

Как видно, расчетное выражение $\gamma(\lambda)$ (12) совпадает с его эмпирической зависимостью (2) при $\nu\nu=\gamma_0$.

Молекулярным механизмом деформативного $o \rightarrow d$ перехода, по-видимому, является конформационный *гош-транс*-переход сегментов или их последовательностей в полимерной цепи [7]. Тогда соотношение (3) обусловлено различием эффективных сечений «свернутых» и «распрямленных» конформаций цепи. Вместе с этим, рассматривая деформацию реальной полимерной структуры, необходимо учитывать, что напряжение на цепях при их *гош-транс*-переходе возрастает лишь в среднем по образцу, тогда как локальные напряжения могут и уменьшаться из-за перераспределения нагрузок между цепями в аморфной части фибриллы.

Согласно уравнению (12), коэффициент пропорциональности $\gamma_0(3)$ оказался равным произведению активационного объема разрушения v на вытяжку λ одного элемента. Экспериментально найдено, что величина γ_0 не зависит от условий вытягивания и практически одинакова для большинства изученных полимеров [1]. Это дает основание полагать, что произведение λv не зависит от условий вытягивания и одинаково для самых различных полимеров, отражая чисто геометрические соотношения при деформационном перестроении цепи, несмотря на известное различие в абсолютных длинах сегментов цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Фролова И. Л. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 5, с. 333.
2. Журков С. Н. Вестник АН СССР, 1968, № 3, с. 46.
3. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Демичева В. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1286.
4. Smith P., Zemstra P. J. Polymer, 1980, v. 21, p. 1341.
5. Савицкий А. В., Петров В. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 4, с. 268.
6. Велиев С. И., Корсуков В. Е., Шалаева Л. Ф., Веттергренъ В. И., Новак И. И. Механика полимеров, 1971, № 3, с. 387.
7. Корсуков В. Е., Новак И. И., Пахомов П. М. В кн.: Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1979, с. 193.

Физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе
АН СССР

Поступила в редакцию
21.1.1981

УДК 541(64+18):547.458.82

СЕДИМЕНТАЦИЯ И ВЯЗКОСТЬ ВЫСОКОЗАМЕЩЕННОГО НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Павлов Г. М., Козлов А. Н., Марченко Г. Н.,
Цветков В. П.

В недавно опубликованной работе [1] методами двойного лучепреломления в потоке, поступательной диффузии и вискозиметрии были изучены фракции высокозамещенной нитроцеллюлозы (НЦ). В данной работе изучали скорость седиментацию и вязкость тех же фракций образца НЦ (средняя степень замещения $y=2,7$) в этилацетате (плотность $\rho_0=897,9$ кг/м³, вязкость $\eta_0=0,419 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², показатель преломления $n_s=1,3712$ при 21°).

Седиментационные измерения проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3170 (Будапешт), снабженной поляризационно-интерферометрической приставкой [2]. Двение шпотов интерферометра $a=0,34$ мм при инкременте показателя преломления системы $dn/dc=0,10 \cdot 10^{-3}$ м³/кг позволяло надежно определить S до

концентраций $c \approx 0,2$ кг/м³. S рассчитывали из построения $\Delta \ln x$ от t (рис. 1), где x — координата симметричного максимума седиментограммы. Скорость вращения ротора $n = 40 \cdot 10^3$ об/мин; температуру опыта поддерживали постоянной с точностью $0,1^\circ$. Вариации температуры $\sim 21^\circ$ от опыта к опыту были $\sim 2^\circ$. Удельный парциальный объем \bar{v} образца был определен пикнометрически; $\bar{v} = 0,59 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, что согласуется с лит. данными [3, 4] для НЦ близкой степени замещения.

Характеристические вязкости $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Оствальда со средним градиентом скорости потока $g \leq 500$ с⁻¹. Для изучаемых фракций это практически соответствует условию $g \approx 0$. Измерена температурная зависимость $[\eta]$ для

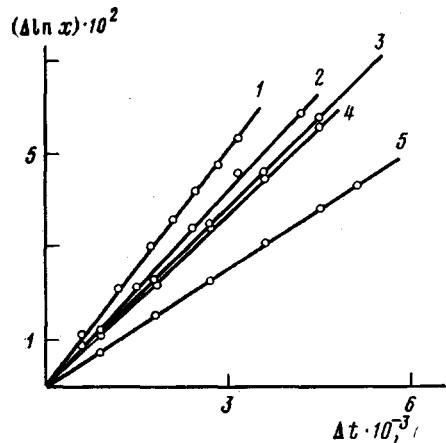


Рис. 1

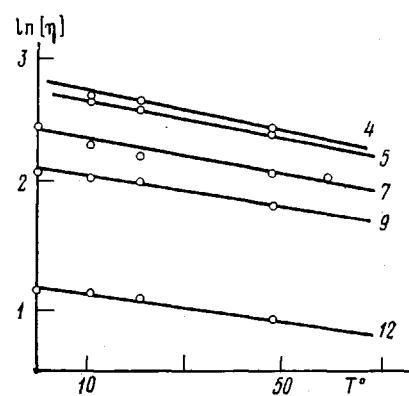


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\Delta \ln x$ от Δt фракции 3 для $c \cdot 10^{-3}$: 0,31 (1); 0,60 (2); 0,90 (3); 1,16 (4); 1,80 кг/м³ (5)

Рис. 2. Температурная зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ (номера прямых соответствуют номерам фракций таблицы)

Рис. 3. Концентрационная зависимость $1/S$. Каждая последующая прямая на рисунке смешена вверх на $0,02 \cdot 10^{-13}$ с⁻¹ по отношению к предыдущей (цифры у прямых в скобках соответствуют номерам фракций в таблице)

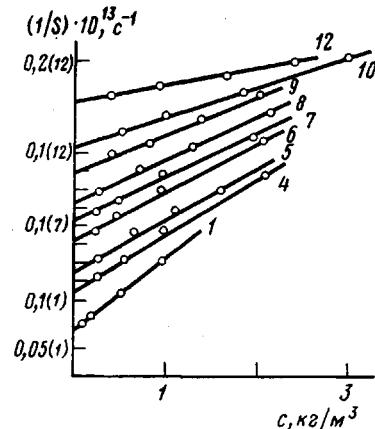


Рис. 3

ряда фракций (рис. 2). Уменьшение $[\eta]$ с повышением температуры является характерным свойством эфиров целлюлозы, иллюстрируя принадлежность их к классу жесткоцепных полимеров. Средняя величина $d \ln [\eta]/dT = -(6,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$.

Были использованы значения коэффициентов диффузии D фракций, измеренные в работе [1] при 26° . Эти значения D , так же как и коэффициенты S , приводились к температуре 21° . При этом влиянием температуры на размеры макромолекулярной цепи можно пренебречь, поскольку учет такого влияния, несмотря на значительный температурный коэффициент $[\eta]$, лежит в пределах погрешности эксперимента.

Исследовали концентрационную зависимость S и с использованием линейного приближения $S^{-1} = S_0^{-1}(1 + K_S c)$ определяли величины S_0 и K_S (рис. 3). Безразмерный параметр $\gamma = K_S/[\eta]$ слабо меняется от фракции к фракции, его среднее значение $\gamma_{cp} = 0,56 \pm 0,06$, что меньше 1,66 — величины, обычной для гибкоцепных макромолекул [5], и характерно для жесткоцепных полимеров [6].

По величинам S_0 , D_0 и \bar{v} рассчитывали M_{SD} по формуле Сведберга. На основе весовых долей фракций и M_{SD} было построено ММР образца НЦ (рис. 4). Распределение характеризуется следующими средними величинами: $M_n = 256 \cdot 10^3$, $M_w = 427 \cdot 10^3$, $M_z = 582 \cdot 10^3$, т. е. $M_z/M_w = 1,363$;

$M_w/M_n=1,668$. Отметим, что $M_w-M_n \approx M_z-M_w$, что характерно для распределения Шульца [7]. По общему характеру кривой ММР и по величинам M_z/M_w , M_w/M_n наши данные близки к результатам, полученным в работе [1]. В то же время значения M_{SD} фракций исследованного образца, как правило, несколько меньше величин M_n , используемых в работе [1], что может быть связано с различием в характере усреднения величин M_{SD} и M_n .

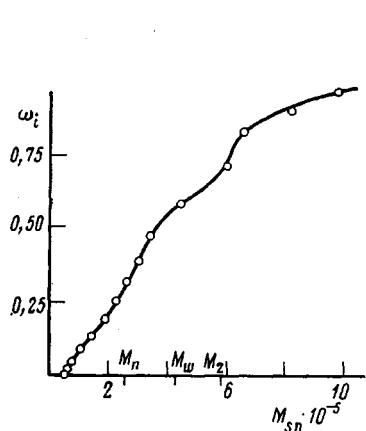


Рис. 4. Интегральное ММР образца НЦ

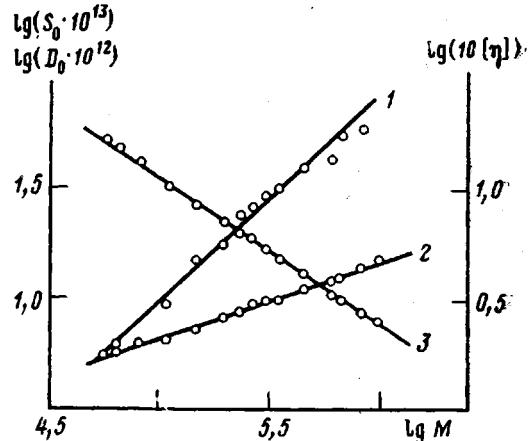


Рис. 5. Зависимость $\lg[\eta]$ (1), $\lg S_0$ (2), $\lg D_0$ (3) от $\lg M_{SD}$ фракций НЦ в этилацетате

На рис. 5 представлены зависимости $[\eta]$, S_0 и D_0 от M_{SD} , которым соответствуют следующие соотношения: $[\eta]=5,07 \cdot 10^{-6} M^{0,85}$; $D_0=6,17 \cdot 10^{-8} M^{-0,65}$; $S_0=1,40 \cdot 10^{-14} M^{0,34}$. Рассчитанные из экспериментальных величин S_0 , D_0 , $[\eta]$ и \bar{v} значения гидродинамического инварианта приведены в таблице, его среднее значение $A_0=(15,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$ Дж/град. Теоретическое значение $A_0=17,81 \cdot 10^{-17}$ Дж/град.

Объемные эффекты в макромолекулах эфиров целлюлозы малы [8, 9], поэтому конформационные характеристики макромолекул НЦ можно по-

Гидродинамические характеристики высокозамещенного НЦ в этилацетате

Фракция, №	γ	$[\eta]$, $\text{м}^3/\text{кг}$	$D_0 \cdot 10^{11}$, $\text{м}^2/\text{с}$	$S_0 \cdot 10^{13}$, с	$M_{SD} \cdot 10^{-5}$	K_S , $\text{м}^3/\text{кг}$	$A_0 \cdot 10^{17}$, Дж/град
1	2,64	—	0,80	15,1	983	1,22	—
2	2,75	1,87	0,88	13,9	822	1,25	14,5
3	2,71	1,74	0,98	12,4	658	0,87	14,6
4	2,71	1,35	1,02	11,8	600	0,87	13,6
5	2,81	1,25	1,30	11,1	444	0,69	15,2
6	2,80	1,00	1,49	9,8	342	0,61	14,9
7	2,73	0,93	1,68	9,7	300	0,50	15,6
8	2,78	0,83	1,90	9,5	260	0,47	16,3
9	2,85	0,75	1,98	8,7	228	0,40	15,7
10	2,93	0,55	2,23	8,2	191	0,32	15,0
11	2,55	0,47	2,61	7,2	143	0,22	15,1
12	2,60	0,29	3,16	6,4	106	0,12	14,1
13	2,36	—	4,09	6,2	79	—	—
14	2,52	0,19	4,74	5,8	63	0,10	15,6
15	—	—	5,21	5,6	56	—	—
Не фракционирован	2,65	1,00	1,58	10,2	335	0,54	15,6

* Данные работы [1].

лучить, применяя теории гидродинамических свойств [10, 11] в отсутствие объемных эффектов. Данные по поступательному трению представлены на рис. 6 в виде обычной зависимости

$$S_0/M_0 = D_0 z (1 - \bar{v} \rho_0) / RT = \\ = (P \eta_0 N_A)^{-1} (\lambda A)^{-1/2} z^{1/2} + (3 \pi N_A \eta_0 \lambda)^{-1} (\ln A/d - c'),$$

где $P=5,11$; M_0 — ММ мономерного звена; z — степень полимеризации; A — длина статистического сегмента Куна; λ — длина проекции мономерного звена на направление молекулярной цепи; d — диаметр моделирующей цепи; c' — безразмерная постоянная. Наклон прямой (рис. 6) позволяет определить $A=48,5$ нм при известном значении $\lambda=0,515$ нм, а от-

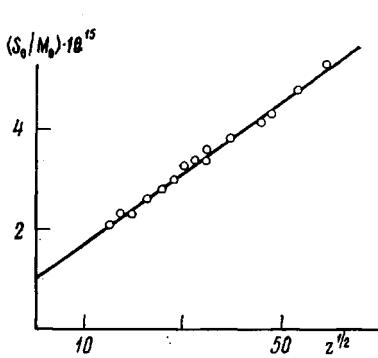


Рис. 6. Зависимость S_0/M_0 от $z^{1/2}$

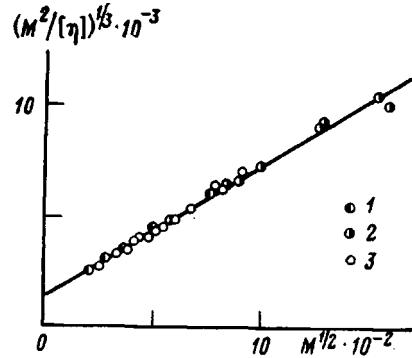


Рис. 7. Зависимость $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $M^{1/2}$ фракций НЦ в этилацетате по данным работ [8] (1), [14] (2) и данной работы (3)

секаемый отрезок — гидродинамический поперечник цепи d , моделирующей макромолекулу. В теории, предложенной в работе [10], $c'=1,431$ и $d=0,85$ нм, в работе [11] $c'=1,056$ и $d=1,2$ нм.

Различие в значениях A_f , полученных в данной работе и в работе [1], связано с различием в величинах M_{SD} и M_n , используемых при построении зависимости на рис. 6.

Вискозиметрические данные можно интерпретировать в рамках теории [12], используя процедуру, предложенную в работе [13], где показано, что в широком интервале ММ зависимость $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $M^{1/2}$ линейна, а наклон соответствующей прямой

$$\partial (M^2/[\eta])^{1/2} / \partial (M^{1/2}) \simeq \Phi_0^{-1/2} (M_L/A)^{1/2},$$

где $M_L=M_0/\lambda$, а $\Phi_0=\lim_{M \rightarrow \infty} \Phi$. На рис. 7 приведено соответствующее построение, на котором представлены также данные работ [8, 14], в которых были исследованы НЦ близких степеней замещения в этилацетате. Наклон прямой (рис. 7) приводит к величине $A_n=35,0$ нм, при $\Phi_0=-2,86 \cdot 10^{20}$.

Следствием заметного различия A_f и A_n является невозможность применения процедуры одновременной обработки вискозиметрических данных и данных по поступательному трению, предложенной в работе [12]. Различие A_f и A_n наблюдалось для многих полимеров как гибко-, так и жесткоцепных, и обычно его относят за счет большей неопределенности параметра Φ по сравнению с параметром P .

Сравнение результатов данной работы с результатами работ [8, 14] приводит для НЦ со средним содержанием азота ($N=13,4\%$) к величине равновесной жесткости $A=(40 \pm 5)$ нм. Как известно [9], длина сегмента полиглюкозидной цепи в предположении полной свободы вращения во-

круг связей ОС, равна 1,2 нм, что приводит к величине параметра заторможенности внутреннего вращения для НЦ ($N=13,4\%$) $\sigma=(A/A_{cb})^{1/2}=5,9 \pm 0,5$.

Сравнение величин A и σ НЦ ($N=13,4\%$) с величинами $A=16,0$ нм и $\sigma=3,65$ для НЦ ($N=10,7\%$), полученными в работе [15], свидетельствует о значительном увеличении равновесной жесткости и заторможенности внутреннего вращения при увеличении степени нитрации целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2454.
2. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1962, т. 14, № 10, с. 1575.
3. Andersson G. R. Arkiv Kemi, 1963, v. 20, № 39, p. 513.
4. Lechner M. D., Schulz G. V. Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 8, p. 723.
5. Wales M., van Holde K. J. Polymer Sci., 1954, v. 14, № 73, p. 81.
6. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 859.
7. Фракционирование полимеров. / Под ред. Кантова М. М.: Мир, 1971, с. 338.
8. Hunt M. L., Newman S., Scheraga H. A., Flory P. J. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, № 9, p. 1278.
9. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, вып. 9, с. 1677.
10. Hearst J., Stockmayer W. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
11. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
12. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
13. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.
14. Hugue M. M., Goring D. A. I., Mason S. G. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, № 6, p. 952.
15. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Евлампиева Н. П., Мельников А. Б., Бушин С. В., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1252.

Институт физики
Ленинградского государственного
университета им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
4.I.1981

УДК 541.64:546(32+56)

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИКАПРОАМИДА С ПОЛИДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ — Cu^{2+}

Шалаби С. Э.¹, Афанаасьева И. С., Габриелян Г. А.,
Дружинина Т. В., Роговин З. А.

Известно, что закономерности реакции полимеризации виниловых мономеров в значительной степени определяются строением мономера и, в частности, природой входящих в его состав функциональных групп, способных участвовать в радикальных реакциях. К таким мономерам относится диметиламиноэтилметакрилат (ДЭМА). Полимеризация этого мономера по радикальному механизму характеризуется рядом особенностей, обусловленных наличием в его молекуле аминоалкильной группы [1]. В последнее время этот мономер все чаще используют для получения привитых сополимеров природных и синтетических полимеров, обладающих специфическими свойствами [2], поэтому представляет существенный интерес исследовать специфику поведения ДЭМА в реакции привитой полимеризации с поликапроамидом (ПКА).

¹ Национальный научный центр АРЕ (Докки, Каир, текстильный отдел).