

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1976

УДК 541.64:547.458.82:535.5

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И РАСТВОРИТЕЛЯ НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ КАРБАНИЛАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов, Л. Н. Андреева,  
К. И. Линов, Г. Даутценберг, Б. Филипп*

Методами поступательной диффузии и скоростной седиментации (в этилацетате), вискозиметрии и двойного лучепреломления в потоке (в диоксане и других растворителях) исследованы два высокомолекулярных образца карбанилата целлюлозы (ФКЦ) со степенями замещения 2,5 и 3,0 в интервале температур 2,5–75°. Коэффициент поступательного трения молекул ФКЦ и величина приведенного двойного лучепреломления в потоке, так же как и характеристическая вязкость растворов ФКЦ, уменьшаются с ростом температуры. Это уменьшение может объясняться изменением равновесной жесткости молекул ФКЦ. Рассчитанная по данным диффузии и седиментации в этилацетате с учетом протекаемости молекул ФКЦ величина статистического сегмента Куна увеличивается приблизительно в 2 раза (от 200–250 до 500 Å) при понижении температуры от 50 до 2,5°. Данные динамического двойного лучепреломления и вискозиметрии подтверждают этот вывод и указывают на то, что вариация температуры или растворителя может сопровождаться также изменением оптической анизотропии мономерного звена ФКЦ. Причиной значительного повышения равновесной жесткости молекул ФКЦ с понижением температуры может быть образование внутримолекулярных водородных связей или перераспределение числа пространственных изомеров целлюлозной цепи.

Исследование оптических и электрооптических [1] свойств ряда эфиров целлюлозы доказало высокую равновесную и кинетическую жесткость молекулярных цепей производных целлюлозы. Изучение температурной зависимости характеристической вязкости этих полимеров [2, 3] показывает, что в отличие от большинства гибкоцепных полимеров характеристическая вязкость  $[\eta]$  растворов эфиров целлюлозы падает с ростом температуры. Отрицательный знак температурного коэффициента вязкости можно связать с возможным изменением гибкости целлюлозной цепи [2, 4, 5].

С целью изучения влияния температуры и природы растворителя на равновесную жесткость макромолекул в данной работе выполнены исследования поступательной диффузии, седиментации, характеристической вязкости и оптической анизотропии макромолекул фенилкарбамата целлюлозы в различных растворителях в широкой области температур.

Исследованы образцы фенилкарбамата (карбанилата) целлюлозы (ФКЦ), получение которых описано в работе [6]. Образцы имели следующие характеристики.

Образец 1:  $M_{sd}=2,6 \cdot 10^6$ , степень замещения С.З.=2,5 (молекулярная масса мономерного звена  $m_0=463$ ),  $[\eta]=10,6$  (ацетон) и  $11,5 \text{ д.л./г}$  (диоксан, 21°),  $S_0=28 \text{ ед. свеберга}$  и  $D_0=0,70 \cdot 10^{-7}$  (этилацетат, 25°), относительная дисперсия по константам седиментации  $\sigma_s^2/S_0^2=0,73$ .

Образец 2:  $M_{sd}=1,15 \cdot 10^6$ , С.З.=3,0 ( $m_0=512$ ),  $[\eta]=6,5$  (ацетон) и  $9,4 \text{ д.л./г}$  (диоксан),  $S_0=16,3 \text{ ед. свеберга}$  и  $D_0=0,93 \cdot 10^{-7}$  (этилацетат, 25°),  $\sigma_s^2/S_0^2=0,65$ . Молекулярные массы образцов были рассчитаны по формуле Сведберга при использовании величины парциального удельного объема  $\bar{v}=0,696 \text{ мл/г}$  (этилацетат, 25°). Полидисперсность рассчитана из седиментационных данных [7].

Зависимость гидродинамических свойств ФКЦ от молекулярной массы была исследована ранее [8]. Молекулярные цепи данных образцов ФКЦ характеризуются высокой равновесной жесткостью, величина статистического сегмента Кунда для них  $A=250\pm50$  Å.

Температурные измерения вязкости выполнены при 2,5–50° в этилацетате (образец 1) и при 15–75° в диоксане (образец 2). Изменение характеристической вязкости с температурой представлено на рис. 1 (кривые 1, 2).

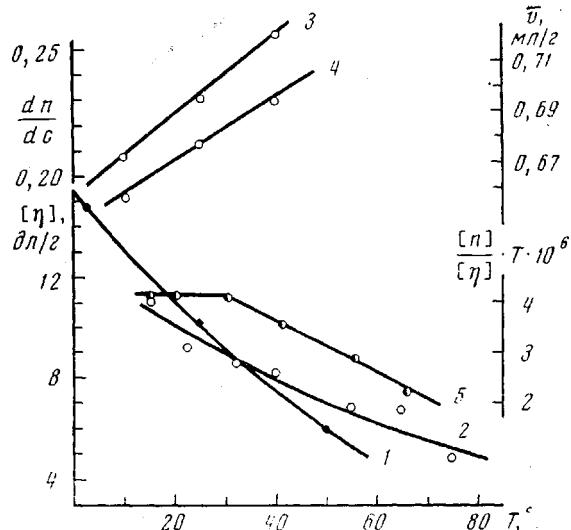


Рис. 1. Температурные зависимости  $[\eta]$  образца 1 в этилацетате (1) и образца 2 в диоксане (2),  $\bar{n}$  (3) и  $dn/dc$  (4) в этилацетате и приведенного двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  образца 2 в диоксане (5)

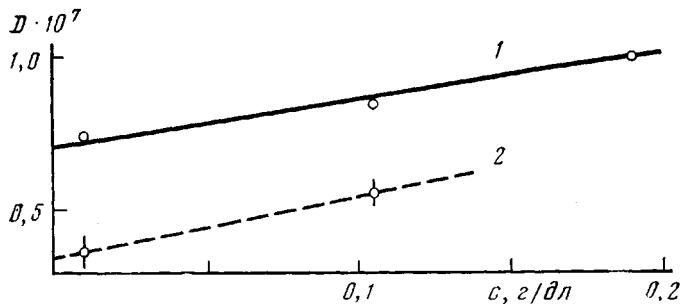


Рис. 2. Зависимость дифференциальных коэффициентов диффузии  $D$  образца 1 ФКЦ в этилацетате от концентрации при 25° (1) и 2,5° (2)

Парциальный удельный объем измерен при 10, 25 и 40° (рис. 1, кривая 3) в капиллярном пикнометре; отсчет уровня жидкости в капилляре проводили с помощью микроскопа «Мир-1». Значения инкремента показателя преломления  $dn/dc$  определены из диффузионных интерферограмм для растворов с концентрацией  $c<0,2$  г/дл при 2,5 и 25°, а также на рефрактометре ИРФ-22 при  $\lambda=546$  нм в растворах с  $c=2,42$  и 0,5 г/дл при 10, 25 и 40° (рис. 1, кривая 4).

Дифференциальные коэффициенты диффузии в области средних концентраций  $c=0,01-0,2$  г/дл при 2,5–25° измерены на поляризационном диффузометре [9], приспособленном для работы при низких температурах. Экстраполяция к нулевой концентрации  $D=D_0(1+k_Dc)$  при 2,5 и 25°, представлена на рис. 2, характеризуется относительными наклонами  $k_D=2,3$  дл/г при 25° и  $k_D=5$  дл/г при 2,5°.

Седиментационный анализ выполнен на ультрацентрифуге МОМ-3130 (Венгрия) при скорости вращения ротора 30 000 об/мин и температурах 2,5–50°. Использовали две двухсекторные ячейки с толщиной вкладыша 1,2 см, в одной из которых было установлено клиновое окно, так что одновременно наблюдалась седиментация в растворах четырех концентраций. Константы седиментации  $S_0$  образца 1 при данных

температурах определены экстраполяцией к нулевой концентрации (рис. 3) в соответствии с уравнением  $I/S = (I/I_0)(1+k_s c)$ , где  $k_s$  — параметр концентрационной зависимости, оказавшийся практически не зависящим от температуры ( $(k_s)_{cp} = 9 \text{ дл/с}$ ).

Температурные измерения величины  $[n]/[\eta]$  в потоке [10a] выполнены для образца 2 в диоксане в диапазоне температур 15–65°. Результаты приведены в таблице. Там же представлены величины  $[n]/[\eta]$ , полученные в различных растворителях.

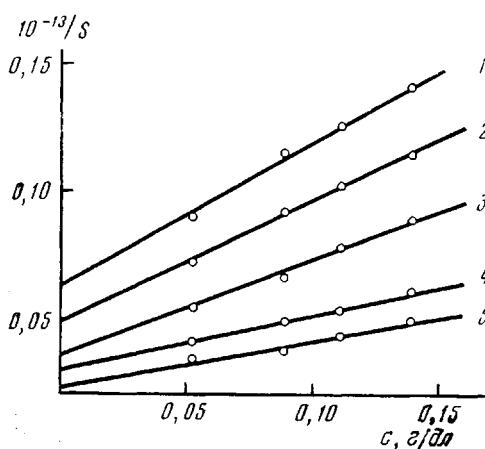


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации  $S$  образца 1 ФКЦ в этилацетате при 2,5 (1), 10 (2), 25 (3), 40 (4), 50 (5)

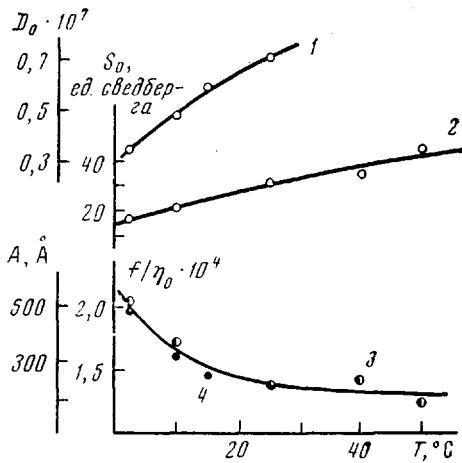


Рис. 4

Рис. 4. Изменение констант диффузии  $D_0$  (1) и седиментации  $S_0$  (2) образца 1 в этилацетате и коэффициента поступательного трения  $f$  по данным седиментации (3) и поступательной диффузии (4) молекул ФКЦ с температурой

Исследование достаточно высокомолекулярных образцов позволило, во-первых, зарегистрировать изменения  $S$ ,  $D$  и  $[\eta]$  с температурой с большой степенью точности и, во-вторых, что весьма существенно, дало право использовать при обработке экспериментальных данных уравнения, полученные в предположении гауссова распределения сегментов в макромолекулах.

#### Двойное лучепреломление в потоке и характеристическая вязкость образца 2 ФКЦ в различных растворителях и при разных температурах

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$n_s$	$[\eta]$	$-[n]/[\eta] \cdot 10^{10}$
Бензофенон *	55	1,598	—	41,5
	80	—	—	32,0
Бензонитрил	21	1,528	7,7	93
Диметилфталат	21	1,513	8,4	91
Пиридин	21	1,510	6,4	122
ДМФ	21	1,429	6,6	102
Диоксан	15	—	11,2	143
	21	1,420	9,4	144
	30,5	—	8,7	140
	41	—	8,3	116
	55	—	6,9	91
	65	—	6,9	68
	75	—	5,0	
Этилацетат	21	1,372	6,5	42
Ацетон	21	1,358	6,7	35

\* Данные работы [20].

Исследование вязкости показывает, что величина  $[\eta]$  растворов ФКЦ сильно, но обратимо уменьшается (рис. 1) с ростом температуры, что, как уже отмечалось, характерно для жесткоцепных полимеров. Отрицательные по знаку температурные коэффициенты для образца 1 в этилацетате  $d \lg [\eta]/dT = -0,008$  и для образца 2 в диоксане  $-0,006$  по величине близки к имеющимся в литературе данным для ФКЦ и других производных целлюлозы [2, 11, 12].

При изменении температуры от 2,5 до 50° величина  $S_0$  образца 1 в этилацетате увеличивается почти в 3 раза (рис. 4, кривая 2). При рассмотрении рис. 4 необходимо учесть влияние зависимостей  $\eta_0(T)$ ,  $\rho_0(T)$  и  $\bar{v}(T)$ . Последняя из них, представленная на рис. 1 кривой 3, весьма значительна; в этилацетате  $\Delta \bar{v}/\Delta T = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ мл/g·град}$ , тогда как в метил-этилкетоне этот температурный коэффициент равен  $0,82 \cdot 10^{-3}$ , а в диоксане  $0,42 \cdot 10^{-3} \text{ мл/g·град}$  [13]. Одновременно довольно сильно изменяется с температурой и величина  $dn/dc$  (рис. 1, кривая 4). Заметим, что температурный коэффициент  $\Delta(dn/dc)/\Delta T = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ мл/g·град}$  в этилацетате больше, чем в дибутилкетоне ( $1,4 \cdot 10^{-4}$ ), являющимся θ-растворителем для ФКЦ при 10 и 42° [14].

От перечисленных параметров растворителя не зависит характеристическая константа седиментации  $[S] = S_0 \cdot \eta_0 / 1 - \bar{v} \rho_0$ , связанная с коэффициентом поступательного трения

$$f = M \cdot \eta_0 / N_A [S], \quad (1)$$

однако  $f/\eta_0$  уменьшается с температурой (рис. 4).

Константа поступательной диффузии растет с температурой, что также означает падение коэффициента поступательного трения  $f = kT/D_0$  почти в 2 раза с ростом температуры от 2,5 до 50° (рис. 4). Значения  $f/\eta_0$ , вычисленные по данным седиментации и диффузии, при различных температурах практически совпадают. Это означает, что в диапазоне температур 2,5–50° средняя молекулярная масса молекул ФКЦ остается неизменной.

Качественное сравнение поведения  $f$  и  $[\eta]$  показывает, что и изменение величин  $f$  и  $[\eta]$  с ростом температуры характеризуется отрицательными температурными коэффициентами, что характерно для жесткоцепных полимеров и еще раз указывает на принадлежность ФКЦ к таким.

$$f = P \cdot \eta_0 (LA)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $P$  – параметр, в случае бесконечно большого гидродинамического взаимодействия равный  $P_\infty = 5,11$  [15],  $L$  – длина молекулярной цепи, то изменение  $f/\eta_0$ , наблюдаемое с понижением температуры от 50 до 2,5°, можно объяснить увеличением равновесной жесткости молекул ФКЦ более, чем в 2 раза. Учет влияния протекаемости макромолекул ФКЦ на величину  $P$ , выполненный в соответствии с теорией [16], приводит к увеличению рассчитанной величины  $A$ , лежащей, однако, в пределах погрешности определения последней (20%). Обсуждение вискозиметрических данных в соответствии с теорией [17] также приводит к выводу о двукратном увеличении равновесной жесткости молекул ФКЦ с уменьшением температуры от 50 до 2,5°, однако абсолютные значения  $A$  получаются при этом в 1,5–2 раза меньшими.

Из изучения двойного лучепреломления в потоке следует, что при повышении температуры происходит уменьшение измеряемой величины  $[n]/[\eta]$  по абсолютной величине (рис. 1, кривая 5).

Наблюдаемое двойное лучепреломление в потоке растворов ФКЦ в диоксане практически складывается из двух эффектов: 1) двойного лучепреломления, вызванного ориентацией анизотропных молекул ФКЦ в потоке; 2) эффекта микроформы, который достаточно велик из-за большой равновесной жесткости исследуемого полимера (эффект макроформы,

как нетрудно сосчитать [10б] весьма мал и практически соизмерим с экспериментальной погрешностью), т. е. величина

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} \cdot s \left[ (a_{\parallel} - a_{\perp}) + \frac{(n_h^2 - n_s^2) m_0}{16n_s^2 \rho N_A \pi^2} (L_2 - L_1) \right], \quad (3)$$

где первое слагаемое — вклад эффекта собственной анизотропии молекул ФКЦ, а второе слагаемое определяет величину эффекта микроформы [10б]. В уравнении (3)  $n_s$  и  $n_h$  — показатели преломления растворителя и полимера,  $\rho$  — плотность полимера,  $a_{\parallel} - a_{\perp}$  — разность поляризуемостей мономерного звена,  $s$  — число мономерных единиц в статистическом сегменте Куна,  $L_2 - L_1$  — фактор формы сегмента, который примем равным  $2\pi/10b$  ввиду большой величины отношения  $A$  к диаметру молекулярной цепи  $d$ .

Если предположить, что анизотропия мономерного звена ФКЦ  $a_{\parallel} - a_{\perp}$  с изменением температуры не меняется, то можно прийти к выводу, что равновесная жесткость молекулярных цепей ФКЦ при переходе от 15 к 65° уменьшается в ~1,9 раза.

Из уравнения (3) следует, что в растворителях с близкими величинами  $n_s$  измеряемые эффекты  $[n]/[\eta]$  должны быть одинаковыми, если при переходе от одного растворителя к другому сохраняются неизменными  $s$  и  $a_{\parallel} - a_{\perp}$ . Однако из данных таблицы следует, что в растворителях с близкими значениями  $n_s$  величины  $[n]/[\eta]$  различаются между собой. При этом не всегда уменьшение  $[n]/[\eta]$  сопутствует уменьшению  $[\eta]$ , т. е. уменьшению  $s$ . Иллюстрацией этому могут быть измерения в пиридине и диметилфталате: большему по абсолютной величине значению  $[n]/[\eta]$  в пиридине соответствует значительно меньшее по сравнению с диметилфталатом значение  $[\eta]$ . Вполне вероятно, что переход от одного растворителя к другому может сопровождаться не только изменением равновесной гибкости, но и изменением оптических свойств мономерного звена.

Аналогичный вывод можно сделать и из температурных исследований двойного лучепреломления. При увеличении температуры от 15 до 30° величина  $[\eta]$  образца 2 в диоксане уменьшается (рис. 1, кривая 2), т. е. уменьшаются невозмущенные размеры цепи (или  $s$ ). Поскольку величина  $[n]/[\eta]$  в этом температурном интервале остается неизменной (рис. 1, кривая 5), вполне вероятно, что уменьшение жесткости молекулярной цепи ФКЦ с повышением температуры в указанном интервале температур сопровождается увеличением анизотропии мономерного звена.

Таким образом, результаты гидродинамических исследований зависимости равновесной жесткости от температуры подтверждаются динамо-оптическими исследованиями данной работы и работы [11]. Качественно наблюдаемое повышение равновесной жесткости молекул ФКЦ с понижением температуры не противоречит трактовке, согласно которой это повышение объясняется образованием внутримолекулярных водородных связей, поскольку известно, что с ростом температуры вероятность образования этих связей уменьшается.

Отметим, что подобное значительное изменение жесткости — ее уменьшение с ростом температуры — зафиксировано для представителей еще одного класса жесткоцепных полимеров — поли-*n*-алкилизоцианатов [18, 19].

В заключение авторы благодарят В. Н. Цветкова за инициативу в постановке данной работы и полезную дискуссию, а также И. Н. Штеникову за оказанную помощь.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР  
Институт химии полимеров  
АН ГДР

Поступила в редакцию  
19 IV 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. N. Tsvetkov, E. I. Rjumtsev, L. N. Andreeva, N. V. Pogodina, P. N. Lavrenko, L. I. Kutsenko, *Europ. Polymer J.*, **10**, 563, 1974; P. N. Lavrenko, E. I. Rjumtsev, L. N. Shtennikova, L. N. Andreeva, N. V. Pogodina, V. N. Tsvetkov, *J. Polymer Sci.*, **C44**, 217, 1974; Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, Э. У. Уринов, Л. И. Кученко, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., **A17**, 61, 1975.
2. P. J. Flory, O. K. Spurr, D. K. Carpenter, *J. Polymer Sci.*, **27**, 321, 1958; P. J. Flory, *Makromolek. Chem.*, **98**, 128, 1966.
3. V. P. Shanbhag, *Arkiv Kemi*, **29**, 133, 139, 1968.
4. D. A. Brant, K. D. Goebel, *Macromolecules*, **5**, 536, 1972.
5. W. Burchard, *Makromolek. Chem.*, **88**, 11, 1965.
6. H. Dautzenberg, K.-J. Linow, B. Philipp, *Faserforsch. und Textiltechn.*, **19**, 509, 1968.
7. П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, Э. У. Уринов, Высокомолек. соед., **A18**, 231, 1976.
8. Л. Н. Андреева, П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов, Л. И. Кученко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **B17**, 326, 1975.
9. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., **21**, 701, 1951.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 574 (а), 554 (б), 518 (в).
11. J. W. M. Noordermeer, R. Daryanani, H. Janeschitz-Kriegl, *Polymer*, **16**, 359, 1975.
12. D. W. Tanner, G. C. Berry, *J. Polymer Sci.*, **B12**, 941, 1974.
13. J. T. Guthrie, M. B. Huglin, R. W. Richards, V. I. Shah, A. H. Simpson, *Europ. Polymer J.*, **11**, 527, 1975.
14. V. P. Shanbhag, J. Öhman, *Arkiv Kemi*, **31**, 125, 137, 1969.
15. J. Hearst, W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1425, 1962.
16. H. Yamakawa, M. Fujii, *Macromolecules*, **6**, 407, 1973.
17. H. Yamakawa, M. Fujii, *Macromolecules*, **7**, 128, 1974.
18. J. Pierre, V. Desreux, *Polymer*, **15**, 685, 1974.
19. А. И. Григорьев, В. Н. Згонник, О. З. Короткина, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **B17**, 884, 1975.
20. H. Janeschitz-Kriegl, W. Burchard, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 1953, 1968.