

УДК 678.01:53+661.728.85

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ
ТРИБЕНЗОАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова

Исследование гидродинамических и оптических свойств ряда эфиров целлюлозы [1—6] показало, что молекулярные цепи производных целлюлозы обладают значительной скелетной жесткостью.

В настоящей работе измеряли динамическое двойное лучепреломление растворов трибензоата целлюлозы (ТБЦ)*, синтез которого и определение содержания связанной бензойной кислоты были описаны ранее [7].

Образец ТБЦ был переосажден и расфракционирован методом дробного осаждения в системе диметилформамид (растворитель) — метанол (осадитель) и одна из фракций исследована в ряде растворителей: бромбензоле, диметилформамиде, хлороформе и диметилфталате.

Молекулярный вес M фракции был определен из измерений константы седиментации S ($S = 6 \cdot 10^{-13}$) и характеристической вязкости $[\eta]$ в диметилформамиде; он оказался равным $4,74 \cdot 10^5$.

Методика измерений и аппаратура описаны в ряде предыдущих работ [4—6].

Двойное лучепреломление разбавленных растворов в диметилфталате по порядку величины близко к анизотропии чистого растворителя $(\Delta n / g)_s = 22 \cdot 10^{-12}$ сек. Поэтому при определении величины и ориентации двойного лучепреломления растворенного полимера в этом растворителе мы пользовались формулами Садрона [8], которые в случае двухкомпонентной системы полимер — растворитель имеют вид:

$$\operatorname{tg} 2\varphi_p = \operatorname{tg} 2\varphi - \frac{(\Delta n / g)_s}{(\Delta n / g) \cdot \cos 2\varphi}, \quad \left(\frac{\Delta n}{g}\right)_p = \left(\frac{\Delta n}{g}\right) \frac{\cos 2\varphi}{\cos 2\varphi_p}, \quad (1)$$

где φ_p — угол ориентации полимера, $(\Delta n / g)_p$ — двойное лучепреломление полимера, φ и $(\Delta n / g)$ — угол ориентации и двойное лучепреломление раствора.

На рис. 1 изображены кривые $\varphi = f(g)$ для растворов различной концентрации ТБЦ в диметилфталате (кривые 1—4) и кривые $\varphi_p = \varphi_p(g)$, рассчитанные по формуле (1) (1'—4'). Как видно из приведенного графика, правильный учет влияния двойного лучепреломления растворителя дает экспериментальные кривые $\varphi_p = \varphi_p(g)$, ход которых существенно отличается от «аномального» хода кривых $\varphi = f(g)$.

* Авторы пользуются случаем выразить искреннюю благодарность О. П. Козьминой и П. А. Славецкой за любезно предоставленный образец.

Двойное лучепреломление в потоке

Величина двойного лучепреломления Δn во всех растворах отрицательна и линейно зависит от градиента скорости потока g (до $g(\eta - \eta_0) \approx 100$, η — вязкость раствора, η_0 — вязкость растворителя).

Динамооптические постоянные $[n] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \Delta n / g c \eta_0$ (c — концентрация раствора) и характеристические вязкости растворов ТБЦ приведены в 4 и 5-м столбцах таблицы.

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость приведенного двойного лучепреломления $[\Delta n / g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0}$ в разных растворителях.

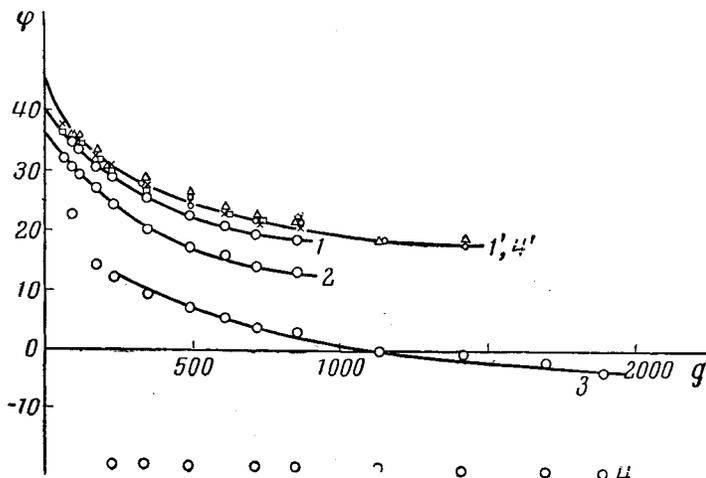


Рис. 1. Зависимость угла ориентации φ от градиента скорости g для растворов фракции трибензоата целлюлозы в диметилфталате:

1—4 — измеряемый угол ориентации для $c_1 = 0,035 \cdot 10^{-2}$, $c_2 = 0,01 \cdot 10^{-2}$, $c_3 = 0,005 \cdot 10^{-2}$, $c_4 = 0,002 \cdot 10^{-2}$ г/см³; 1'—4' — рассчитанный по формулам Садрона

Для определения собственной анизотропии молекул нужно измерить двулучепреломление $[n]_e$ в растворителе, показатель преломления которого n_s равен показателю преломления полимера n_k ($n_k = 1,567$). Для этой цели практически подходящим оказывается бромбензол ($n_s = 1,558$). На рис. 3 величины $[n] / [\eta]$ для разных растворителей отложены в зависимости от $(n_k^2 - n_s^2)^2 / n_s^3 [\eta]$. Точки ложатся на прямую, отсекающую на оси ординат величину $[\eta]_e / [\eta]$, так как характеристическая величина двойного лучепреломления $[n]$ равна [9]

$$[n] = [n]_e + [n]_{fs} + [n]_f, \quad (2)$$

где

$$[n]_e = \frac{4\pi}{45kTn_s} \cdot (n_s^2 + 2)^2 [\eta] (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (3)$$

$$[n]_{fs} = \frac{(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2}{180\pi RT n_s^3 \rho} \cdot M_g S (L_2 - L_1)_s [\eta] \quad (4)$$

$$[n]_f = \frac{0,058 (n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2}{\pi \rho^2 N_A RT n_s^3} \cdot \Phi \cdot M, \quad (5)$$

$(\alpha_1 - \alpha_2)$ — разность поляризуемостей статистического сегмента, S — число мономерных звеньев в сегменте, $(L_2 - L_1)_s$ — фактор, характеризующий асимметрию форму сегмента, M_g — молекулярный вес мономерного

звена, ρ — плотность полимера, k — константа Больцмана, R — универсальная газовая постоянная, N_A — число Авогадро, T — абсолютная температура, Φ — коэффициент Флори, $[n]_f$ — часть эффекта формы, обусловленная асимметрией формы молекулярного клубка, $[n]_{fs}$ — часть эффекта формы, обусловленная асимметрией формы сегмента.

Характеристика фракции трибензоата целлюлозы в различных растворителях

| Растворитель | n_s | $n_0 \cdot 10^2$ | $[\eta] \cdot 10^{-3}$ | $[n] \cdot 10^8$ | $\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$ | $[n]_{\text{эксп}} \cdot 10^8$ |
|-----------------|-------|------------------|------------------------|------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Хлороформ | 1,442 | 0,57 | 5,13 | -310 | -60,5 | 65 |
| Диметилформамид | 1,429 | 0,88 | 4,61 | -223 | -48,4 | 110 |
| Диметилфталат | 1,513 | 15,9 | 5,9 | -430 | -73 | 22 |
| Бромбензол | 1,558 | 1,13 | 5,9 | | -79,3 | |

| Растворитель | $[n]_f \cdot 10^8$ | $[n]_{fs} \cdot 10^8$ | S | $\left[\frac{\chi}{g}\right] \cdot 10^4$ | $\alpha \cdot 10^5$ | α_1 |
|-----------------|--------------------|-----------------------|-----|--|---------------------|------------|
| Хлороформ | 4,56 | 60,5 | 26 | 1,55 | 5,73 | 2,7 |
| Диметилформамид | 5,6 | 104,4 | 24 | 1,43 | 7,94 | 1,8 |
| Диметилфталат | 0,86 | 21,2 | 28 | 22,3 | 183 | 1,2 |
| Бромбензол | | | | | | |

Полученная таким образом величина $[n]_e / [\eta] = -80 \cdot 10^{-10}$, а разность поляризуемостей сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2) = -914 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Столь большая отрицательная величина $(\alpha_1 - \alpha_2)$ обусловлена наличием бензольных колец в боковых группах молекул ТБЦ.

Измерение двойного лучепреломления в хлороформе, диметилформамиде и диметилфталате (или использование наклона, прямая рис. 3) позво-

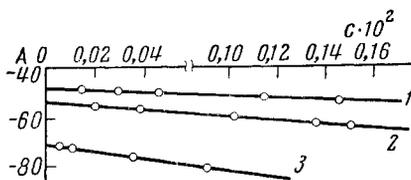


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины $[\Delta n / g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0} \cdot 10^{10} (A)$ от концентрации раствора для фракции трибензоата целлюлозы в различных растворителях:

1 — в диметилформамиде; 2 — в хлороформе; 3 — в диметилфталате

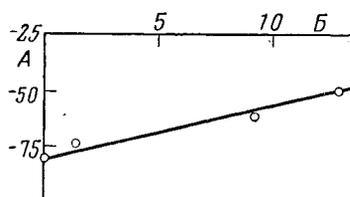


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины $([n] / [\eta]) \cdot 10^{10} (A)$ от $((n_k^2 - n_s^2)^2 / n_s^3 [\eta]) \cdot 10^3 (B)$ для фракции трибензоата целлюлозы в разных растворителях

ляет определить $[10]$ экспериментальное значение эффекта формы $[n]_{\text{эксп}} = [n]_f + [n]_{fs}$. Величины $[n]_{\text{эксп}}$ приведены в 7-м столбце таблицы.

Если по формуле (5) оценить теоретически ожидаемую величину эффекта макроформы $[n]_f$ (подставив $\Phi = 2 \cdot 10^{23}$, $\rho = 1,472$), то оказывается (см. 8-й столбец таблицы), что величина $[n]_f$ составляет 4—8% величины $[n]_{\text{эксп}}$; в основном (более чем на 90%) эффект формы для растворов ТБЦ обусловлен (как и для ранее исследованных эфиров целлюлозы [4—6]) сегментным эффектом формы (см. 9-й столбец таблицы). При этом, как и для других производных целлюлозы [4—6], в рассматриваемом случае практически отсутствует концентрационная зависимость приведенного двойного

лучепреломления (см. рис. 2) в соответствии с сегментной природой наблюдаемого эффекта. Полагая $M_g = 948$, используя величины S , полученные из вискозиметрических данных (10-й столбец таблицы), можно получить по формуле (4) значения $[n]_{fs}$, близкие к экспериментальным, если в (4) принять $(L_2 - L_1)_s \approx 2$.

Таким образом, наблюдаемая на опыте анизотропия формы для растворов ТБЦ является практически эффектом микроформы в соответствии с большой массой мономерного звена M_g и большой жесткостью цепей ТБЦ.

Ориентация двойного лучепреломления в потоке

Результаты измерения угла ориентации двойного лучепреломления φ в потоке растворов ТБЦ в использованных растворителях в зависимости от градиента скорости потока g и концентрации раствора c представлены на

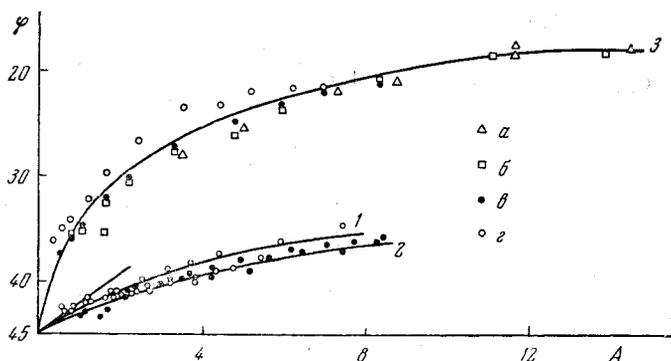


Рис. 4. Зависимость угла ориентации φ от параметра $[g(\eta - \eta_0) / c] \cdot 10^{-4}(A)$ для растворов фракции трибензоата целлюлозы в различных растворителях:

1 — хлороформ ($\eta_0 = 0,57 \cdot 10^{-2} \text{ н}$); 2 — диметилформамид ($\eta_0 = 0,88 \cdot 10^{-2} \text{ н}$);
3 — диметилфталат ($\eta_0 = 15,9 \cdot 10^{-2} \text{ н}$). Концентрация ($c, \text{ г/см}^3$):
 $\alpha - 0,035 \cdot 10^{-2}$; $\text{б} - 0,01 \cdot 10^{-2}$; $\theta - 0,005 \cdot 10^{-2}$; $\circ - 0,002 \cdot 10^{-2}$

рис. 4. Начальные наклоны полученных кривых, согласно Петерлину [41], дают величину $[\chi / g] / [\eta] \eta_0 (\chi = (\pi / 4) - \varphi)$. Рассчитанные таким образом характеристические значения угла ориентации $[\chi / g]$ представлены в 11-м столбце таблицы.

По Серфу [12], изменение $[\chi / g]$ с η_0 для деформируемых молекул с коэффициентом внутренней вязкости F может быть описано следующим уравнением:

$$\left[\frac{\chi}{g} \right] = a \cdot \frac{M [\eta] \eta_0}{RT} + b \frac{F \cdot \bar{h}^2}{kT}, \quad (6)$$

где a и b — численные коэффициенты, зависящие от принятой модели и характера гидродинамического взаимодействия. В случае абсолютно жестких частиц уравнение (6) переходит в (7)

$$\left[\frac{\chi}{g} \right] = a_1 \frac{M [\eta] \eta_0}{RT}. \quad (7)$$

Коэффициент a_1 зависит только от гидродинамического взаимодействия частей молекулы. Расчет коэффициента a_1 для растворов ТБЦ в трех исследованных растворителях (13-й столбец таблицы) показывает, во-первых, что величина его значительно превышает величины, получаемые обычно для гибких полимеров [13—16] (a_1 лежит в пределах от 0,3 — до 0,8, например, для таких полимеров, как полистирол, полиметилметакрилат, поли-*n*-трет.бутилфенилметакрилат), во-вторых, коэффициент a_1

несколько убывает с увеличением вязкости растворителя. При увеличении параметра $x = M[\eta]\eta_0 / RT$ в 32 раза величина a_1 увеличивается в 14 раз. Это означает, что зависимость $[\chi/g]$ от x не прямолинейна, т. е. не описывается уравнением (7) для абсолютно жестких частиц.

Таким образом, при изменении параметра $[\eta]\eta_0$ (а практически вязкость растворителя η_0) (см. столбцы 3 и 4 таблицы) зависимость $[\chi/g] = f(x)$ следует уравнению (6), что соответствует ориентационно-деформационному эффекту теории Серфа [12].

Следует заметить, однако, что молекулы нитроцеллюлозы [16] в области таких же значений параметра x (до $x \approx 3 \cdot 10^{-2}$) ведут себя, как абсолютно жесткие, при условии, что изменение x осуществлялось изменением молекулярного веса. Для окончательных выводов, по-видимому, еще недостаточно экспериментальных данных, полученных из сравнения свойств двух полимеров, их жесткости и деформируемости.

Выводы

Измерено динамическое двойное лучепреломление образца трибензоата целлюлозы с молекулярным весом $M = 4,74 \cdot 10^5$ в ряде растворителей.

Определена разность поляризуемостей статистического сегмента $(a_1 - a_2) = -914 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Столь большая отрицательная анизотропия молекул трибензоата целлюлозы обусловлена наличием бензольных колец в боковых грушах.

Измерение динамооптического эффекта формы показало, что почти весь экспериментально определяемый эффект (более чем на 90%) обусловлен эффектом микроформы. Столь большая величина сегментного эффекта может быть вызвана, во-первых, значительной массой мономерного звена молекул трибензоата целлюлозы, во-вторых, большой скелетной жесткостью молекул ($S = 25$).

Отсутствие концентрационной зависимости приведенного двойного лучепреломления в данном случае, как и в случае других эфиров целлюлозы, подтверждает сегментную природу измеряемого эффекта формы.

Исследование угла ориентации двойного лучепреломления трибензоата целлюлозы в трех различных растворителях показало, что при изменении параметра x более чем в 30 раз величина a_1 увеличивается несколько медленнее (в 14 раз), что может быть обусловлено различным поведением молекул трибензоата целлюлозы в разных растворителях.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Meyerhoff, J. Polymer Sci., **29**, 399, 1958.
2. A. Münster, H. Diener, Wiesbaden, Simposium, II-A, 2, 1959.
3. W. Krigbaum, L. Sperling, Wiesbaden, Simposium, II-A, 1, 1959.
4. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 74.
5. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Высокомолек. соед., **2**, 808, 1960.
6. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Сб. целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 80.
7. П. В. Козлов, О. П. Козьмина, Ван Най-чан, П. А. Славедкая, Чжоу Эн-ло, Докл. АН СССР, **139**, 1149, 1961.
8. S. Sadron, J. Physique, **9**, 381, 1938.
9. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **5**, 740, 747, 1963.
10. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Л. С. Мухина, Ж. эксперим. и теор. физ., **30**, 649, 1956.
11. A. Peterlin, Bull. Sci. Young., **1**, 40, 1953.
12. R. Cerf, J. Polymer Sci., **20**, 216, 1956; **23**, 125, 1957, **25**, 247, 1957.
13. В. Н. Цветков, С. М. Саввон, Ж. техн. физ., **26**, 348, 1956.
14. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, Вестн. ЛГУ, **4**, 59, 1962.
15. В. Г. Баранов, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., **5**, 1072, 1963.
16. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Сб. целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 304.

FLOW BIREFRINGENCE OF CELLULOSE TRIBENZOATE SOLUTIONS

V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova

S u m m a r y

A study of the flow birefringence of cellulose tribenzoate solutions made possible determination of the polarizability of the statistical segment $\alpha_1 - \alpha_2 = -914.10^{-25}$ cm³. Measurement of the optical flow effect of shape in a number of solvents where the refractive index of the polymer does not equal that of the solvent showed that the entire measurable shape effect (over 90%) is due to that of microshape. The absence of a concentration dependence of the reduced flow birefringence confirms here too, as in the case of other cellulose esters, the segmental nature of the measured shape effect. Determination of the orientation angle of the birefringence of cellulose tribenzoate in various solvents shows that flow birefringence is a complicated orientational and deformational phenomenon.