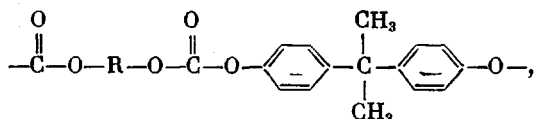
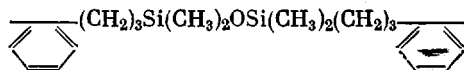


мономеров: \bar{M}_n в случае I составила 1000—2500, а для ПСК на основе II — 2000—5000. Элементный анализ ПСК на основе I: найдено, %: Si 10,6; 11,17; C 61,16; 61,42; H 7,35; 7,46; вычислено, %: Si 10,77; C 61,92; H 7,31. Элементный анализ ПСК на основе II: найдено, %: Si 8,25; 8,36; C 69,01; 69,85; H 6,75; 6,90; вычислено, %: Si 8,31; C 69,11; H 6,82. Исходя из данных ИК-, ПМР-спектров и элементного анализа, можно предположить следующее строение элементарного звена ПСК:



где R = $\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{OSi(CH}_3\text{)}_2\text{(CH}_2\text{)}_3\text{—}$ и



ДТА показал, что ПСК на основе I стабилен на воздухе до 300°, а на основе II — до 320°.

Поступила в редакцию
6 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2999845, 1961, РЖХим., 1963, 10Т147.
2. Франц. пат. 2076507, 1970.
3. Пат. США 3137720, 1964.
4. Франц. пат. 1513506, 1967.
5. Франц. пат. 2161107, 1972.
6. Г. Д. Хагунцев, Диссертация, 1974.

УДК 541.64:535.557

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ ФЕНИЛКАРБАНИЛАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРАХ

Л. Н. Андреева, В. Ю. Елоховский

Применение метода двойного лучепреломления к разбавленным растворам полимеров весьма полезно при изучении конформационных особенностей макромолекул с повышенной равновесной жесткостью [1]. Особенности оптических свойств таких макромолекул не зависят ни от объемных эффектов, ни от гидродинамического взаимодействия в молекулярной цепи. Одним из основных критериев повышенной равновесной жесткости макромолекул является наличие зависимости двойного лучепреломления от молекулярной массы в области умеренно больших степеней полимеризации.

Изучение электрооптических и диэлектрических релаксационных свойств [2, 3], гидродинамических свойств [4] (седиментация, диффузия) различных эфиров целлюлозы показало, что эти макромолекулы в растворах обладают значительной равновесной жесткостью, а в потенциальных полях ведут себя как кинетически жесткие частицы.

В данной работе представлены результаты исследований фенилкарбанилата целлюлозы (ФКЦ) методом двойного лучепреломления в потоке.

Методом двойного лучепреломления в потоке исследовали те же фракции, что и в работе [4]. Молекулярные массы M_{SD} фракций и их характеристические вязкости $[\eta]$ в диоксане, определенные в работе [4], приведены в таблице. Измерения двойного лучепреломления Δn и углов преимущественной ориентации α растворов

Оптические и гидродинамические характеристики фракций фенилкарбанилата целлюлозы в диоксане

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$[\eta], \text{дл}/\text{г}$	$-[\eta] \cdot 10^3$	$-[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$	$\left[\frac{\chi}{g}\right] \cdot 10^4, \text{рад} \cdot \text{сек}$	D_r
1	920	6,6	—	—	1,10	750
2	870	8,6	1370	160	1,90	440
3	760	5,3	—	—	0,57	1800
4	680	7,6	1120	150	1,60	520
6	440	3,9	560	145	0,52	1600
7	410	4,7	—	—	0,47	1770
8	410	3,2	—	—	0,32	2600
9	280	3,3	490	150	0,33	2520
10	250	3,25	—	—	0,22	3780
11	200	2,0	—	—	0,16	5200
12	190	2,1	—	—	0,08	10 400
13	68	0,87	—	83	—	—
14	58	0,54	—	85	—	—
16	44	0,42	—	73	—	—
17	42	0,73	—	85	—	—
19	28	0,31	—	66	—	—
20	23	0,24	—	51	—	—

фракций в диоксане проводили в приборе с внутренним ротором высотой 4 см и шириной зазора 0,035 см стандартным методом [5] при 21°. Величина инкремента показателя преломления для системы ФКЦ — диоксан $dn/dc=0,14$. Величины Δn и α измеряли в интервале градиентов скорости от 150 до 4500 сек^{-1} в области концентраций $c=0,15-0,02 \text{ г}/100 \text{ см}^3$.

Двойное лучепреломление отрицательно по знаку и линейно зависит от градиента скорости g . На рис. 1 в качестве иллюстрации представлены зависимости $\Delta n=f(g)$ для растворов одной из фракций.

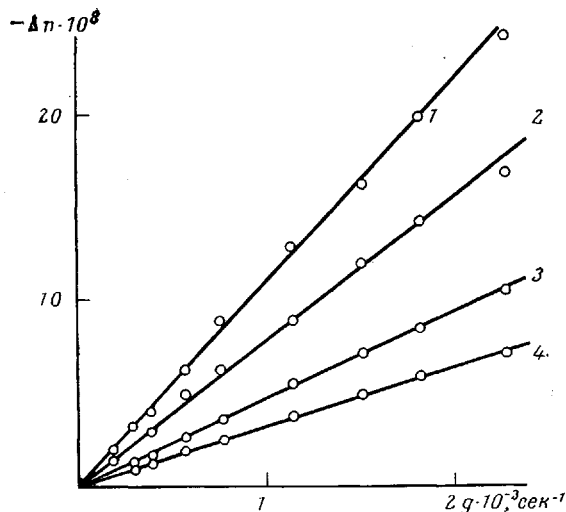


Рис. 1. Зависимость Δn от g для растворов ФКЦ (фракция 6) в диоксане; $c=0,100$ (1), 0,070 (2), 0,050 (3) и 0,030 $\text{г}/100 \text{ см}^3$ (4)

представленная на рис. 2, для растворов фракций различной концентрации. Значения характеристических углов ориентации $[\chi/g]$ получены экстраполяцией величин (χ/g) к бесконечному разбавлению (рис. 3). Найденные таким образом значения $[\chi/g]$ представлены в таблице.

Гидродинамические свойства. По величине характеристического угла ориентации $[\chi/g]$ с использованием предельного соотношения $[\chi/g]=1/12D_r$ [6] были определены коэффициенты вращательной диффузии D_r . Вычисленные значения D_r приведены в таблице.

По наклонам прямых были определены характеристические величины двойного лучепреломления

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{g c \eta_0}$$

и величины приведенного двойного лучепреломления

$$\frac{[\eta]}{[\eta]} = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \quad (\eta_0 \text{ и } \eta - \text{вязкости растворителя и раствора}).$$

Полученные результаты приведены в таблице.

Углы ориентации α оптической оси раствора относительно направления потока в области значений, близких к 45°, линейно убывают с ростом g . Наклоны

$$\text{прямых } (\chi/g) = \lim_{g \rightarrow 0} \frac{45 - \alpha}{g}$$

в исследованной области концентраций практически остаются неизменными с изменением c . Это иллюстрирует зависимость $\alpha=f(g)$,

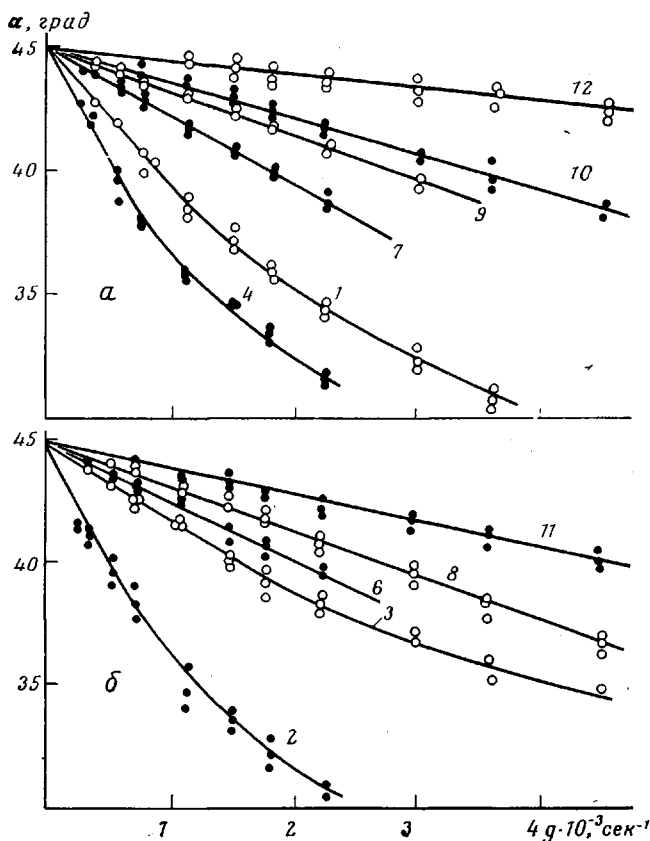


Рис. 2. Изменение α с градиентом скорости g для фракций ФКЦ (цифры у кривых) в интервале концентраций:

1 — 0,12 — 0,04; 2 — 0,04 — 0,008; 3 — 0,08 — 0,04; 4 — 0,04 — 0,014; 6 — 0,10 — 0,03;
7 — 0,10 — 0,05; 8 — 0,09 — 0,025; 9 — 0,03 — 0,01; 10 — 0,07 — 0,025; 11 — 0,12 —
0,06; 12 — 0,10 — 0,03 г/100 см³

Коэффициент вращательной диффузии частицы связан с ее молекулярной массой M , характеристической вязкостью $[\eta]$ и вязкостью растворителя η_0 следующим соотношением:

$$D, M[\eta]\eta_0 = F(p)RT,$$

где p — отношение продольной и поперечной геометрических осей частицы. $F(p)$ весьма слабо зависит от модельных свойств частиц [5]: для тонкого стержня, вращающегося вокруг короткой оси, $F(p) = 0,13$, для кинетической жесткой гауссовой частицы — 0,25.

Из рис. 4 видно, что все точки группируются около прямой, проходящей через начало координат, и с наклоном, которому соответствует $F(p) = 0,17$. В пределах погрешности опыта найденная величина $F(p)$ соответствует значению, предсказываемому теорией. Полученное значение $F(p) = 0,17$ также согласуется и со значениями, найденными другими методами [2, 3].

Из рис. 5, на котором приведена зависимость коэффициентов вращательной диффузии от молекулярной массы, видно, что наклон полученной прямой равен — 1,8, что соответствует конформации частично протекаемого клубка.

Оптические свойства. Результаты измерений приведенного двойного лучепреломления в зависимости от молекулярной массы представлены на рис. 6. Уменьшение величин $[n]/[\eta]$ в области степеней полимеризации $P < 200-300$ показывает, что в этой области оптические свойства макромо-

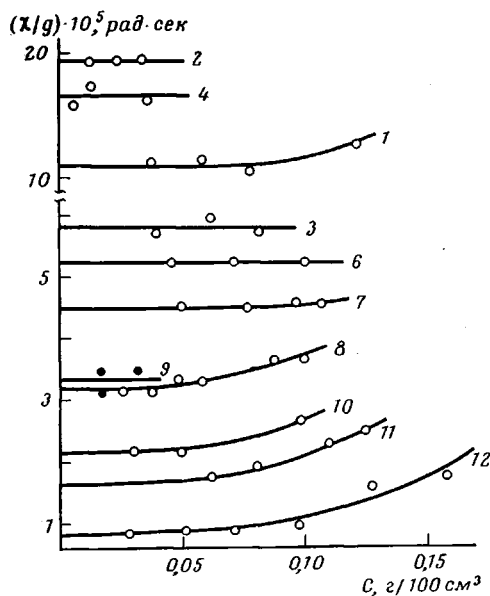


Рис. 3. Зависимость углов ориентации (χ/g) от концентрации. Цифры у прямых — номера фракций

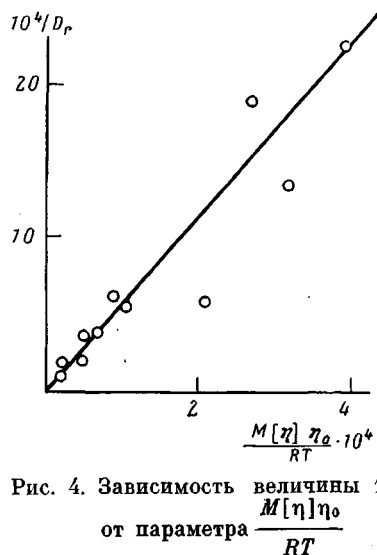


Рис. 4. Зависимость величины $1/D_r$ от параметра $\frac{M[\eta]\eta_0}{RT}$

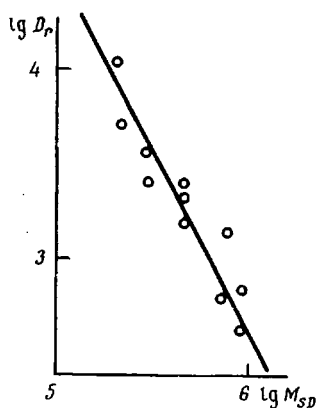


Рис. 5. Зависимость D_r от M_{SD} в логарифмическом масштабе

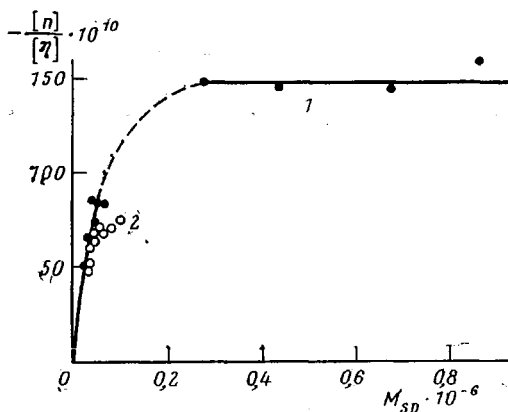


Рис. 6. Зависимость $[n]/[\eta]$ от M_{SD} ФКЦ в диоксане: 1 — данные настоящей работы, 2 — данные работы [1]

лекул отличаются от свойств гауссовых цепей. Величина $[n]/[\eta] = -(150 \pm 10) \cdot 10^{-10}$ практически складывается из двух эффектов: 1) двойного лучепреломления, вызванного ориентацией анизотропных макромолекул ФКЦ, и 2) эффекта микроформы, который достаточно велик из-за большой равновесной жесткости исследуемого полимера и большого инкремента показателя преломления системы. Эффект микроформы, как нетрудно сосчитать по известному соотношению [5], весьма мал по сравнению с двумя вышеназванными эффектами — практически соизмерим с погрешностью опыта. Следовательно, можно написать, что величина измеряемого двойного лучепреломления в области больших длин молекулярной цепи, где $[n]/[\eta]$ сохраняется неизменным

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} S \left[a_{\parallel} - a_{\perp} + \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2 M_0}{16\pi^2 N_A \rho n_s^2} (L_2 - L_1)_s \right],$$

где первое слагаемое — вклад эффекта собственной анизотропии, а второе слагаемое определяет величину эффекта микроформы; n_s и n_p — показатели преломления растворителя и полимера, ρ — плотность полимера, M_0 — вес мономерного звена, S — число мономерных единиц в статистическом сегменте Куна, равное для данного полимера 40 [4], $(L_2 - L_1)_s$ — фактор формы сегмента, который примем равным 2π , поскольку асимметрия сегмента велика (отношение длины сегмента к его поперечным размерам) [4], $a_{\parallel} - a_{\perp}$ — разность поляризуемостей мономерного звена.

Для разности поляризуемостей мономерного звена (включающего одно глюкозидное кольцо) получаем величину $-68 \cdot 10^{25} \text{ см}^3$. Столь большая отрицательная анизотропия мономерного звена ФКЦ обусловлена строением боковых замещающих радикалов, содержащих анизотропные ароматические циклы и жесткие амидные группы, способные к образованию внутримолекулярных водородных связей.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., *A16*, 944, 1974.
2. P. N. Lavrenko, E. I. Rjumtsev, I. N. Stennikova, L. N. Andreeva, N. V. Pogodina, V. N. Tsvetkov, J. Polymer Sci., *C44*, 217, 1974.
3. Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ф. М. Алиев, Л. И. Куценко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., *A17*, 1368, 1975.
4. Л. Н. Андреева, П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов, Л. И. Куценко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., *B17*, 326, 1975.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
6. A. Peterlin, H. Stuart, Z. Phys., *112*, 129, 1939.

УДК 541.64:678.028

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ГРУППЫ

В. П. Волков, Т. Е. Юрчук, Э. В. Зимин, К. В. Нельсон

Комплекс ценных технических свойств сополимеров, содержащих карбоксильные и сложноэфирные группы, как известно, реализуется в полной мере при использовании вулканизирующих систем, обеспечивающих образование лабильных ионных и стабильных ковалентных связей в пространственной структуре вулканизата [1–6]. Физико-механические свойства резин на основе данных сополимеров определяются соотношением ионных и ковалентных связей, регулируемых за счет состава вулканизирующей системы. На основании сравнительного изучения физико-механических свойств вулканизатов, полученных с различными системами вулканизации, предполагалось, что солевая и ковалентная вулканизация являются конкурирующими процессами [2, 3]. Более подробного исследования процесса комбинированной вулканизации полимеров с функциональными группами ранее не проводилось. Между тем детальное изучение особенностей данного процесса, а также взаимного влияния ингре-