

УДК 541.64:535.5:547.458.2

**ХАРАКТЕРИСТИКА УКСУСНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,
СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦЫ МИКРОГЕЛЯ, МЕТОДОМ
СВЕТОРАССЕЯНИЯ**

Мусаев Х. Н., Акбаров Х. И., Никонович Г. В.,

Ташмухамедов С. А.

Методами Ланге и Гинье определены весовая доля микрогеля и молекулярные параметры микрогеля и молекулярно-дисперсного полимера в растворах ацетатов целлюлозы. Микрогелевые частицы в различных по термодинамическому качеству растворителях существенно влияют на рассеяние света и, как следствие, на среднеквадратичные радиусы инерции и ММ ацетатов целлюлозы.

При исследовании растворов ацетатов целлюлозы (АЦ) методом светорассеяния возникают экспериментальные трудности из-за наличия в растворах ассоциатов макромолекул (микрогелевых частиц). Наличие в растворах микрогеля искажает диаграмму Зимма и поэтому метод двойной экстраполяции [1] оказывается непригодным для нахождения молекулярных параметров АЦ. Микрогели однородны по химическому составу и показатель преломления микрогеля и молекулярно-дисперсного полимера один и тот же.

Представляет научный и практический интерес определение молекулярных параметров полимера без специального выделения микрогелевых частиц, например, седиментацией в ультрацентрифуге и светорассеянием. Известен ряд методов обработки результатов измерений по светорассеянию полимеров, содержащих микрогель [2–4]. Эти методы использованы для интерпретации данных по светорассеянию гомополимеров и блок-сополимеров [5–9].

В данной работе применены методы Ланге [2, 3] и Гинье [4] для обработки результатов исследования светорассеяния растворов триацетата целлюлозы (ТАЦ) и вторичного ацетата целлюлозы (ВАЦ) в ряде растворителей: в хлороформе, ДМФА и ТГФ.

Светорассеяние растворов ТАЦ и ВАЦ с содержанием связанный уксусной кислоты 59,87 и 53,90% соответственно определяли на приборе ФПС-3 в интервале углов 30–150° при 25° и длине волны падающего света 5461 нм в вертикально поляризованном свете. Исследовали растворы ТАЦ и ВАЦ с концентрацией 2–5 мг/дл в хлороформе, ДМФА и ТГФ. Инкременты показателей преломления растворов измеряли на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой. Растворы очищали центрифугированием на центрифуге ЦВР-1 при 20 000 об/мин в течение 2 ч. Растворители обеспыливали пропусканием через стеклянный фильтр G-5. Пипетку и кювету обеспыливали в вакууме бензолом. Приведенная интенсивность растворителей, определенная сравнением с рассеянием бензола $R_0=22 \cdot 10^{-6}$ [1], оказалась равной $R_0=12,7 \cdot 10^{-6}$ для ДМФА, $R_0=10,4 \cdot 10^{-6}$ для хлороформа и $R_0=5,4 \cdot 10^{-6}$ для ТГФ. Рассчитывали \bar{M}_w , среднеквадратичные радиусы инерции микрогеля и молекулярно-дисперсного полимера, а также предельную ММ M_g и весовое содержание w_1 микрогеля.

ММ полимера, свободного от микрогеля M_{2w} , определяли по методу Ланге, используя уравнение

$$\left[\frac{R_\theta}{Kc} \right]_{c=0} \sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{2w_1}{K'K_1} + w_2 M_{2w} \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (1)$$

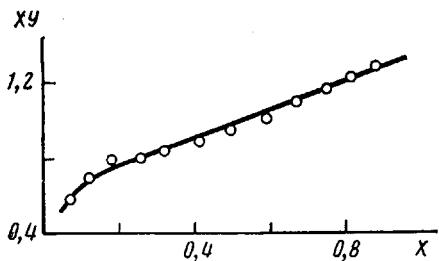


Рис. 1

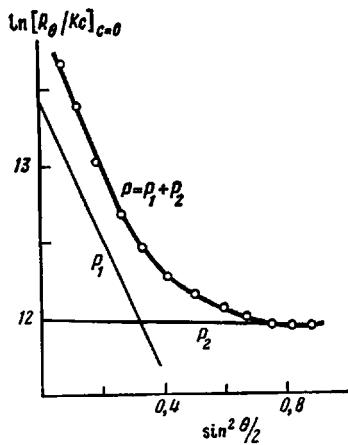


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость XY от X по Ланге для растворов ВАЦ в ДМФА

Рис. 2. Зависимость $\ln [R_\theta / Kc]_{c=0}$ от $\sin^2 \theta/2$ по Гинье для растворов ВАЦ в ДМФА

где w_1 и w_2 — весовые доли микрогеля и полимера, свободного от микрогеля; θ — угол рассеяния света; R_θ — приведенная интенсивность рассеяния света раствором полимера; c — общая концентрация раствора; K — оптическая постоянная

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2, \quad K_1 = \frac{\overline{R_{1z}^2}}{M_{1w}},$$

где $\overline{R_{1z}^2}$ — средний квадрат радиуса инерции микрогеля; M_{1w} — ММ микрогеля

$$K' = \frac{16\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^2},$$

где λ_0 — длина световой волны в вакууме; n_0 — показатель преломления растворителя. Обозначая

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = X, \quad [R_\theta / Kc]_{c=0} = Y, \quad \frac{2w_1}{K' K_1} = G,$$

уравнение (1) запишем в виде

$$XY = G + w_2 M_{2w} X \quad (2)$$

По тангенсу угла наклона линейной части зависимости XY от X (рис. 1), принимая $w_2=1$, определяли M_{2w} , а из отрезка ординаты — величину G . В отсутствие микрогеля $G=0$. Содержание микрогеля рассчитывали по уравнению

$$w_1 = \frac{G}{2} \frac{16\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^2} \frac{\overline{R_{2z}^2}}{M_{2w}} \quad (3)$$

Радиус инерции и ММ микрогеля и молекулярно-дисперсного полимера оценивали по методу Гинье [4] по графику зависимости $\ln [R_\theta / Kc]_{c=0} = f(\sin^2 \theta/2)$, которая при больших углах асимптотически приближается к функции рассеяния компонентов наименьшего размера. Далее, разложив полученную экспериментальную кривую суммарного рассеяния P на две линейные функции P_1 и P_2 , получили линейную зависимость P от $\sin^2 \theta/2$ (рис. 2). Из наклона P_1 и P_2 вычисляли радиусы инерции молекулярно-дисперсного полимера $(\overline{R_{1z}^2})^{1/2}$ и микрогеля $(\overline{R_{2z}^2})^{1/2}$. ММ микрогеля вычисляли по уравнению $R_{1z}^2 = K_1 M_{1w}$, полагая

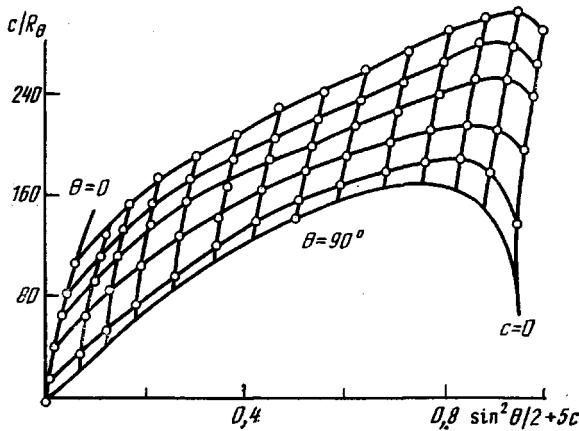


Рис. 3. Диаграмма Зимма для растворов ВАЦ в ДМФА

$K_1 \approx K_2$. По уравнению

$$M_g = \frac{3}{8\pi^2 \sin^2 \theta/2} \frac{1}{K_{1,2}} \frac{\lambda_0^2}{n_0^2}$$

вычисляли предельную ММ, которая разграничивает микрогель и молекулярно-дисперсный полимер.

На рис. 3 представлена искривленная диаграмма Зимма для ВАЦ в ДМФА. Аналогичный вид имеет диаграмма Зимма для ТАЦ в хлороформе.

Результаты расчета ММ, среднеквадратичных радиусов инерции полимера и микрогеля, предельной ММ, а также доли микрогеля для ВАЦ и ТАЦ в исследованных растворителях [10] сведены в таблицу.

Данные, полученные по методам Ланге и Гинье, позволяют утверждать, что исследованные образцы ВАЦ и ТАЦ в различных растворителях содержат микрогель, что существенным образом влияет на величину M_g , неизмеримо большую по сравнению с M_{2w} . Средневесовая ММ свободного от микрогеля полимера составляет $0,72 \cdot 10^5$ тогда как средневесовая ММ полимера, содержащего микрогель, $-3,24 \cdot 10^6$.

АЦ являются полужесткоцепными полимерами, поэтому для описания их конформаций следует использовать модель червеобразной (персистентной) цепи [11]. Термодинамический сегмент Куна A , рассчитанный с применением уравнения в модели персистентной цепи, равен 230 Å для ВАЦ в ДМФА и 170 Å для ТАЦ в хлороформе. Сегмент Куна ВАЦ в ДМФА, рассчитанный по наклону зависимости $\overline{R_z^2} = f(M_w)$ с применением формул гауссовой статистики, равен 240 Å. Персистентная длина $A = 115$ и 85 Å для ВАЦ и ТАЦ соответственно. Надо отметить, что полученные в работах [12, 13] молекулярные параметры ТАЦ в метиленхлориде и уксусной кислоте вискозиметрическим методом по уравнению Штокмайера – Фиксмана несколько отличаются от приведенных в данной работе значений A и среднеквадратичного радиуса инерции ТАЦ в хлороформе, что, по-видимому, обусловлено различием термо-

Таблица

Молекулярные параметры АЦ, рассчитанные методами Ланге и Гинье

Система	$G \cdot 10^{-5}$	w_1	$(\overline{R_{1z}^2})^{1/2}$	$(\overline{R_{2z}^2})^{1/2}$	$\overline{R_z^2}/\overline{M}_w$	$\frac{1}{M_w}$	$M_{1w} \cdot 10^{-6}$	$M_{2w} \cdot 10^{-6}$
ВАЦ – ДМФА	0,60	0,26	1600	240	0,79	0,70	3,24	0,72
ВАЦ – ТГФ	0,20	0,27	1300	290	1,25	0,46	1,29	0,68
ТАЦ – хлороформ	1,28	0,35	1250	184	0,50	1,09	3,12	0,68

динамического качества использованного растворителя. Величины $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$, A и \bar{R}_z^2/\bar{M}_w для ВАЦ и ДМФА значительно отличаются от полученных для ТАЦ в различных растворителях и близки к полученным в работе [14] значениям данных параметров нитроцеллюлозы в этилацетате.

Приведенные выше данные позволяют сделать заключение, что исследуемые полимеры (ВАЦ и ТАЦ) содержат микрогели, характеризующиеся большими частицами. Следует подчеркнуть, что даже небольшое количество микрогеля из частиц с большой ММ сильно влияет на рассеивание света, что и наблюдается при исследовании ВАЦ и ТАЦ.

Таким образом, результаты исследования позволяют отнести методы Ланге и Гинье к способам оценки содержания микрогеля и средневесовой ММ молекулярно-дисперсного полимера, свободного от микрогеля для производных целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973.
2. Lange H. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1970. B. 240. № 1/2. S. 747.
3. Lange H. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1972. B. 250. № 8. S. 775.
4. Gruber E., Schurs J. // Angew. Makromolek. Chemie. 1973. B. 29/30. S. 121.
5. Strazielle C., Czlonkowska-Kohutnicka Z. // J. Appl. Polymer Sci. 1978. V. 22. № 4. P. 167.
6. Czlonkowska-Kohutnicka Z. // Polymery-tworz. Wielkoczas. 1976. V. 21. № 8. P. 345.
7. Gruber E., Subendra B. // Progr. Colloid. and Polymer Sci. 1976. V. 60. P. 220.
8. Czlonkowska-Kohutnicka Z. // Polymery-tworz. Wielkoczas. 1977. V. 22. № 11. P. 471.
9. Грановская Г. Л., Розинов Я. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1474.
10. Ташмухамедов С. А., Акбаров Х. И., Мусаев Х. Н. // Узб. хим. журн. 1985. № 4. С. 29.
11. Цветков В. Н. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 9. С. 1674.
12. Лозгачева В. П., Панина Н. М., Аверьянова В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 868.
13. Корнеева Е. В., Цветков В. Н., Лавренко Н. П., Уринов Э., Хрипунов А. К., Кученко Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1547.
14. Цепелевич С. О., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 10. С. 773.

Научно-исследовательский институт химии
и технологий хлопковой целлюлозы

Ташкентский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
20.XII.1986

CHARACTERIZATION OF ACETIC CELLULOSE ESTERS CONTAINING MICROGEL PARTICLES BY LIGHT SCATTERING METHOD

Musaev Kh. N., Akbarov Kh. I., Nikonorovich G. V., Tashmukhamedov S. A.

Summary

The weight fraction and molecular parameters of microgel and molecular-dispersed polymer in cellulose acetate solutions have been determined using the Languer and Guinier methods. The microgel particles in solvents of various thermodynamic quality affect essentially the light scattering and as a result the mean-square radii of gyration and MM of cellulose acetates.