

УДК 678.01:53+678.544

**ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ
НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

III. ОРИЕНТАЦИЯ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ

В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова

Угол ориентации χ двойного лучепреломления в потоке раствора полимера является существенной характеристикой структуры его молекул. Величина χ не только дает непосредственные сведения о геометрических и гидродинамических параметрах макромолекул, но также, позволяет сделать заключение о их кинетической гибкости.

Экспериментальные данные

В настоящей работе проведены измерения угла ориентации χ в потоке растворов фракций поли-*n*-трет.бутилфенилметакрилата (ПТБФМА) в области молекулярных весов M от $1,1 \cdot 10^6$ до $2,4 \cdot 10^7$ в бромбензоле (вязкость растворителя $\eta_0 = 1,13 \cdot 10^{-2}$) и ряда образцов и фракций нитроцеллюлозы в интервале молекулярных весов от $1 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^8$ в циклогексаноне ($\eta_0 = 2,15 \cdot 10^{-2}$), бутилацетате ($\eta_0 = 0,72 \cdot 10^{-2}$) и этилацетате ($\eta_0 = 0,44 \cdot 10^{-2}$).

На рис. 1, *a*, *b*, *c* представлена зависимость угла ориентации χ от параметра $g(\eta - \eta_0)/c$ (g — градиент скорости потока, η — вязкость раствора, c — концентрация раствора в g/cm^3) для всех исследованных фракций ПТБФМА и нитроцеллюлозы. Согласно теории [1] точки в пределах погрешности опыта для малых концентраций ($c < 0,02\%$) группируются около одной кривой, начальный наклон которой к оси абсцисс равен:

$$\lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left[\frac{\Phi}{g(\eta - \eta_0)/c} \right] = \left[\frac{\Phi}{g} \right] / [\eta]_0 \eta_0,$$

где $\Phi = (45^\circ - \chi)$, $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость полимера при нулевом градиенте скорости. Для нахождения начального наклона кривых рис. 1, *a* можно прибегнуть к приему [2] построения зависимости $\operatorname{tg} 2\Phi / g(\eta - \eta_0)/c = f[g(\eta - \eta_0)/c]$. Тогда точка пересечения кривой с осью ординат (рис. 2) дает величину $2[\Phi / g] / [\eta]_0 \eta_0$.

Полученные таким образом значения $[\Phi / g]$ приведены в табл. 1 и 2.

Обсуждение

Существующие теории двойного лучепреломления в потоке приводят к общей зависимости между величиною $[\Phi / g]$ и гидродинамическими параметрами макромолекул [3, 4, 5]. Для двух предельных случаев абсолютно жестких и легко деформируемых частиц эта зависимость выражается соответственно уравнениями (1) и (2)

$$[\Phi / g] = ax \quad (1)$$

$$[\Phi / g] = bx + B / RT, \quad (2)$$

где параметр $x = M[\eta]_0 \eta_0 / RT$, а численные коэффициенты a и b определяются гидродинамическими свойствами используемой молекулярной модели (для цепных молекул — гидродинамическим взаимодействием их частей), R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Коэффициент B также зависит от модельных свойств частиц и в первую очередь определяется внутренней вязкостью макромолекул, харак-

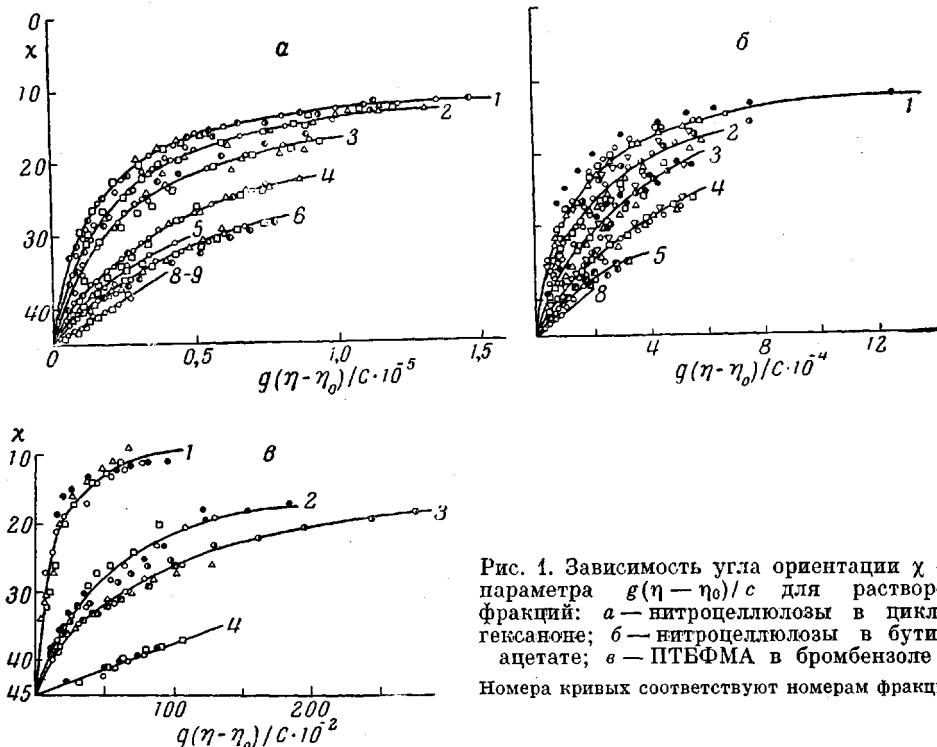


Рис. 1. Зависимость угла ориентации χ от параметра $g(\eta - \eta_0)/c$ для растворов фракций: *а* — нитроцеллюлозы в циклогексаноне; *б* — нитроцеллюлозы в бутил-ацетате; *в* — ПТФМА в бромбензole
Номера кривых соответствуют номерам фракций

теризующей их кинетическую жесткость. Поэтому в различных теориях, поскольку определение внутренней вязкости в них вводится по-разному, коэффициент B имеет различную форму. Так для упруго-вязкой гантели Куна [3, 4]

$$B = 0,04 \cdot N_A \cdot A \cdot l \cdot \beta, \quad (3)$$

где $N_A = 6 \cdot 10^{23}$, A и l — длины статистического сегмента и мономерного звена цепи, β — коэффициент внутренней вязкости, не зависящий от молекулярного веса полимера.

Для модели упруго-вязкой сферы Серфа [5, 6, 7].

$$B = \frac{3}{5} \cdot M[\eta]_0 \cdot \delta^2 \cdot \eta_i, \quad (4)$$

где $\delta^2 \approx (\rho^{2/3} - 1)^2$ — средний квадрат отклонения формы частицы от сферической (в результате тепловых флуктуаций), ρ — средняя квадратичная асимметрия формы, η_i — коэффициент внутренней вязкости частицы (не зависящий от M).

Наконец, для модели субцепей Рауда [8], теория Серфа [9, 5] дает

$$B = C \cdot N_A \cdot \bar{h}^2 \cdot F, \quad (5)$$

где C — численный коэффициент, зависящий от гидродинамической прозрачности макромолекулы, \bar{h}^2 — средний квадрат расстояния между концами цепи, F — коэффициент внутреннего трения молекулы (не зависящий от M).

Таблица 1

Некоторые характеристические величины для фракций ПТБФМА

Фракция, №	$M \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^{-1}$	$[\frac{\varphi}{g}] \cdot 10^3$	$x \cdot 10^3$	a_1
1	24	9,5	3,1	10,5	0,3
2	7,4	6,0	0,59	2,05	
3	6,0	4,8	0,40	1,33	
4	1,2	1,3	0,03	0,072	
5	1,1	1,2	0,02	0,06	

Таким образом, для всех указанных моделей второй член уравнения (2), определяющий внутреннюю вязкость молекулы (β , η , или F), не зависит от вязкости растворителя η_0 . Однако для различных моделей коэффициент B , а вместе с ним и второй член уравнения (2) по-разному зависят от M (сравнить (3), (4) и (5)).

Экспериментальные данные для растворов цепных молекул, в которых изучалась зависимость $[\varphi / g]$ от вязкости растворителя η_0 [6, 10–13], показывают, что эта зависи-

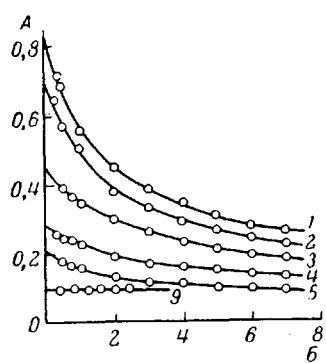


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} 2\varphi / g(\eta - \eta_0) / c \cdot 10^4$ (A) от $g(\eta - \eta_0) / c \cdot 10^{-4}$ (B) для растворов фракций нитроцеллюлозы в циклогексаноне
Номера кривых соответствуют номерам фракций

мость в области достаточно больших η_0 соответствует форме (2) (двойное лучепреломление является эффектом деформации молекул). Напротив, при достаточно малой вязкости растворителя зависимость $[\varphi / g] = f(\eta_0)$ соответствует форме (1) (что соответствует ориентационной природе наблюдаемого эффекта) [11, 13].

Экспериментальная зависимость $[\varphi / g] = f(x)$, получаемая в одном и том же растворителе (обычно с небольшой вязкостью η_0), соответствует форме (1) [14–17].

Экспериментальные данные настоящей работы позволяют сопоставить зависимости $[\varphi / g] = f(\eta_0)$ и $[\varphi / g] = f(M)$ для одних и тех же образцов в одной и той же области значений x .

На рис. 3 представлены величины $[\varphi / g]$ как функция x для одной из фракций нитроцеллюлозы ($M = 7,8 \cdot 10^3$) в трех различных растворителях ($\eta_0 \cdot 10^{-2}$ от 0,4 до 2,1). Точки группируются около прямой, отсекающей на оси ординат конечный отрезок, т. е. соответствующей форме уравнения (2). Для других исследованных фракций получаются аналогичные кривые. Такая зависимость указывает на существенную роль эффекта деформации в двойном лучепреломлении.

В то же время для растворов в каждом из указанных растворителей (при постоянном η_0) имеет место зависимость $[\varphi / g] = f(x)$, изображаемая прямой, проходящей через начало координат (см. рис. 4), т. е. соответствующая форме (1). Этот результат нельзя рассматривать как доказательство ориентационной природы наблюдаемого двойного лучепреломления, так как он получен для той же области значений x ($x \leq 3 \cdot 10^{-3}$), что и рис. 3, где деформационная природа эффекта очевидна.

Для ПТБФМА, полимера с более гибкими цепями, чем цепи нитроцеллюлозы (для которого, следовательно, можно ожидать перехода зависимости от формы (1) к форме (2) при меньших значениях x) прямая про-

Таблица 2
Некоторые характеристические величины для фракций
нитроцеллюлозы

Фракция и образец №	$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta]_0 \cdot 10^{-2}$	$\left[\frac{\phi}{g} \right] \cdot 10^3$	$x \cdot 10^3$	a_1
Циклогексанон $\eta_0 = 2,15 \cdot 10^{-2}$					
1 фр.	1,03	31,2	2,47	2,84	0,80
2 »	0,81	28,0	1,80	2,00	
3 »	0,78	25,0	1,2	1,71	
4 »	0,52	17,0	0,52	0,79	
5 »	0,42	13,0	0,4	0,49	
6 »	0,28	9,0	0,2	0,23	
7 »	0,21	6,8	0,08	0,13	
8 »	0,15	4,8	0,04	0,066	
9 »	0,14	4,6	0,04	0,06	
1 об.	1,01	30,7	2,35	2,73	
2 »	0,78	25,4	1,4	1,74	
Бутилацетат $\eta_0 = 0,72 \cdot 10^{-2}$					
1 фр.	1,03	37	1,27	1,13	1,1
2 »	0,81	28,9	0,78	0,69	
3 »	0,78	27,6	0,56	0,64	
4 »	0,52	21,3	0,30	0,33	
5 »	0,42	13,0	0,20	0,16	
8 »	0,15	5,7	0,03	0,026	
Этилацетат $\eta_0 = 0,44 \cdot 10^{-2}$					
1 об.	1,03	32,2	0,98	0,57	2,0
2 »	0,78	28,5	0,88	0,4	
3 »	0,47	21,6	0,30	0,18	
4 »	0,36	14,6	0,26	0,09	
Ацетофенон $\eta_0 = 1,67 \cdot 10^{-2}$					
2 об.	0,78	20,5	1,1	1,09	1,0

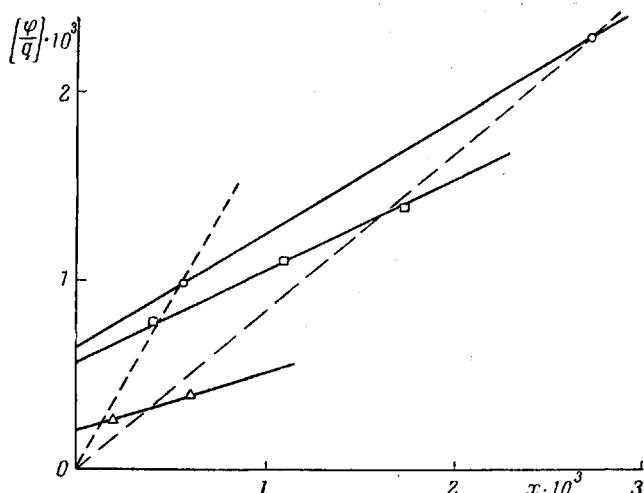


Рис. 3. Зависимость величины $[\phi / g]$ от $x = M[\eta]_0 \eta_0 / RT$
для фракций нитроцеллюлозы

Сплошные линии — прямые $M = \text{const}$, штриховые линии — прямые $\eta_0 = \text{const}$

порциональность $[\phi / g]$ и x (при постоянном η_0) наблюдается во всей исследованной области x (до $x \approx 10^{-2}$), как это иллюстрирует рис. 5.

Заметим, что в других цитированных работах [14—17] прямая пропор-

циональность между $[\phi / g]$ и $M[\eta]_0$ (при постоянном η_0) наблюдалась в области значений до $x \approx 1 \cdot 10^{-3}$, а в работе [17] до $x \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$.

Эти данные, очевидно, показывают, что при изменении молекулярного веса M полимера коэффициент B в уравнении (2) меняется в той же мере, как и параметр x , т. е. пропорционально $M[\eta]_0$.

Это заключение не соответствует выводу Лерея [10] и теоретической модели Серфа [9], приводящей к формуле (5); однако оно не противоречит другим возможным модельным представлениям, как, например, модели упруго-вязкой сферы, приводящей к равенству (4).

Таким образом, вместо (2), зависимость, удовлетворяющая приведенным экспериментальным данным для гибких цепных молекул (малая внутренняя вязкость), должна иметь форму (6):

$$[\phi / g] = a_1 \cdot x, \quad (6)$$

где

$$a_1 = \alpha + (\gamma / \eta_0). \quad (7)$$

При этом в рамках модели упруго-вязкой сферы коэффициент α определяется гидродинамическими свойствами молекулярной цепи, тогда как

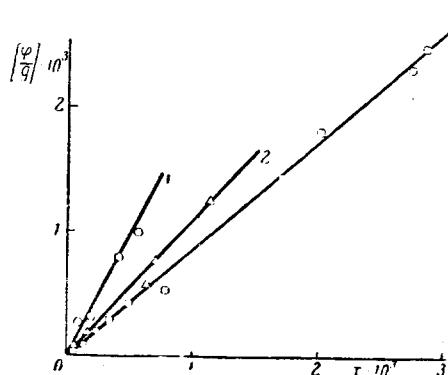


Рис. 4. Зависимость $[\phi / g]$ от $x = M[\eta]_0\eta_0 / RT$ для фракций нитроцеллюлозы в трех растворителях:

1 — этилацетат $\eta_0 = 0,44 \cdot 10^{-2}$; 2 — бутилацетат $\eta_0 = 0,72 \cdot 10^{-2}$; 3 — циклогексанон $\eta_0 = 2,15 \cdot 10^{-2}$

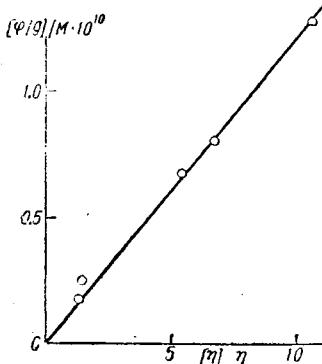


Рис. 5. Зависимость величины $[\phi / g] / M$ от $[\eta]_0\eta_0$ для фракции ПТБФМА в бромбензole

γ характеризует ее внутреннюю вязкость. Из такой интерпретации следует, что при $\eta_0 = \text{const}$ наклон прямой $[\phi / g] = f(x)$ должен зависеть не только от гидродинамических свойств молекул (гидродинамической прозрачности), но также и от их кинетической жесткости.

В действительности опыт показывает [14—17], что экспериментальные значения a_1 уравнения (6), полученные для разных систем полимер — растворитель, довольно сильно различаются.

Для полимеров, исследованных в настоящей работе, соответствующие данные приведены в табл. 1 и 2.

Характерно, что для жестких молекул нитроцеллюлозы коэффициент a_1 оказывается значительно больше, чем для более гибких цепей ПТБФМА, а для различных растворителей он уменьшается с увеличением η_0 . Оба эти экспериментальные факта качественно соответствуют формуле (7).

Выводы

Измерены углы ориентации двойного лучепреломления в потоке растворов ПТБФМА и нитроцеллюлозы в виде растворителей в широкой области молекулярных весов полимера.

Зависимость $[\phi / g]$ от $x = M[\eta]_0 \eta_0 / RT$ для фракций нитроцеллюлозы в двух и трех различных растворителях (η_0 от $0,4 \cdot 10^{-2}$ до $2,1 \cdot 10^{-2}$) изображается прямой, отсекающей на оси ординат конечный отрезок. Это свидетельствует о том, что двойное лучепреломление в потоке растворов нитроцеллюлозы в условиях описанных опытов является эффектом деформационным.

Для растворов в одном растворителе величина $[\phi / g]$ как функция x для растворов нитроцеллюлозы и ПТБФМА изображается прямой, проходящей через начало координат. При этом наклон прямой зависит от вязкости растворителя — увеличивается при уменьшении η_0 . Обе системы прямых получены в одной и той же области значений параметра x .

Полученные экспериментальные данные можно описать следующим соотношением: $[\phi / g] = a_1 \cdot x$, где $a_1 = a + (\gamma / \eta_0)$. При этом коэффициенты a и γ в рамках модели упруго-вязкой сферы зависят от гидродинамических свойств цепной молекулы и от ее внутренней вязкости соответственно.

Наклон прямой $[\phi / g] = f(x)$ (при $\eta_0 = \text{const}$) зависит в рамках этой модели от гидродинамических свойств макромолекулы и ее кинетической жесткости. Для молекул нитроцеллюлозы коэффициент a_1 оказывается значительно больше, чем для молекул ПТБФМА, что свидетельствует о большей кинетической гибкости макромолекул последнего.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 XII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
2. J. Tsing Jang, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5139, 1958.
3. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 28, 1533, 1945; 29, 71, 1946.
4. R. Cernf, J. Polymer Sci., 20, 216, 1956.
5. R. Cernf, Forschritt Hochpolymer Forschung, 1, 382, 1959.
6. R. Cernf, J. Chem. Phys., 48, 59, 1951.
7. R. Cernf, J. physique, 15, 145, 1954.
8. P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 1272, 1953.
9. R. Cernf, J. physique, 19, 122, 1958.
10. J. Leray, C. R., 241, 1741, 1955.
11. J. Leray, J. Polymer Sci., 23, 167, 1957.
12. J. Leray, J. Chim. physique, 58, 316, 1961.
13. В. Н. Цветков, В. П. Бутов, Высокомолек. соед., 6, 16, 1964.
14. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физики, 25, 447, 1955.
15. В. Н. Цветков, С. М. Саввон, Ж. техн. физики, 26, 348, 1956.
16. В. Н. Цветков, Н. И. Бойцова, А. Е. Грищенко, Вестник ЛГУ, 1962, № 4, 59.
17. В. Г. Баранов, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 5, 1072, 1963.

FLOW BIREFRINGENCE OF NITROCELLULOSE SOLUTIONS.

III. ORIENTATION OF BIREFRINGENCE

V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova

Summary

A study of $[\phi/g]$ as function of $x = M[\eta]_0 \cdot \eta_0 / RT$ for solutions of nitrocellulose and PTBPhMA over a wide range of x values showed that with change of molecular weight in the same solvent $[\phi/g]$ the function is described as a straight line passing through the origin. The slope of the straight line increases with decrease in η_0 . With change in viscosity of the solvent but with constant M the straight line $[\phi/g] = f(x)$ (in the same range of x values) intercepts a finite segment on the ordinate axis. The resultant experimental data can be described by the following relation:

$$[\phi/g] = a_1 \cdot x = a \cdot \{M[\eta]_0 \eta_0\} / RT + \gamma \cdot M[\eta]_0 / RT$$

where the coefficient a depends only upon the hydrodynamic properties of the molecules, whereas γ (and hence the coefficient a_1) within the framework of Serfa's model of an elastic-viscous sphere depends also upon the internal viscosity of the molecules. The coefficients a_1 obtained for nitrocellulose solutions in three solvents were found to be higher more than for PTBPhMA, bearing witness to the greater flexibility of the molecules of the latter.