

УДК 661.728.85+678.01:53

ФОТОЭЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В НАБУХШИХ ПОЛИМЕРАХ

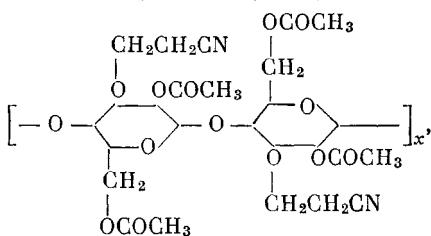
IV. ЦИАНЭТИЛАЦЕТИЛЦЕЛЛОЗА

В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, П. А. Славецкая

В предыдущих работах [1—3] было показано, что фотоупругость полимерных пленок, набухших в растворителях с показателями преломления, отличными от показателя преломления полимера, может служить методом исследования эффекта микроформы [4] гибких полимерных цепей. Настоящая работа является продолжением этих исследований. При этом в качестве объекта изучения выбран линейный полимер с значительной скелетной жесткостью.

Методика, образцы, полученные результаты

В работе была использована цианэтилацетилцеллоза (ЦЭАЦ), приготовлен-



ная в виде пленок и растворов. Показатель преломления ЦЭАЦ $n_h = 1,47$; молекулярный вес химического звена $M_0 = 560$; характеристическая вязкость в диметилформамиде (ДМФА) $[\eta] = 500 \text{ мл/г}$.

Полная разность двух главных поляризуемых макромолекулы ($\gamma_1 - \gamma_2$) в среде растворителя или в массе может быть определена по данным измерений двойного лучепреломления Δn в потоке растворов полимера или при его одномерной деформации в массе (фотоупругость) [5, 6]:

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right)_{\Delta \tau \rightarrow 0} = \left[\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right]_{g \rightarrow 0} = 2\varepsilon = \frac{4\pi}{3n_h T} (\gamma_1 - \gamma_2), \quad (1)$$

где $\Delta \tau = g(\eta - \eta_0)$ — эффективное напряжение сдвига в потоке при малых g , равное $\frac{1}{2}\Delta p$; Δp — разность главных нормальных напряжений (растяжение и сжатие) в текущем растворе или в деформируемой полимерной сетке; $\varepsilon = \Delta n / \Delta p$ — коэффициент фотоупругости полимера.

Величина $(\gamma_1 - \gamma_2)$ связана с разностью главных поляризуемых сегмента цепи ($\alpha_1 - \alpha_2$) равенством:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (2)$$

где n — показатель преломления среды.

а) Фотоэластический эффект. Методом фотоупругости были исследованы набухшие пленки ЦЭАЦ в различных растворителях (ацетон, бромоформ, диоксан, этилмонохлорацетат, ДМФА, бензиловый эфир уксусной кислоты (БЭУК), циклогексанон) при различных степенях набухания.

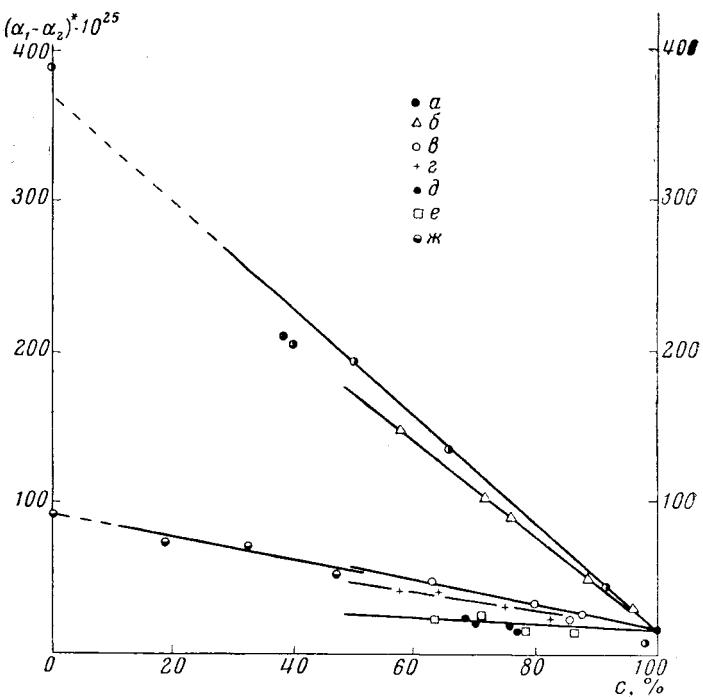


Рис. 1. Зависимость суммарной оптической анизотропии статического сегмента ЦЭАЦ $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ от концентрации:
 а — ацетон; б — бромоформ; в — диоксан; г — этилмонохлорацетат;
 д — БЭУК; е — циклогексанон; ж — ДМФА

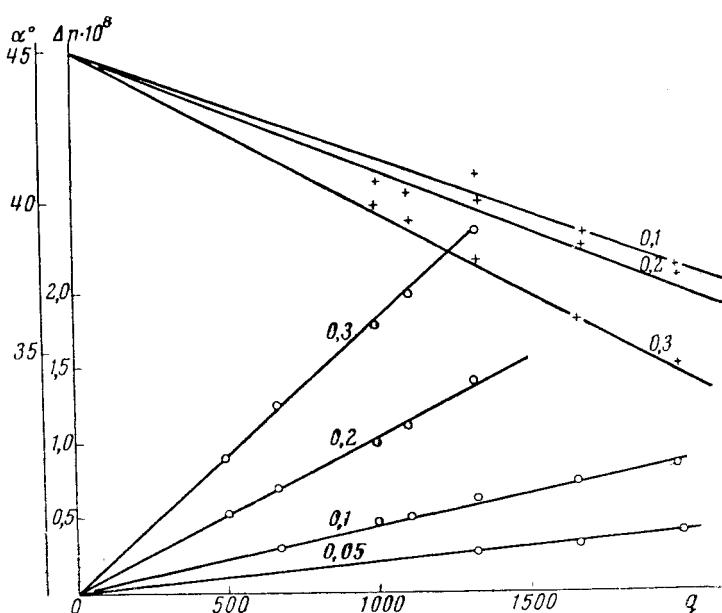


Рис. 2. Зависимости $\Delta n = f(g)$ и $\alpha = f(g)$ растворов ЦЭАЦ
 в ДМФА.
 Цифры у прямых — концентрация ЦЭАЦ в растворе

Двойное лучепреломление Δn всегда пропорционально нагрузке F , что позволяло в каждом случае характеризовать зависимость $\Delta n = f(F)$ фотографическим коэффициентом:

$$\epsilon = \delta \lambda l_0 q^{1/3} \sin 2\Delta\varphi F^{-1} \quad (3)$$

(δ — разность фаз, вносимая компенсатором; λ — длина волны, l_0 — ширина сухого образца; q — объемная степень набухания; $\Delta\varphi$ — угол поворота компенсатора).

Значение ϵ использовалось для вычисления эффективной оптической анизотропии сегмента цепи ($\alpha_1 - \alpha_2$)^{*} в условиях различных степеней набухания или объемной концентрации полимера в геле (так как $c = 1/q$) по формуле (см. (1) и (2)):

$$(\alpha_1 - \alpha_2)^* = \frac{45 kT}{2\pi} \frac{n^2}{(n^2 + 2)^2} \epsilon. \quad (4)$$

На рис. 1 представлена зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)^* = f(c)$.

б) Двойное лучепреломление в потоке. Для сравнения значений оптической анизотропии ЦЭАЦ, получаемых экстраполяцией на нулевую концентрацию зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2)^* = f(c)$, полученной в пленках, было промерено двойное лучепреломление растворов ЦЭАЦ в ацетоне и ДМФА. На рис. 2 для примера представлены зависимости $\Delta n = f(g)$ и $\alpha = f(g)$ для растворов ЦЭАЦ в ДМФА.

Рис. 3. Концентрационная зависимость константы Максвелла для растворов ЦЭАЦ в ацетоне (1) и ДМФА (2)

Оптическая сегментная анизотропия макромолекулы вычислялась из динамооптических и вискозиметрических данных по формулам (1) и (2).

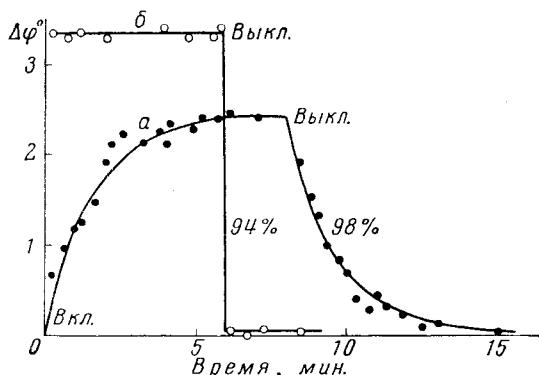
Рис. 3 иллюстрирует концентрационную зависимость константы Максвелла $\Delta n / \Delta t$ в ацетоне и ДМФА.

Обсуждение результатов

При введении в стеклообразный полимер (каким является ЦЭАЦ) низкомолекулярных примесей уменьшается вязкость геля, появляется подвижность элементов структуры макромолекулярных цепей — полимер переходит в высокоэластическое состояние. В этих условиях мы вправе пользоваться уравнениями теории фотоупругости. В связи с этим, существует

Рис. 4. Временные зависимости угла поворота компенсатора при постоянном растягивающем напряжении и после его выключения пленок ЦЭАЦ, набухших в ацетоне.

Цифры у кривых — концентрация полимера в геле



венным обстоятельством является определение области концентраций, в которой полимер высокоэластичен. Критерием этого перехода в настоящей работе служило изучение временной зависимости двойного лучепреломления в набухших пленках, находящихся под нагрузкой.

В переходной области между стеклообразным и высокоэластическим состояниями процесс установления эффекта носит релаксационный характер (рис. 4, кривая *a*). При увеличении степени набухания (уменьшении концентрации) релаксационные явления становятся незаметными при обычных скоростях воздействия — эффект устанавливается практически мгновенно (рис. 4, кривая *b*). Результаты опытов показывают, что область перехода в высокоэластическое состояние лежит при концентрациях $c > 97\%$. Следовательно, в области изученных концентраций мы практически имеем дело с эластичным гелем.

Таким образом, экстраполируя значения сегментной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$, полученной в различных растворителях, к концентрации $c = 100\%$, мы получаем на оси ординат значение собственной анизотропии поляризумостей статистического сегмента молекулы ЦЭАЦ $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ в блоке. Она оказывается равной $+15 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Результаты опытов, проведенных с пленками ЦЭАЦ, набухшими в растворителях, с показателями преломления n_s , отличными от показателя преломления сухого полимера n_k , показывают, что в таких системах появляется большой положительный эффект, при этом тем больший, чем больше разность $|n_k - n_s|$.

Суммарный эффект характеризует полную разность главных поляризумостей цепи и слагается из трех эффектов:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \theta_i^* + \theta_{fs}^* + \frac{9}{4} \theta_f^*, \quad (5)$$

где три члена правой части соответствуют трем составляющим анизотропии макромолекулы: собственной анизотропии, эффекту макро- и микроформы молекулярной цепи.

Оценка эффекта макроформы по формулам теории для гауссовых клубков [7]:

$$\theta_f = \lim_{c \rightarrow 0} \theta_f^* = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s N_A} \right)^2 \frac{\Phi}{0,36} \frac{M}{[\eta]} \quad (6)$$

дает для ЦЭАЦ в различных растворителях величину $\frac{9}{4} \theta_f^*$, не превышающую $4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. При этом значение молекулярного веса образца определялось из характеристической величины угла ориентации двойного лучепреломления в потоке растворов ЦЭАЦ (рис. 2) по формуле [8, 9]:

$$\left[\frac{\Phi}{g} \right] = a \frac{M [\eta] \eta_0}{RT}. \quad (7)$$

В нашей работе мы использовали значение эмпирической константы $a = 1,5$, определенной для других производных целлюлозы [10]. Учитывая концентрационную зависимость эффекта макроформы [11]:

$$\theta_f^* = \theta_f(1 - k[\eta]c + \dots), \quad (8)$$

легко видеть, что в области концентраций $c \gg 1 / [\eta]$ эффект макроформы не проявляется. Таким образом, представленная на рис. 1 зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ от концентрации практически эквивалентна концентрационной зависимости эффекта микроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$. При этом оказывается, что линейная экстраполяция к нулевой концентрации значений $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$, полученных в гелях, приводит к величинам $(\alpha_1 - \alpha_2)$, которые в пределах погрешности опыта совпадают с значениями $(\alpha_1 - \alpha_2)$, найденными из динамооптических измерений в тех же растворителях. Это значит, что концентрационная зависимость эффекта микроформы следует линейному соотношению:

$$\theta_f^* = \theta_f(1 - c), \quad (9)$$

полученному Винером [12, 13] для «палочкового двойного лучепреломления».

В интервале концентраций, используемых при динамооптических измерениях (рис. 3), зависимость $\Delta n / \Delta t$ от c , описываемая уравнением [9], практически лежит в пределах погрешности опыта и потому незаметна.

На рис. 5 представлены зависимости $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ от показателя преломления растворителя в набухших пленках при концентрациях 50 и 75%, по данным рис. 1. Видно, что зависимости имеют параболический вид в соответствии с теорией эффекта микроформы [4]:

$$\theta_{fs} = \frac{3}{5} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} = \frac{3}{5} \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4 \pi n_s} \right)^2 \frac{M_0}{\rho N_A} S (L_2 - L_1)_s, \quad (10)$$

Минимум параболы лежит в области $n_s = 1,47$. Ордината минимума дает значение собственной анизотропии ЦЭАЦ в растворе $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = 15 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, совпадающее с полученным экстраполяцией $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ на $c = 100\%$.

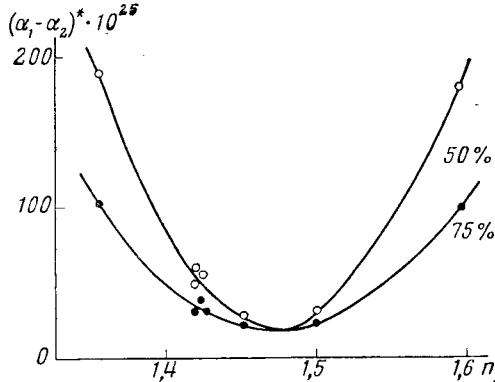


Рис. 5. Зависимость оптической анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ от показателя преломления растворителя n_s

модинамическую жесткость цепи $S(L_2 - L_1)_s$. Большие значения этой величины свидетельствуют о большой жесткости исследуемого полимера; следовательно, принимая $L_2 - L_1 = 2\pi$, можно вычислить число химиче-

Показатель преломления растворителя n_s , сегментный
 эффект формы $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$, суммарная анизотропия
 поляризуемостей $(\alpha_1 - \alpha_2)$, полученная из динамооптических
 измерений, число мономеров S в статистическом сегменте
 цианэтилацетилцеллюлозы (ЦЭАЦ)

Растворитель	n_s	$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} \cdot 10^{25}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$	S
Ацетон	1,359	340	390	25
Бромоформ	1,598	320	—	20
Циклогексанон	1,452	~20	—	—
Диоксан	1,422	84	—	25
Этилмонохлорацетат	1,420	70	—	23
БЭУК	1,500	~20	—	—
ДМФА	1,425	78	90	24

ских звеньев ЦЭАЦ в статистическом сегменте цепи. Среднее значение S оказывается равным 23, что согласуется с данными о гибкости других производных целлюлозы [14, 15].

В заключение авторы выражают благодарность О. П. Козьминой за ряд ценных советов.

Выводы

1. Изучено двойное лучепреломление набухших пленок цианэтилацетилцеллюлозы (ЦЭАЦ) в нескольких растворителях.

2. Определена собственная анизотропия поляризуемостей статического сегмента ЦЭАЦ $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = +15 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

3. Показано, что наблюдаемый в системах с различными преломляющими способностями полимера и растворителя эффект формы практически является сегментным эффектом формы во всей изученной области концентраций.

4. Из сопоставления теории и опыта найдено число химических звеньев в статистическом сегменте ЦЭАЦ $S = 23$.

5. Показано, что в исследованной области концентраций концентрационная зависимость эффекта микроформы практически линейна.

Ленинградский ордена Ленина
государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
7 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Е. П. Воробьев, Сб.: Карбоценные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 198.
2. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, там же, стр. 204.
3. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Л. Е. Де-Милло, Е. Н. Ростовский, Высокомолек. соед., **6**, 384, 1964.
4. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **5**, 740, 1963.
5. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., **101**, 248, 1942.
6. A. Peterlin, J. Polymer Sci., **12**, 45, 1954.
7. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, Ж. техн. физ., **28**, 1428, 1958.
8. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, **28**, 1933, 1945.
9. B. Zimm, J. Chem. Phys., **24**, 269, 279, 1956.
10. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., **6**, 304, 1964.
11. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., **30**, 297, 1958.
12. O. Wiener, Abhandl. Sächsisch. Akad. Wiss. Math.-phys., **32**, № 6, 1912.
13. H. Ambron, Kolloid-Z., **18**, 90, 1916.
14. A. M. Holter, H. Benoit, P. Doty, J. phys. Chem., **58**, 624, 1954.
15. P. C. Scherer, A. Tanenbaum, D. Levi, J. Polymer Sci., **43**, 531, 1960

THE PHOTOELASTIC EFFECT IN SWOLLEN POLYMERS

IV. CYANOETHYLACETYLCELLULOSE

V. N. Tsvetkov, A. E. Grishchenko, P. A. Slavetskaya

Summary

The birefringence of swollen cyanoethylacetylcellulose (CEAC) films in a number of solvents has been investigated. It has been shown that the shape effect observed in systems with different refractive indices of polymer and solvent is practically a segmental shape effect. In the concentration range investigated, the concentration dependence of the microshape effect is practically linear. The number of chemical units in a statistical segment of CEAC has been determined.