

кинетическими параметрами распада ПБ в отсутствие ДМА при тех же условиях [3] ( $k=4,1 \cdot 10^{-7}$  с<sup>-1</sup> и  $\tau_{0,5}=1,7 \cdot 10^6$  с), можно заключить, что продукты взаимодействия ПБ с ДМА являются активаторами разложения ПБ. Однако активность вторичных аминных компонентов ниже, чем исходного ДМА.

ДМА очищали перегонкой в вакууме в атмосфере азота, ПБ – перекристаллизацией из смеси хлороформа и этанола. Кинетику полимеризации стирола изучали дилатометрическим методом. В свежеперегнанном в инертной атмосфере стироле готовили растворы ПБ и ДМА. Сразу же заполняли дилатометры, взвешивали их и помещали в терmostат для полимеризации, в котором поддерживали температуру с точностью до  $\pm 0,1$  К. Скорость полимеризации (в моль/м<sup>3</sup>·с) рассчитывали для начальной стадии процесса по тангенсу угла наклона кривых глубина полимеризации – время.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972, с. 240.
2. Налбандян Д. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975. 146 с.
3. Волошановский И. С., Анисимов Ю. Н., Иванчев С. С. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, № 2, с. 354.

Одесский государственный  
университет им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию  
26.V.1981

УДК 541.64:532.77:547.458

## МИКРОНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Кривобоков В. В., Каллистов О. В., Лаврентьев В. К.,  
Струнников А. Ю., Куценко Л. И., Сидорович А. В.,  
Френкель С. Я.

В настоящее время изучению структурных изменений в концентрированных растворах полимеров, обладающих повышенной жесткостью цепи и способных переходить в мезофазное состояние, уделяется значительное внимание [1, 2]. С этой точки зрения большой интерес представляют целлюлоза и ее производные [3].

Цель данной работы – исследование особенностей образования жидкокристаллического состояния в системе цианэтилцеллюлоза – ацетон различными методами, в том числе рассеянием видимого поляризованного света.

Рентгенограммы получали на установке ДРОН-2 с фотоэлектрической регистрацией. Использовали  $\text{Cu } K\alpha$ -излучение ( $\lambda=1,54$  Å), фильтрованное Ni. Съемку проводили «на просвет».

Интенсивность рассеянного поляризованного света измеряли на приборе ФПС-3М при  $\lambda=5460$  Å в области углов  $30^\circ$ – $150^\circ$ .

Микрофотографии анизотропных областей были выполнены в скрещенных поляризаторах с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

Цианэтилцеллюлозу получали воздействием акрилонитрила на микрокристаллическую целлюлозу (степень полимеризации 170) в присутствии щелочного катализатора [4] (степень замещения циантилового эфира 2,95). Характеристическая вязкость, определенная при  $25^\circ$  в смеси метиленхлорид:метанол = 9 : 1 (по объему),  $[\eta]=1,30$ , а в ацетоне 1,40 дL/g.

Как показано в работе [5], деполяризация рассеянного света может использоваться для изучения образования микроанизотропной структуры в растворах полимеров. В данной работе для качественной характеристики системы применен подобный метод. Результаты измерений коэффициента деполяризации  $\Delta_V=R_{H_V}/R_{V_V}$  в случае освещения образца вертикально по-

поляризованным светом при  $20^\circ$  и различных концентрациях цианэтилцеллюлозы в ацетоне приведены на рис. 1. Видно, что начиная с концентрации 11% резко возрастает деполяризация рассеянного света. Это свидетельствует о возникновении микроанизотропных областей в растворе.

Для исследования этого процесса измеряли угловую зависимость интенсивности рассеяния поляризованного света  $H_V$  с использованием теории Штейна [6].

Согласно работе [6], функция корреляции ориентации изменяется от 1 до 0 для случайно ориентированных элементарных анизотропных объемов,

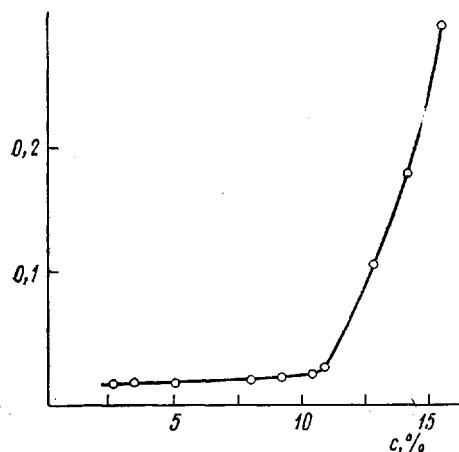


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициента деполяризации  $\Delta_v$  от концентрации растворов цианэтилцеллюлозы в ацетоне

Рис. 2. Зависимость радиуса корреляции ориентации  $a_{H_V}$  раствора цианэтилцеллюлозы в ацетоне при концентрации 16% от температуры

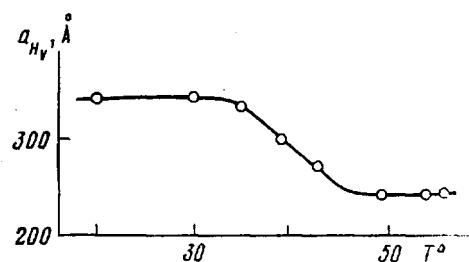


Рис. 2

в то время как расстояние между ними меняется от 0 до  $\infty$ . Количественной характеристикой функции корреляции ориентации является радиус корреляции ориентации  $a_{H_V}$ , который нами рассчитывался с использованием однокомпонентной экспоненциальной функции корреляции ориентации и в пренебрежении вторичным рассеянием. В этом случае радиус корреляции ориентации  $a_{H_V}$  определяется как расстояние, на котором функция меняется в  $e$  раз.

Рассчитанные из экспериментальных данных в области широких углов рассеяния значения  $a_{H_V}$  при  $c=16\%$  в зависимости от температуры представлены на рис. 2. При увеличении температуры  $a_{H_V}$  уменьшается в диапазоне  $35-45^\circ$ , при дальнейшем прогревании значение  $a_{H_V}$  остается постоянным. При  $20^\circ$  наблюдается диффузное малоугловое рассеяние поляризованного света в области углов до  $15^\circ$ , указывающее на присутствие в этой системе крупных анизотропных областей. Интенсивность малоуглового рассеяния резко уменьшается при увеличении температуры.

На микрографиях (рис. 3), полученных с помощью поляризационного микроскопа в скрещенных и параллельных поляроидах, видны анизотропные области, которые исчезают при прогревании выше  $40^\circ$ ; раствор переходит в изотропное состояние.

Результаты рентгеновских измерений, представленные на рис. 4, показали, что исходный образец в блоке имеет аморфное строение. На его дифрактограмме (кривая 1) имеются два широких аморфных гало в области  $2\theta=10$  и  $21^\circ$ , как и отмечено в работе [7] (для цианэтилцеллюлозы с высокой степенью замещения). В растворе цианэтилцеллюлозы в ацетоне при  $c=16\%$  при  $20^\circ$  наблюдается широкое аморфное гало в области  $2\theta=21^\circ$  и узкий рефлекс  $2\theta=14^\circ$  (кривая 2), который исчезает при прогревании выше  $35^\circ$  (кривая 3).

Можно предположить, что в нашем случае рефлекс  $2\theta=14^\circ$  появляется при образовании гексагональной упаковки в лиотропной жидкокристаллической системе.

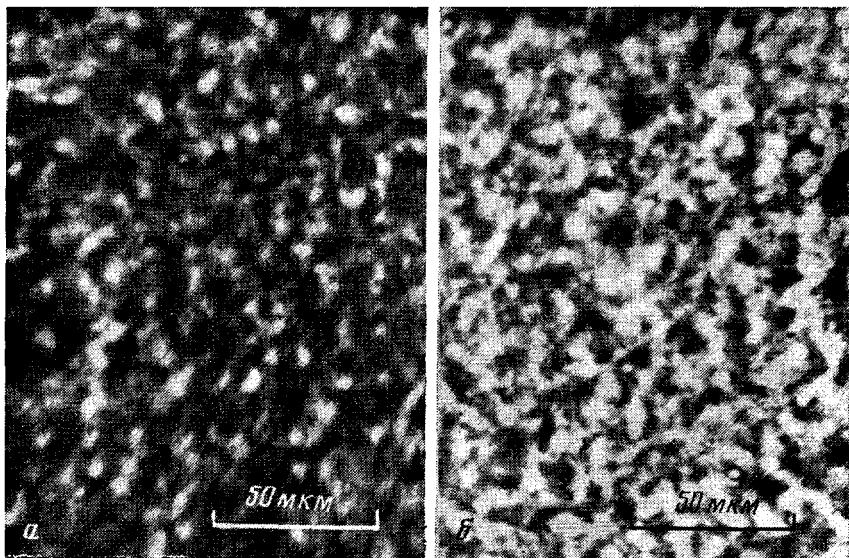


Рис. 3. Микрофотографии раствора цианэтилцеллюлозы в ацетоне, выполненные в скрепленных (а) и в параллельных поляроидах (б)

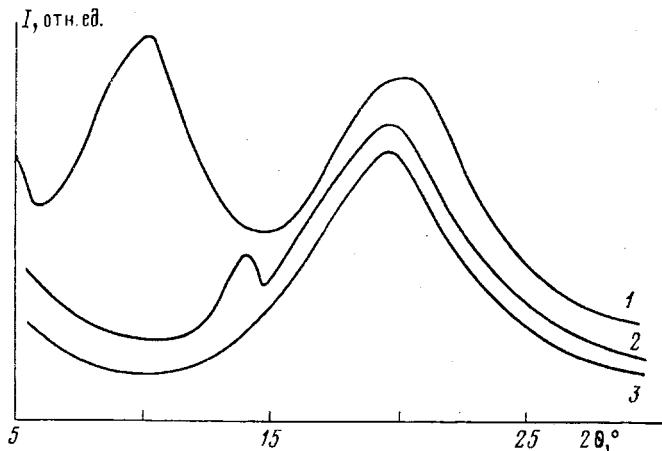


Рис. 4. Кривые рентгеновского рассеяния цианэтилцеллюлозы в блоке (1), раствора цианэтилцеллюлозы в ацетоне при  $20^\circ$  (2) и при температуре выше  $35^\circ$  (3)

Результаты исследования рассеяния поляризованного света, указывающие на образование микроанизотропных областей в растворе, нельзя объяснить наличием поликристаллической твердой фазы, ибо в этом случае на рентгенограмме должен присутствовать рефлекс в области  $2\theta=10^\circ$ , что имеет место в исходной цианэтилцеллюлозе в блоке.

Из приведенных данных видно, что система цианэтилцеллюлоза — ацетон при сравнительно малых концентрациях (11%) уже начинает переходить в жидкокристаллическое состояние, а при  $c=16\%$  содержит характерные для мезофазного состояния анизотропные структуры, видимые в поляризационном микроскопе.

Таким образом, рассеяние поляризованного света позволяет наблюдать самые ранние стадии зарождения и развития микроанизотропных областей, переходящих в дальнейшем в жидкокристаллическое состояние.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2163.
2. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980.
3. Козлов П. В., Жбанков Р. Г. В кн.: I Всес. конф. по химии и физике целлюлозы. Рига: Зиннатне, 1975, т. 2, с. 17.
4. Кузенок Л. И., Славецкая П. А., Кленкова Н. И. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, № 2, с. 475.
5. Волкова Л. А., Григорьев А. И., Андреева Н. А., Подольский А. Ф., Орлова Н. Г., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1393.
6. Stein R. S., Wilson P. R. J. Appl. Phys., 1962, v. 33, № 6, p. 1914.
7. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974, т. 2, с. 140.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26.V.1981

УДК 541.64:539.199:535.32

### НАБЛЮДЕНИЕ ПЕРЕХОДА КЛУБОК — ГЛОБУЛА В СИСТЕМЕ ПОЛИАКРИЛАМИД — ВОДА — АЦЕТОН МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА

*Барановская И. А., Кленин С. И., Молотков В. А.*

Конформация полимерной цепи в растворе является предметом изучения уже несколько десятилетий. Хорошо известно, что в термодинамических хороших растворителях полимерная молекула представляет собой набухший клубок, причем полимерное вещество составляет 2—0,2% от общего объема клубка. При понижении температуры ниже  $\theta$ -точки или при ухудшении термодинамического качества растворителя путем добавления осадителя макромолекула переходит в коллапсованное состояние (скимается в глобулу). Теоретически было показано [1—4], что переход клубок — глобула происходит кооперативно по типу фазового перехода (например, работа [4]). Однако наблюдать это явление экспериментально до недавнего времени не удавалось, поскольку одновременно с переходом клубок — глобула (внутrimолекулярный коллапс) начинается межмолекулярная агрегация, не позволяющая вести наблюдение за поведением индивидуальных макромолекул в растворе. Тем не менее в самое последнее время благодаря развитию техники экспериментов по рассеянию света стало возможным изучение растворов в области концентраций  $\sim 10$  мкг/мл ( $1 \cdot 10^{-8}$  кг/м<sup>3</sup>). При столь малых концентрациях полимера расстояния между макромолекулами становятся много больше их средних размеров, что позволяет в ряде случаев избежать межмолекулярной агрегации. Танака с сотрудниками экспериментально наблюдали переход клубок — глобула в системе поликарбамид (ПАА) — вода — ацетон [5] и в системе ПС — циклогексан [6], применяя технику фотонной спектроскопии. В этих работах определяли гидродинамический радиус макромолекулы  $R_d$  и наблюдали его уменьшение в 2,5—2,7 раза. Однако при определении гидродинамического радиуса макромолекулы (по измеренному коэффициенту диффузии) вводится ряд допущений о характере ее движения. В связи с этим значительный интерес представляет непосредственное определение радиуса инерции макромолекулы  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  по угловой зависимости интенсивности рассеянного света. В работе [5] отмечали отличие гидродинамического радиуса  $R_d$  от радиуса инерции  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  практически вдвое.