

пряженными двойными связями, формирующимися в ходе термораспада ПВХ.

Таким образом, при термодеструкции ПВХ изоцианат трифенилолова взаимодействует с образующимися в макромолекулах полимера β -хлораллильными группировками и с сопряженными двойными связями. Это приводит как к разрыву макроцепей в местах образования двойных связей (стабилизация первоначальной окраски ПВХ), так и к заметному уменьшению скорости роста полиеновых участков в макроцепях (стабилизация термораспада ПВХ).

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
22 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Терман, В. Н. Седельникова, О. С. Дьячковская, И. П. Малышева, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2506.
2. В. Н. Седельникова, Л. М. Терман, Ю. Б. Крупенников, Высокомолек. соед., Б16, 264, 1974.
3. В. Н. Седельникова, Л. М. Терман, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., Б17, 237, 1975.
4. К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, Д. В. Казаченко, Р. Г. Абдуллина, Докл. АН СССР, 203, 881, 1972.
5. К. С. Минскер, Ал. Ал. Берлин, В. В. Лисицкий, Высокомолек. соед., Б18, 54, 1976.

УДК 541.64:539.199:532.77:547.458.8

ДИСПЕРСИЯ ЭФФЕКТА КЕРРА И КИНЕТИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ МОЛЕКУЛ КАРБАНИЛАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ

Н. В. Погодина, К. С. Поживилко, Х. Даутценберг,
К. И. Линов, Б. Филипп, Е. И. Рюмцев,
В. Н. Цветков

В ряде работ, посвященных изучению гидродинамических [1] и оптических [2, 3] свойств молекул карбанилата целлюлозы (КЦ) в растворах, иллюстрируется высокая равновесная жесткость молекул этого полимера. Она проявляется в большой величине сегмента Куна A [1–3], а также в высоких показателях степени в уравнениях Марка – Куна – Хаувинка [1], связывающих характеристические вязкости $[\eta]$ и константы диффузии D с молекулярной массой M . Подтверждением высокой равновесной жесткости [4] молекул КЦ явилась экспериментально обнаруженная зависимость величины приведенного двойного лучепреломления в потоке $[n]/[\eta]$ от степени полимеризации в области $M < 10^5$, далекой от олигомерной [2, 3].

Кинетическая жесткость [4] молекул КЦ проявляется в большой величине электрического двойного лучепреломления и в особенности в дисперсии эффекта Керра в растворах в диапазоне радиочастот [3, 5]. Исследование электрооптического эффекта в растворах КЦ в восьмикратном интервале $M = (1,07 - 0,14) \cdot 10^5$ обнаружило сильную зависимость удельной постоянной Керра K и времени релаксации эффекта τ от молекулярной массы [3]. Характер этих зависимостей подтверждает ориентационный механизм поляризации молекул КЦ в электрическом поле в исследованном интервале молекулярных масс.

В данной работе изучены электрооптические свойства растворов образцов КЦ в области высоких молекулярных масс $M = (4,07 - 0,34) \cdot 10^6$.

Гидродинамические и электрооптические характеристики образцов карбанилата целлюлозы в диоксане и ацетоне

Образец, №	$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta] \cdot 10^{-2} \text{ д.л./г}$		$K \cdot 10^{10}$	$\tau \cdot 10^5$	C
		ацетон	диоксан			
1	4,07	10,61	11,5	-100	26,5	0,11
2	2,40	6,50	9,4	-108	14,5	0,13
3	1,50	4,32	6,7	-120	11,4	0,22
4	1,40	4,11	5,7	-108	14,5	0,35
5	0,85	2,54	4,1	-113	6,9	0,38
6	0,34	1,08	1,58	-112	2,3	0,83

Объектом исследования служили шесть образцов КЦ, методика получения которых описана в работе [6]. Характеристические вязкости образцов в ацетоне и в диоксане приведены в таблице. Молекулярные массы, вычисленные по уравнению [6]

$$[\eta] = 1,02 \cdot 10^{-3} M^{0.91} \quad (1)$$

с использованием $[\eta]$ в ацетоне, также приведены в таблице.

Измерение электрического двойного лучепреломления в растворах КЦ проводили методом, описанным ранее [1, 7]. Применили постоянные и синусоидальные электрические поля в диапазоне частот от 20 гц до 50 кгц и в области разности потенциалов до 5000 в (при расстоянии между электродами $d=0,48$ мм). Растворителем служил диоксан. Концентрации используемых растворов лежали в пределах 0,5–0,01%. Все измерения проводили при 21°.

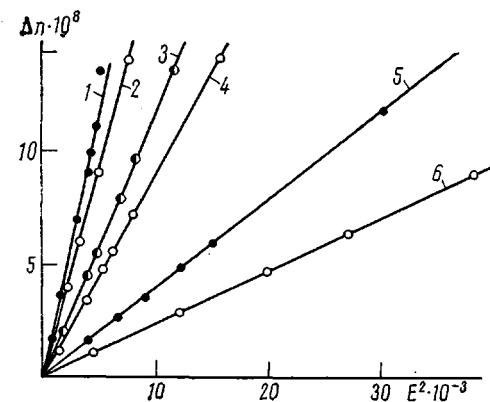


Рис. 1. Зависимость величины Δn от E^2 ($\text{в}/300 \text{ см}^2$) для образца 5 при различных концентрациях полимера в растворе
 $c \cdot 10^{-2}=0,234$ (1), 0,155 (2), 0,102 (3), 0,068 (4), 0,03 (5) и 0,0207 $\text{г}/\text{см}^3$ (6)

В растворах КЦ наблюдалось большое отрицательное по знаку двойное лучепреломление Δn , пропорциональное квадрату напряженности электрического поля E^2 , что указывает на выполнение закона Керра (рис. 1). Удельные постоянные Керра $K=\Delta n/cE^2$, определенные по наклонам прямых рис. 1 и экстраполированные на нулевую концентрацию для всех образцов, приведены в таблице.

В растворах всех образцов наблюдалась низкочастотная дисперсия эффекта Керра, при которой с возрастанием частоты v двойное лучепреломление падало практически до нуля. Как видно из рис. 2, экспериментальная дисперсионная кривая каждого образца близка к кривой Лоренца–Дебая, что позволяет характеризовать дисперсию образца одним временем релаксации. Соответствующие времена релаксации, вычисленные по формуле Дебая [8, 9]

$$\frac{\Delta n_v}{\Delta n_0} = (1 + 4\pi^2 v^2 \tau^2)^{-1} \quad (2)$$

при $\Delta n_v/\Delta n_0=1/2$, также приведены в таблице.

Как следует из таблицы, наблюдалось практически постоянство значений K в ряду изученных молекулярных масс. В соответствии с теорией равновесного эффекта Керра жесткоцепных полимеров [4, 10] этот экспериментальный факт означает, что макромолекулы КЦ в исследованной

области молекулярных масс находятся в конформации гауссова клубка.

Наиболее существенными представляются неравновесные электрооптические свойства. На рис. 3 изображена зависимость времени релаксации образцов КЦ от молекулярной массы с привлечением данных работы [3]. Характер зависимости τ от M может быть выражен соотношением

$$\tau = FM^\alpha,$$

где F — постоянная, а α изменяется с возрастанием M .

Уменьшение α с увеличением M , как уже неоднократно отмечалось [3, 4], свидетельствует об изменении конформации и гидродинамических свойств молекулы от стержневидной до клубкообразной. При этом для кинетически жесткого непротекаемого гауссова клубка, вращающегося как целое в электрическом поле, наименьшее значение α , предсказываемое теорией, равно 1,5.

Однако, как видно из рис. 3, в области больших M показатель степени α уменьшается до значения, близкого к 0,8 (пунктир на рис. 3), т. е. до величины, лежащей значительно ниже указанного предела. Этот экспериментальный факт показывает, что с увеличением M проявляется существенно иной механизм эффекта Kerr'a, а именно, наличие внутримолекулярных движений при ориентации макромолекул КЦ в электрическом поле.

Об этом же свидетельствуют величины коэффициентов C в уравнении (3), связывающем время релаксации τ с молекулярной массой и характеристической вязкостью раствора $[\eta]$

$$\tau = C \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} \quad (3)$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, η_0 — вязкость растворителя, C — коэффициент, зависящий от асимметрии формы частиц.

Величины C , вычисленные для исследованных образцов с применением характеристикских вязкостей в диоксане, приведены в таблице, а на рис. 4 представлен характер изменения величины C с молекулярной массой.

Если бы во всех исследованных образцах сохранялся ориентационный механизм поляризации молекул, то коэффициент C мог бы изменяться с ростом M от 3,75 (для прямого стержня [11]) до 0,8 (для жесткого непротекаемого шара [12]). Такое уменьшение коэффициента C соответствует наибольшему изменению гидродинамических свойств, которое можно ожидать для кинетически жестких макромолекул.

Однако из рис. 4 видно, что коэффициент C убывает с ростом M , переходя нижний предел для кинетически жесткой макромолекулы. Это также свидетельствует о проявлении другого механизма ориентации макромолекул КЦ в электрическом поле — включения более высоких мод внутримолекулярного движения [13, 14] с ростом M .

Механизм движения молекулы, соответствующий различным модам, изображен на рис. 5. Хотя первая мода движения и не исключает некоторой деформации макромолекулы, основным для нее является вращение

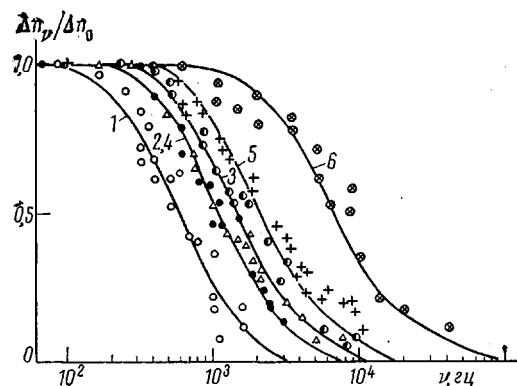


Рис. 2. Зависимость величины относительного двойного лучепреломления $\Delta n_2/\Delta n_0$ от частоты электрического поля ν для растворов различных образцов КЦ. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

молекулы как целого. Поэтому длина полимерной цепи, для которой характерным движением является движение по первой моде, может быть принята за кинетический сегмент. Если макромолекула превышает молекулярную массу кинетического сегмента, то в ней осуществляются следующие моды движения, тем более высокого порядка, чем больше молекулярная масса. При этом длина молекулы увеличивается на один кинетический сегмент при переходе к следующей моде.

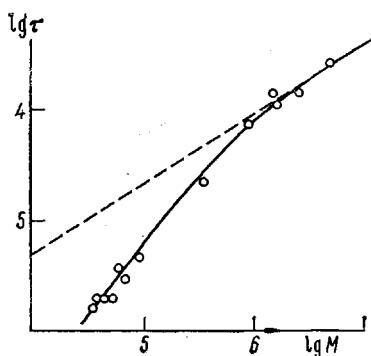


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость времени релаксации эффекта Керра τ от молекулярной массы образцов КЦ в диоксане

Рис. 4. Зависимость коэффициента C от молекулярной массы образцов КЦ в диоксане. Пунктирные линии соответствуют теоретическим значениям коэффициентов C
1 — стержень, 2 — клубок, 3 — шар, 4 — мода I, 5 — мода II, 6 — мода III

Для различных мод движения коэффициенты C могут быть вычислены по уравнению Зимма [14]. Так, например, для цепной молекулы с большим гидродинамическим взаимодействием соответствующая формула имеет вид

$$c_k = 1/0,586 \cdot \lambda_k', \quad (4)$$

где λ_k' табулированы для различных k [15], k — номер моды.

Использование уравнения (4) приводит к значениям коэффициентов $C_1=0,422$, $C_2=0,134$, $C_3=0,071$.

Из рис. 4 видно, что экспериментальные величины C лежат выше теоретического значения, соответствующего первой моде, для всех макромолекул с $M \leq 10^6$. В соответствии с изложенным выше можно утверждать, что молекулярная масса кинетического сегмента макромолекул КЦ близка к 10^6 .

В макромолекулах КЦ с молекулярной массой, большей $M=10^6$, развивается и нарастает движение по второй моде. При достижении $M \approx 2,5 \cdot 10^6$ (что соответствует примерно двум кинетическим сегментам) основным видом движения является вторая мода (рис. 4). В области $M > 2,5 \cdot 10^6$ развивается движение, включающее третью моду. Когда макромолекула КЦ достигает трех кинетических сегментов (что соответствует $M \approx 4 \cdot 10^6$), движение по третьей моде становится доминирующим.

Таким образом, проведенный эксперимент позволяет определить величину сегмента, характеризующего кинетическую жесткость цепи в явлении дипольной ориентации макромолекул КЦ. Молекулярная масса этого сегмента составляет $\sim 10^6$, что соответствует 2000 мономерным звеньям. Эта величина более чем в 500 раз превышает сегмент макромолекулы КЦ,

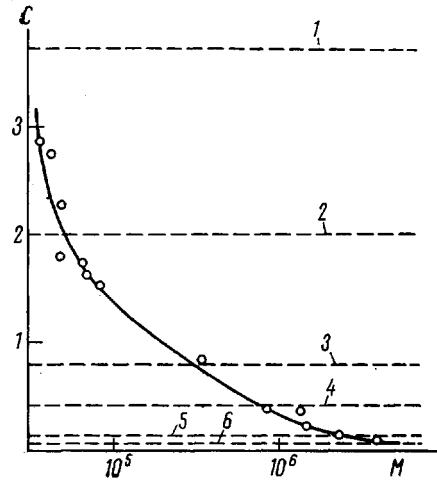


Рис. 4

характеризующий ее равновесную жесткость (сегмент Куна) [1, 3]. Характерно, что для гибкоцепных полимеров величина кинетического сегмента близка к мономерному звену, т. е. в 7–8 раз меньше величины сегмента Куна [16].

Можно ожидать, что при достаточно высокой молекулярной массе возрастание $M[\eta]$ будет компенсироваться соответствующим убыванием коэффициента C , вследствие чего время релаксации τ в уравнении (3) не

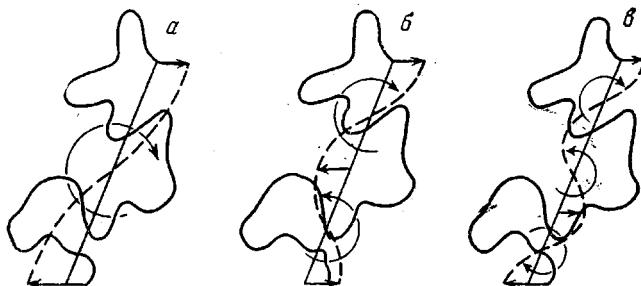


Рис. 5. Различные моды внутримолекулярного движения:

a — мода I — вращение односегментной цепи как целого ($K=1$);
b — мода II — вращение участков двухсегментной цепи ($K=2$);
c — мода III — вращение участков трехсегментной цепи ($K=3$)

будет зависеть от M (многосегментная кинетически гибкая цепь). Подобный случай, по-видимому, осуществляется в молекулах фенилметакрилового эфира цетилоксибензойной кислоты [17].

Авторы благодарят Л. Н. Андрееву за измерение характеристических вязкостей растворов КЦ в диоксане.

Физический институт Ленинградского
государственного университета

Поступила в редакцию
26 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Н. Андреева, П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов, Л. И. Куценко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., *Б17*, 326, 1975.
- H. Janeschitz-Kriegl, W. Burchard, *J. Polymer Sci.*, *6*, A-2, 1963, 1968.
- Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, Э. У. Уринов, Л. И. Куценко, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., *A17*, 61, 1975.
- В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., *A16*, 944, 1974.
- В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Н. В. Цветкова, Докл. АН СССР, *207*, 1173, 1972.
- H. Dautzenberg, K-J. Linow, B. Philipp, *Wiss.-Techn. Zft für Chem. Textilind.*, *23*, 141, 1972.
- В. Н. Цветков, В. Маринин, Ж. эксперим. и теор. физ., *18*, 641, 1948.
- P. Debye, *Polare Moleküle*, Berlin, 1925.
- A. Peterlin, H. A. Stuart, *Hand und Jahrbuch d. Chem. Physik*, v. 8, Leipzig, 1943.
- В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, *205*, 328, 1972.
- Реология, под ред. Ф. Эйриха, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 602.
- W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, *25*, 1, 1951.
- A. M. North, *Chem. Soc. Rev.*, *1*, 49, 1972.
- B. Zimm, *J. Chem. Phys.*, *24*, 269, 1956.
- B. Zimm, G. Roe, L. Epstein, *J. Chem. Phys.*, *24*, 279, 1956.
- Н. В. Погодина, Диссертация, 1975.
- В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., *A15*, 2270, 1973.