуль упругости превышает 500 Па. Однако модуль упругости геля немодифицированной карбоксиметилцеллюлозы превосходит модуль упругости геля полифторалкилированной карбоксиметилцеллюлозы почти на 30%. Это, по-видимому, связано с тем, что меньшая концентрация полимера приводит к снижению влияния полифторалкильного фрагмента на снижение гидрофильности.

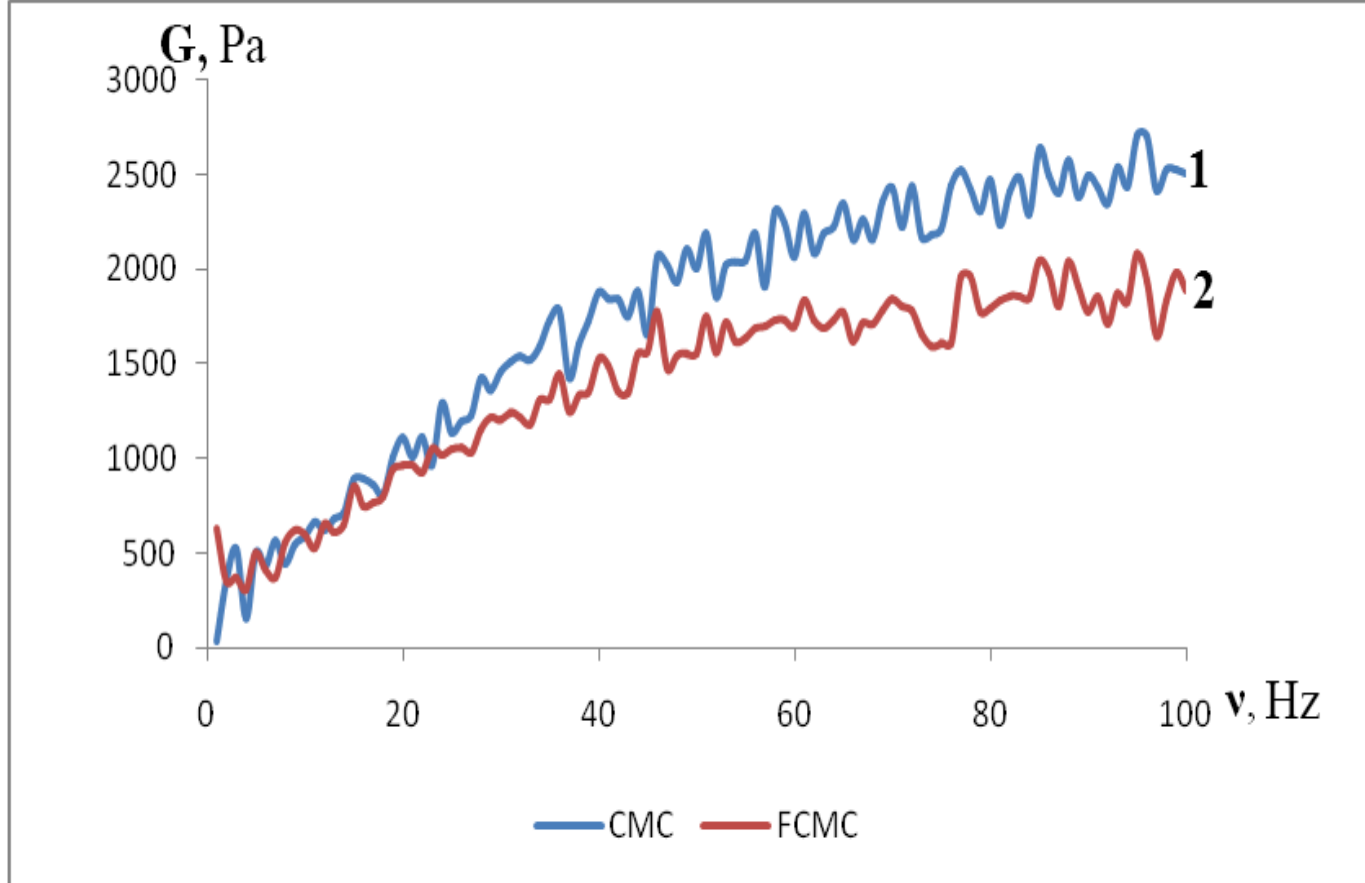


Рисунок 6. Изменение модуля упругости в процессе волнового воздействия на 0,25% водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (1) и октафторпентильного производного карбоксиметилцеллюлозы (2).

Зависимость модуля упругости от частоты колебания для 0,1 % раствора не был определен, т.к. находится за пределами чувствительности прибора и не позволяет определить упругие свойства гелей низкой вязкости.

Результаты эксперимента указывают на то, что динамика сшивания трехмерной сетки характеризуется не только наличием натрий карбоксилатных групп (остаются практически неизменными), но и влиянием полифторалкильного фрагмента, который замедляет процессы формирования трехмерной структуры, что может положительно сказаться на жизнеспособности сформированного геля. Поскольку известно[10], что меньшей плотности сшивания соответствует большая степень набухания полимера, что может привести к исключению возможного синерезиса и, следовательно, ухудшению физико-механических свойств геля, т.к. увеличение плотности сшивания трехмерной сетки приводит к избыточности большей части растворителя.

На рисунке 7 изображены данные зависимости модуля упругости от концентрации карбоксиметилцеллюлозы и полифторалкилированной карбоксиметилцеллюлозы, при воздействии на гели волновой функции различной частоты. Из рисунка 7 видно, что модуль упругости растет при увеличении концентрации полимера в составе геля, а также увеличивается ввиду увеличения воздействия волновой функции, что свидетельствует о процессах сшивания полимера при более интенсивном на него воздействии. По-видимому, модуль упругости тем выше, чем быстрее происходит процесс сшивания. Следует отметить, что упругие свойства геля карбоксиметилцеллюлозы при воздействии на него волны частотой 50 Гц ведут себя практически пропорционально гелю полифторалкилированной карбоксиметилцеллюлозы при воздействии на него волны частотой 100 Гц. Это свидетельствует о смещении функций полимера от упругих в сторону вязких свойств после модифицирования полифторалкильным фрагментом.

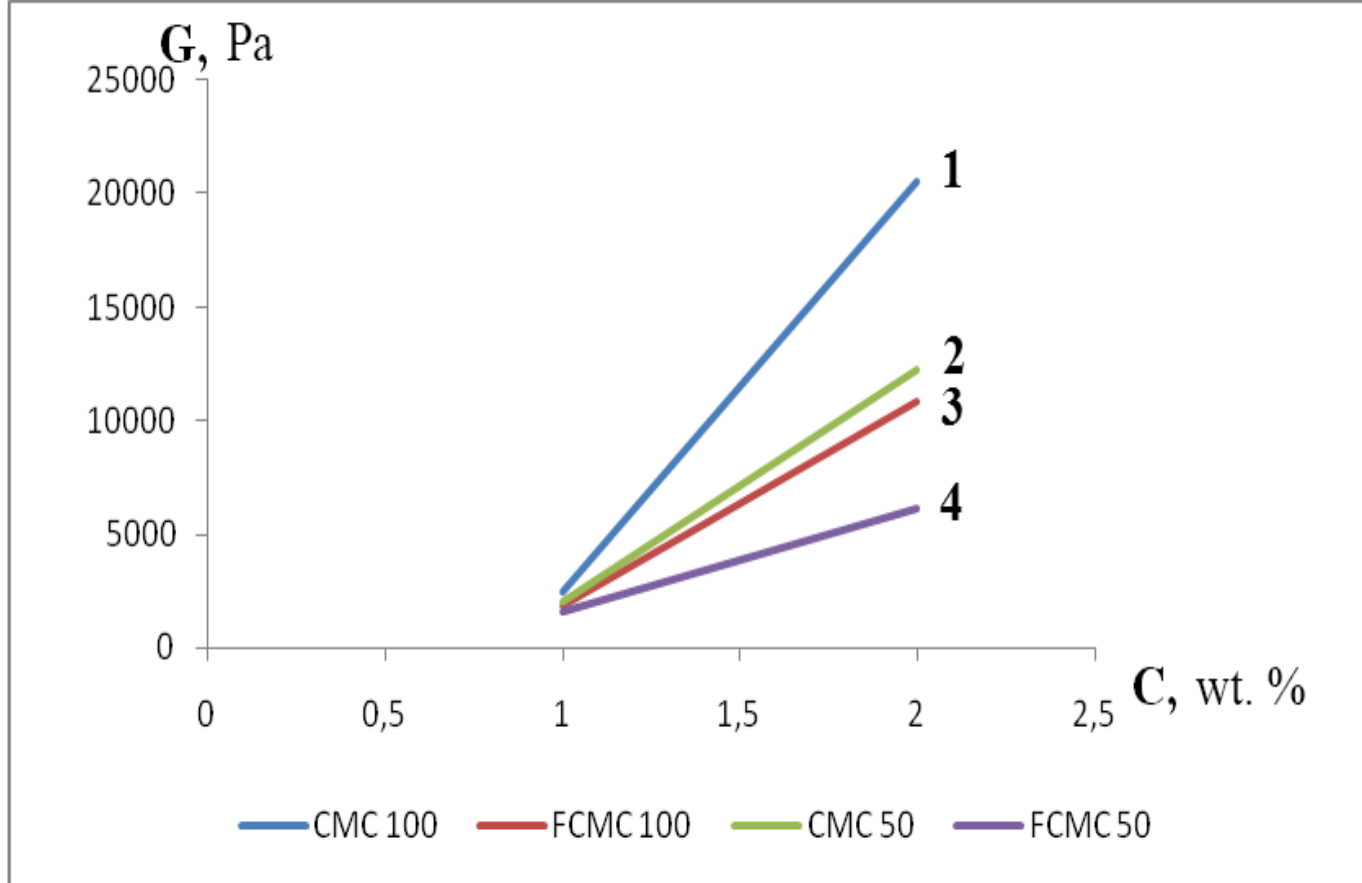


Рисунок 7. Изменение модуля упругости в зависимости от концентрации геля при воздействии на гель волновой функции разной частоты: 100Гц на карбоксиметилцеллюлозу (1), 50Гц на карбоксиметилцеллюлозу (2), 100Гц на октафторпентильное производное карбоксиметилцеллюлозы (3) и 50Гц на октафторпентильное производное карбоксиметилцеллюлозы (4).

Выводы

На основании данных реологических исследований с применением Микро-Фурье метода установлено, что гель на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с октафторпентильной группой, также, как и для немодифицированного полимера обладает свойствами псевдопластичных жидкостей. Исследовано влияние полифторалкильного фрагмента на вязко-упругие свойства водного раствора карбоксиметилцеллюлозы, и обнаружен эффект приводящий к повышению упругих свойств полимера под воздействием частоты в диапазоне до 100Гц в условиях низких концентраций (0,1-0,5%) геля в растворе.

Список литературы

1. Рахимов, А.И. Особенности поверхностной полифторалкил-модификации натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы// Фторные заметки/ А. И. Рахимов, О. В. Вострикова, Э. В. Петросян. - 2013. - Т.89., вып. 4.
2. Рахимов, А.И. Новый метод синтеза полифторированных простых эфиров // Журнал органической химии / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, О. В. Вострикова. - 2004. - Т. 74. , вып. 4. - С. 1121.
3. Рахимов, А. И. Реакция полифторалкилхлорсульфитов с бензиловыми спиртами // Журнал общей химии / А. И. Рахимов, Р. В. Фисечко. - 2007. - Т. 77, вып. 10. - С. 1750-1751.
4. Рахимов, А.И. Новый метод синтеза полифторалкилциклогексильных эфиров // Журнал общей химии / А. И. Рахимов, Р. В. Фисечко. - 2008. - Т. 78, вып. 2. - С.338.
5. Рахимов, А.И. Особенности катализа реакции полифторалкил-хлорсульфитов с предельными одноатомными спиртами // Журнал общей химии / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, Р. В. Фисечко. - 2008. - Т. 78, вып. 11. - С. 1842-1848.
6. Пат. 2346926 Российская Федерация, МПК С 07 С43/192, С 07 С43/12, С 07 С43/225, С 07С 43/174. Способ получения простых полифторалкиловых эфиров / А.И. Рахимов, А.В. Налесная, Р.В. Фисечко; ГОУ ВПО ВолгГТУ. - 2009.
7. Рахимов, А.И. Синтез полифторалкилхлорсульфитов и новые реакции с их участием // Журнал общей химии - 2010. - Т. 80, вып. 8. - С. 1622-1641.

8. Пат. 2128188 Российская Федерация, МПК С 08 В 11/12. Способ получения карбоксиметилцеллюлозы. / С.В. Харитонов, Б.А. Пономарев, В.А. Куничан, В.А.Харитонов; Бийский технологический институт Алтайского государственного технического университета им.И.И.Ползунова.
9. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров.- М.: Химия1977. —438с.
10. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы.- М.: Химия, 1978. —184с.

Статья рекомендована к публикации членом редколлегии д.х.н. А. И. Рахимовым