

5. Бартенев Г. М., Сидорова Т. Н. Температурная зависимость предела вынужденной высокоэластичности полимеров в стеклообразном состоянии.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1510.
6. Александров А. П. Вынужденно-эластическая деформация полимеров.— В кн.: Труды I и II конференций по высокомолек. соед. М.: Изд-во АН СССР, 1945, с. 49.
7. Гуревич Г. И. О законе деформации твердых и жидких тел.— Ж. техн. физики, 1947, т. 17, № 12, с. 1491.
8. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
9. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А. Теория релаксационных процессов в полимерах. Динамика объемных решеточных моделей полимерной цепи.— Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 11, с. 2400.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
10.VII.1980

УДК 541.64:547.458.82

СВЕТОРАССЕЯНИЕ РАСТВОРОВ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЭТИЛАЦЕТАТЕ И РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ ЕЕ МОЛЕКУЛ

Цепелевич С.О., Марченко Г.Н., Цветков В.Н.

В недавно опубликованной работе [1] были исследованы гидродинамические и динамооптические свойства ряда фракций нитрата целлюлозы (НЦ), что позволило определить как равновесную жесткость молекулярных цепей этого полимера, так и молекулярно-массовые характеристики.

В настоящей работе эти исследования продолжены на фракциях того же образца НЦ, но с использованием другого метода — светорассеяния. Преимущество этого метода состоит в том, что при его использовании ММ и размеры молекул определяются непосредственно из интенсивности и асимметрии рассеяния без применения тех или иных гидродинамических и оптических моделей молекул.

Инкремент показателя преломления определяли на интерференционном рефрактометре ИТР-2 при 293 К, $dn/dc = (92 \pm 2) \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{кг}$ при длине волны $\lambda = 54,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

Измерения рассеяния света проводили на приборе ФПС-3М в вертикально поляризованном свете в интервале углов $\theta = 35^\circ - 135^\circ$ при 293 К и длине волны $\lambda = 54,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. В качестве эталона использовали тщательно обеспыленный бензол с элеевской постоянной [2] $R_v \text{ } 90^\circ = 22,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$.

С целью уменьшения количества полимера, необходимого для измерений светорассеяния, использовали методику, описанную в работе [3]. Оптическая кювета цилиндрической формы (внутренний диаметр кюветы 0,02 м) была изготовлена из молибденового стекла. Для устранения световых бликов на границе воздух — стекло кювету погружали в иммерсионную жидкость, в качестве которой использовали четыреххлористый углерод ($n=1,46$). Обеспыление растворов НЦ в этилацетате проводили следующим образом: исходный раствор фильтровали осущененным сжатым воздухом через фильтр № 4 при давлении $\sim 30 \text{ кН/м}^2$ непосредственно в измерительную кювету, затем центрифугировали при 20–25 000 g в течение 1 ч в кювете [3], плавающей в жидкой смеси тетрабромэтана с амиловым спиртом.

Последующие концентрации готовили разбавлением раствора обеспыленным этилацетатом прямо в измерительной кювете.

Величины средневесовой молекулярной массы M_w , z -среднего радиуса инерции молекулы $\langle R_z^2 \rangle^{1/2}$ и второго вирיאльного коэффициента A_2 для всех фракций определяли по обычной методике двойной экстраполяцией данных светорассеяния [2] согласно уравнению

$$\frac{cH}{R_v(\theta, c)} = \frac{1}{M_w} \left\{ 1 + \frac{16\pi^2 \langle R_z^2 \rangle}{3(\lambda/n_0)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\} + 2A_2 c + \dots \quad (1)$$

Здесь

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2, \quad (2)$$

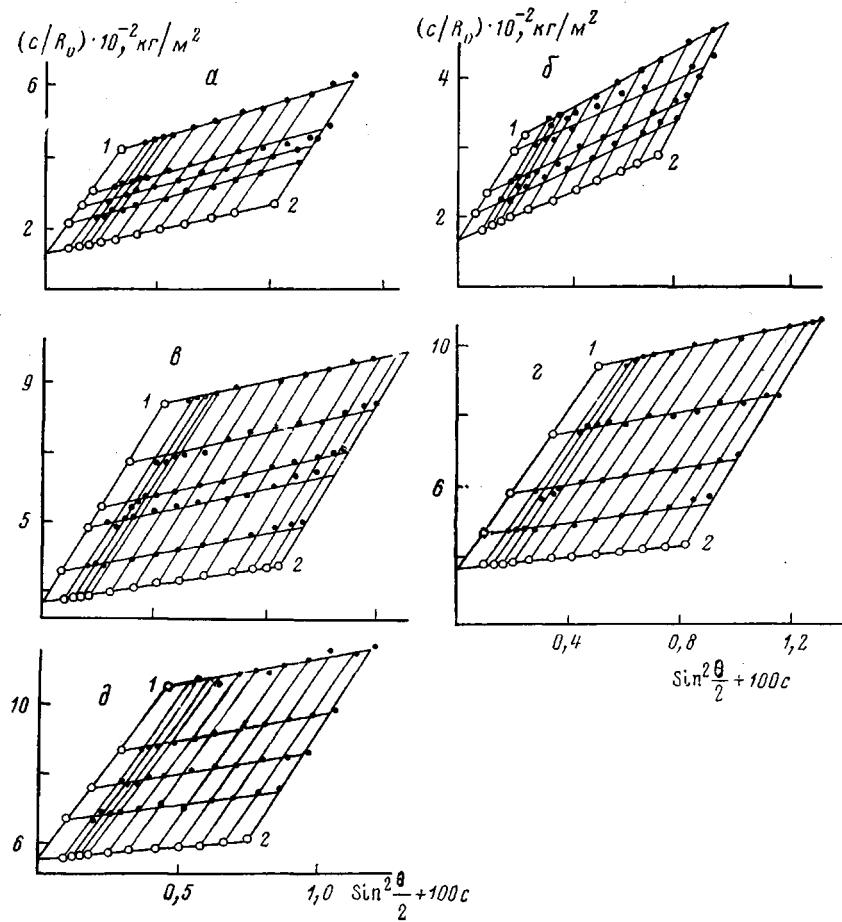


Рис. 1. Графики экстраполяции данных светорассеяния для фракции 1 (а), 3 (б), 5 (в), 7 (г), 9 (д). Кружками обозначена экстраполяция к $\theta=0$ (1) и к $c=0$ (2)

где n_0 – показатель преломления этилацетата ($n_0=1,372$), N_A – число Авогадро, λ – длина волны в вакууме ($\lambda=54,6 \cdot 10^{-8}$ м).

При вычислении \bar{M}_w поправку на деполяризацию Δ_v не вводили, так как даже для наиболее низкомолекулярных фракций величина Δ_v составляла не более 1%. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены графики двойной экстраполяции для 1, 3, 5, 7, 9 фракций. Значения \bar{M}_w , $\langle R_z^2 \rangle^{1/2}$ и A_2 , полученные по отрезкам, отсекаемым на оси ординат и по наклонам кривых при $c=0$ и при $\theta=0$ соответственно, приведены в таблице.

Радиус инерции $\langle R^2 \rangle$ является молекулярной характеристикой, наиболее непосредственно связанной с равновесной жесткостью молекулярной цепи. Так, для цепи с контурной длиной L в конформации гауссова клубка радиус инерции равен

$$\langle R^2 \rangle = \frac{LA}{6}, \quad (3)$$

где A – длина сегмента Куна, характеризующая жесткость цепи.

Свойства молекул НЦ могут отклоняться от гауссовых свойств за счет повышения жесткости цепи. Для описания их конформаций следует использовать модель червеобразной (перsistентной) цепи, для которой вместо выражения (3) справедливо соотношение [4]

$$\frac{\langle R^2 \rangle}{M} = \frac{\lambda_0 A}{6M_0} \left\{ 1 - \frac{3}{x} + \frac{6}{x^2} \left[1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right] \right\}, \quad (4)$$

Значения \bar{M}_w , $\langle R_z^2 \rangle^{1/2}$ и A_2 для фракций НЦ в этилацетате

Фракция, №	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$, кг/моль	$\langle R_z^2 \rangle^{1/2} \cdot 10^{10}$, м	$A_2 \cdot 10^4$, м ² ·моль/кг ²	$(\langle R_z^2 \rangle / \bar{M}_w) \cdot 10^{17}$, м ² ·моль/кг
1	5,95	674	7,3	0,76
2	5,40	626	8,8	0,72
3	4,33	561	4,4	0,73
4	2,86	458	7,4	0,73
5	2,74	391	9,1	0,56
6	2,30	411	6,7	0,73
7	1,98	268	7,8	0,36
8	1,74	250	8,0	0,36
9	1,31	214	7,9	0,35

где λ_0 — проекция мономерного звена на направление молекулярной цепи (для НЦ $\lambda_0 = 5,15 \cdot 10^{-10}$ м), M_0 — молекулярная масса мономерного звена, для исследуемых фракций в среднем равная 0,282 кг/моль при содержании азота N=13,24% [1].

Параметр $x = 2L/A = 2M\lambda_0/M_0A$ характеризует относительную длину цепи. В области больших ММ ($x \rightarrow \infty$, гауссова область) соотношение (4) переходит в соотношение (3) и $\langle R^2 \rangle / M$, достигая предельного значения $\lambda_0 A / 6M_0$, и не зависит от M . Напротив, в области малых x , согласно выражению (4), $\langle R^2 \rangle / M$ пропорционально M .

Формула (4) справедлива во всей области ММ, если отсутствуют объемные эффекты. Для молекул НЦ [5], как и для всех жесткоцепных полимеров [6], коэффициент осмотического набухания α близок к единице даже для наиболее высокомолекулярных фракций в термодинамически хорошем растворителе. Поэтому измеренные размеры $\langle R_z^2 \rangle^{1/2}$ в этилацетате приближаются к невозмущенным, и использование формулы (4) допустимо.

В левую часть выражения (4) входят одинаково усредненные величины $\langle R^2 \rangle$ и M , в то время как в нашем случае экспериментально определенные $\langle R_z^2 \rangle$ и \bar{M}_w имеют разное усреднение. Поэтому величина $\{\langle R_z^2 \rangle / \bar{M}_w\}_{\bar{M}_w \rightarrow \infty}$, строго говоря, дает верхнюю оценку величины сегмента A . Однако по данным работы [1], связанные с этим неточность результатов невелика, поскольку полидисперсность исследуемых фракций незначительна ($\bar{M}_z / \bar{M}_w \sim 1,2$).

На рис. 2 точками представлены экспериментальные значения $\langle R_z^2 \rangle / \bar{M}_w$ по данным таблицы в зависимости от \bar{M}_w . Кривыми изображены теоретические зависимости, построенные согласно уравнению (4) для различной жесткости цепи. Общий характер экспериментальной зависимости $\langle R_z^2 \rangle / \bar{M}_w$ от \bar{M}_w соответствует теоретической, предсказывающей возрастание величины $\langle R_z^2 \rangle / \bar{M}_w$ для жесткоцепного полимера с ростом ММ. Однако погрешность экспериментальных данных слишком велика для использования их в области малых ММ (для наиболее низкомолекулярных фракций погрешность определения $\langle R_z^2 \rangle / \bar{M}_w$ достигает 100%). В области больших ММ величина $\langle R_z^2 \rangle / \bar{M}_w$ в пределах погрешности постоянна и, следовательно, в этой области конформация молекулярной цепи НЦ может быть описана гауссовым клубком.

Из рис. 2 видно, что при больших \bar{M}_w экспериментальные точки наилучшим образом соответствуют кривой 2, что дает значение $\lim_{\bar{M}_w \rightarrow \infty} \{\langle R_z^2 \rangle / \bar{M}_w\} = 0,76 \cdot 10^{17}$ м²·моль/кг и величину сегмента $A = 2,5 \cdot 10^{-8}$ м. Эта величина согласуется с жесткостью, определенной гидродинамическими и динамооптическими методами [1], а также соответствует данным работы [5].

Как известно, источником гибкости цепи целлюлозы и ее эфиров является внутреннее вращение вокруг двух связей С—О кислородного мостика, соединяющего два соседних глюкозидных цикла. Можно показать, что при вполне незаторможенном вращении длина сегмента Куна полиглюкозидной цепи должна составлять $A = 12 \cdot 10^{-10}$ м [7, 8]. Найденная экспериментально величина $A = 2,5 \cdot 10^{-8}$ м для НЦ соответствует степени заторможенности $\sigma = (A/A_0)^{1/2} = 4,6 \pm 0,7$. Эта величина значительно больше ве-

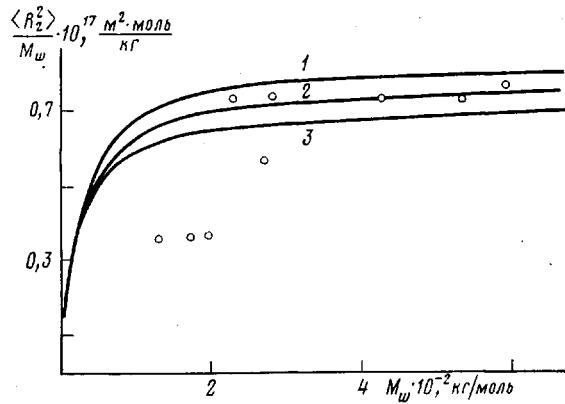


Рис. 2. Зависимость $\langle R_z^2 \rangle / \bar{M}_w$ от \bar{M}_w : $A \cdot 10^8 = 2,7$ (1);
2,5 (2); 2,3 м (3)

личин σ как для гибкоцепных [2], так и для жесткоцепных ароматических [9, 10] полимеров и близка к значениям σ , найденным ранее для других исследованных эфиров целлюлозы [7, 8].

ЛИТЕРАТУРА

- Погодина Н. В., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Диценко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Молекулярные характеристики высокозамещенного нитрата целлюлозы по данным поступательной диффузии и двойного лучепреломления в потоке.— Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11.
- Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 76.
- Витовская М. Г., Бушин С. В., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. Светорассеяние растворов поли-*n*-бензамида в серной кислоте.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 588.
- Benoit H., Doty P. Light Scattering from Non-gaussian Chains.— J. Phys. Chem., 1953, v. 57, № 9, p. 958.
- Schulz G. V., Penzel E. Expansion Koeffizient (α) und A_2 der Lösungen von Cellulosetrinitraten in Aceton.— Makromolek. Chem., 1968, B, 112, S. 260.
- Yamakawa H., Stockmayer W. H. Statistical Mechanics of Wormlike Chains. II. Excluded Volume Effects.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, № 8, p. 2843.
- Цветков В. Н. Полужесткие цепные молекулы.— Успехи химии, 1969, т. 38, вып. 9, с. 1674.
- Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Уринов Э., Хрипунов А. К., Кученко Л. И., Цветков В. Н. Гидродинамические свойства и равновесная жесткость молекул некоторых эфиров целлюлозы в растворах.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1547.
- Цветков В. Н. Структура мономерного звена и гибкость молекул жесткоцепных полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2171.
- Цветков В. Н. Структура и свойства жесткоцепных полимерных молекул в растворе.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2606.

Научно-исследовательский институт физики
при Ленинградском государственном
университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
11.VII.1980