ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 34 1992 № 4

УДК 541.64:535.55

© 1992 г. С. В. Бушин, М. А. Безрукова, С. А. Диденко, А. К. Хрипунов, В. Н. Цветков

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ АЦЕТОБЕНЗОАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Динамическое ДЛП растворов ацетобензоата целлюлозы в диоксане при 21° исследовано для серии образцов и фракций с близкими степенями замещения (245 по бензойной и 55 по уксусной кислотами) в 200-кратном интервале ММ. Приведенное ДЛП $[n]/[\eta]$ возрастает с увеличением M при $M<2\cdot10^6$ и не зависит от M при $M>2\cdot10^6$. Экспериментально найденная зависимость $[n]/[\eta]$ от M ацетобензоата целлюлозы характерна для жесткоцепных полимеров и описывается теорией ДЛП для модели кинетически жесткой червеобразной цепи. Величина оптической анизотропии статистического сегмента Куна равна $\alpha_1-\alpha_2=-1085\cdot10^{-25}$ см^3. Используя длину сегмента Куна 210 Å, найденную ранее для ацетобензоата целлюлозы, для оптической анизотропии единицы длины цепи найдена величина $\beta_L=(5{,}2\pm0{,}3)\cdot10^{-17}$ см^2. Оптические характеристики молекул указанного полимера сравниваются с соответствующими характеристиками карбанилата целлюлозы.

Исследования динамооптических свойств ароматических производных целлюлозы в растворах сопряжены с известными трудностями, одной из которых является их плохая растворимость в органических растворителях [1, 2]. Введение небольшого количества остатков уксусной кислоты в состав молекул бензоата целлюлозы существенно улучшает их растворимость. Это позволило в широкой области ММ провести исследование гидродинамических свойств молекул ацетобензоата целлюлозы (БАЦ), содержащих в качестве боковых заместителей наряду с остатками бензойной кислоты также остатки уксусной кислоты [3] со средними степенями замещения 245 по бензойной и 55 по уксусной кислотам. В настоящей работе для образцов и фракций БАЦ, изученных в работе [3], проведено исследование динамического ДЛП в потоке их разбавленных растворов.

ДЛП и вязкости растворов исследовали в диоксане при 21°. ДЛП растворов измеряли визуально в титановом динамооптиметре с внутренним ротором высотой 3 см и шириной зазора 0,030 см. Использовали скорость сдвига g в области 100—4000 с$^{-1}$. Величину ДЛП Δn измеряли полутеневым компенсатором с разностью хода 0,026 длины волны $\lambda=5{,}46\cdot10^{-5}$ см ртутной линии. Наблюдаемое ДЛП Δn растворов БАЦ отрицательно и пропорционально g. Молекулярный характер измеряемых величин Δn следует из характера наблюдаемого изменения углов ориентации α оптической оси раствора при изменении скорости сдвига.

В качестве примера на рис. 1 зависимость величины $\left(\frac{\pi}{4}-\alpha\right)$ от g представлена для фракции 3 (таблица) при четырех концентра-

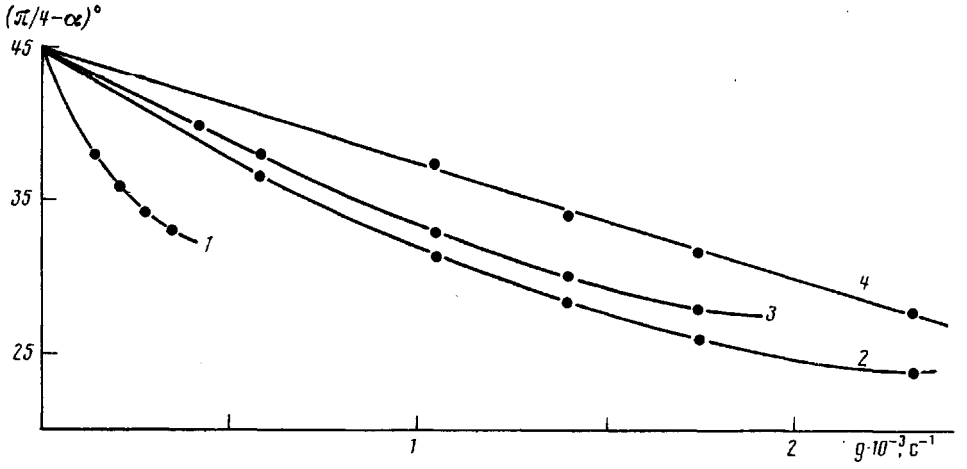

Рис. 1. Изменение величины $\left(\frac{\pi}{4}-\alpha\right)$ в зависимости от скорости сдвига g для фракции 3 (таблица) при концентрациях 0,22 (*1*); 0,09 (*2*); 0,06 (*3*) и 0,035 г/100 см³ (*4*)

циях c в области c от 0,035 до 0,22 г/100 см³. Линейный характер зависимости в области значений α, близких к 45°, может служить критерием молекулярной дисперсности исследуемых растворов [1, 2]. Величины оптического коэффициента сдвига растворов $\Delta n/\Delta\tau=\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ (где $\Delta\tau=g(\eta-\eta_0)$ – напряжение сдвига, η и η_0 – вязкости раствора и растворителя соответственно) найдены из наклонов экспериментальных зависимостей, представленных на рис. 2. На этом рисунке приведены в качестве примера зависимости Δn от $\Delta\tau$ для фракций 3 и 12 (таблица) при различных концентрациях c.

На рис. 3 представлены значения $\Delta n/\Delta\tau$ для исследуемых образцов и фракций БАЦ (экспериментальные точки) в зависимости от c. Точки

Величины ММ, характеристических вязкостей [η] и ДЛП в диоксане при 21° для образцов и фракций БАЦ

Фракция, №	$M\cdot10^{-3}$	$[\eta]\cdot10^{-2}$, см³/г	$-\left(\frac{\Delta n}{\Delta\eta}\right)\cdot10^{10}$, см·с²/г
1	1510	9,80	85
2	1220	9,00	70
3	1180 *	8,40	84
4	1070	8,00	76
5	750	7,50	71
6	700	5,40	89
7	440	4,90	82
8	480	4,45	72
9	330 *	2,70	86
10	256	1,95	76
11	152	1,80	80
12	70 *	0,75	46
13	32	0,45	53
14	11	0,20	40
15	10,5 *	0,14	27
16	7,5	0,10	30

* Рассчитаны из измерений [η] [3].

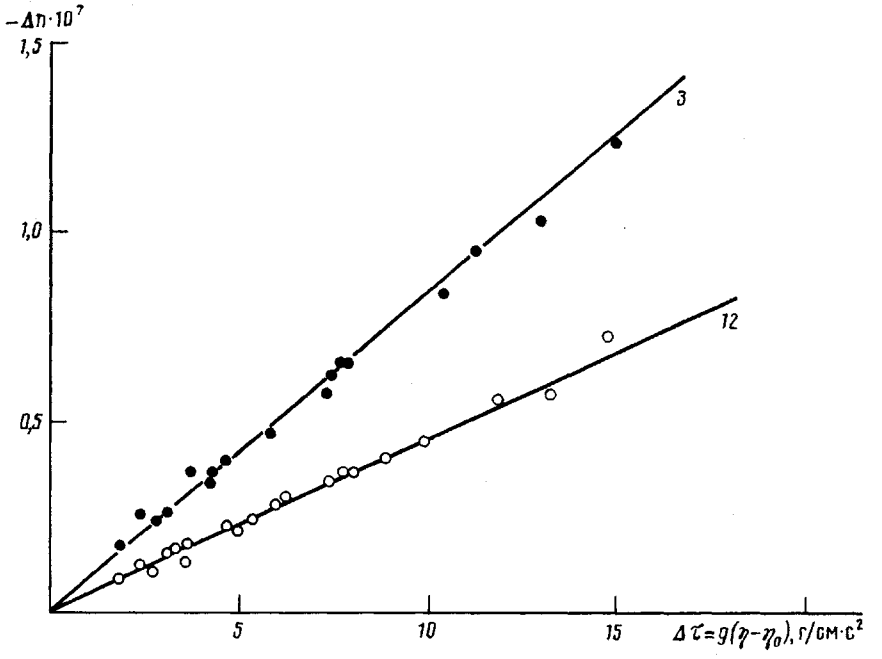

Рис. 2. Зависимости ДЛП Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для фракций 3 и 12 (таблица) в интервалах концентраций 0,22–0,035 г/100 см³ и 2,9–0,5 г/100 см³ соответственно

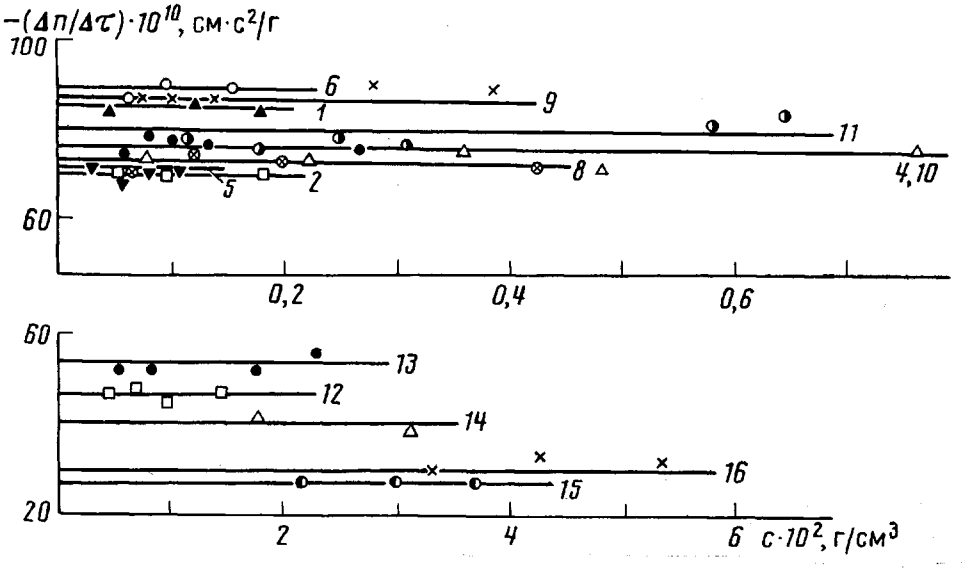

Рис. 3. Зависимости оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ от концентрации c. Номера прямых соответствуют номерам фракций в таблице

ложатся на прямые, параллельные оси абсцисс. Отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат, дают экстраполированные к нулевой концентрации величины $\Delta n/\Delta\tau|_{c\to 0}=[n]/[\eta]$. Отсутствие концентрационных зависимостей $\Delta n/\Delta\tau$ означает, что эффект макроформы не вносит заметного вклада в измеряемое ДЛП [1, 2]. Однако достаточно большая ве-

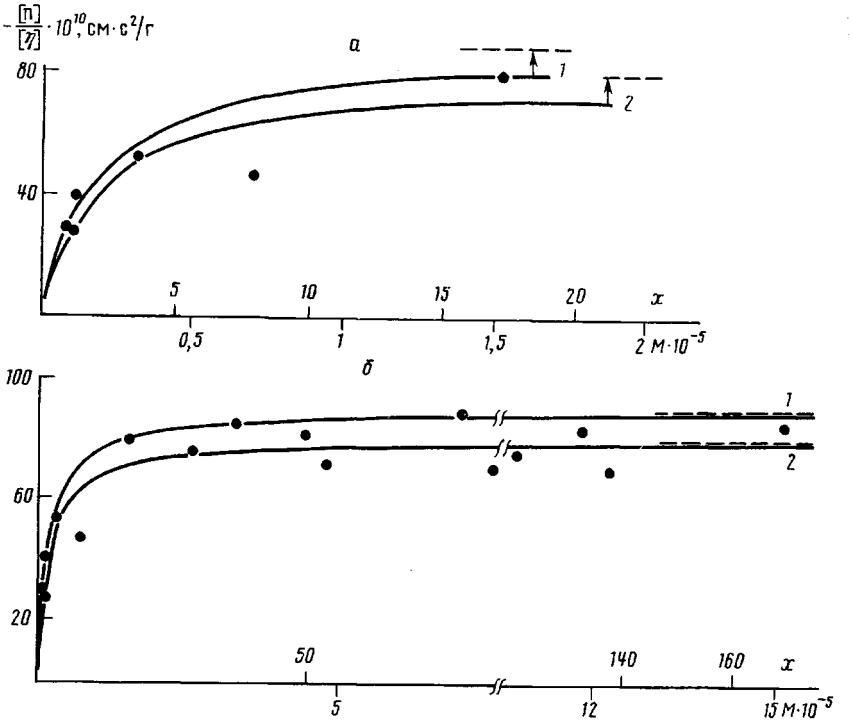

Рис. 4. Зависимость приведенного ДЛП $[n]/[\eta]$ от M в области $M \leqslant 2\cdot 10^5$ (*а*) и для полного диапазона ММ (*б*). Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — теоретические зависимости, построенные по формуле (3) при $A=210\cdot 10^{-8}$ см и предельных значениях $([n]/[\eta])_\infty=-90\cdot 10^{-10}$ см·с²/г (*1*) и $([n]/[\eta])_\infty=-80\cdot 10^{-10}$ см·с²/г (*2*). Штриховыми линиями обозначены предельные значения ординат $([n]/[\eta])_\infty$

личина инкремента показателя преломления $(dn/dc)_{ср}=0.11$ изучаемых растворов (согласно данным работы [3]) делает возможным вклад в наблюдаемое ДЛП эффекта микроформы. Полученные таким образом величины приведенного ДЛП $[n]/[\eta]$ для исследованных образцов и фракций БАЦ представлены в таблице. Там же даны характеристические вязкости $[\eta]$ изученных образцов и фракций. Величины $[\eta]$ согласуются с приведенными ранее в работе [3]. В таблице показаны также величины ММ, найденные в работе [3] для тех же образцов и фракций из измерений скоростной седиментации и поступательной диффузии.

Зависимость экспериментальных величин приведенного ДЛП $[n]/[\eta]$ от M представлена на рис. 4. Увеличение $[n]/[\eta]$ с ростом M, наблюдаемое в низкомолекулярной области ($M \leqslant 2\cdot 10^5$) характерно для молекул с высокой равновесной жесткостью, проявляющих в этой области негауссовы свойства. Экспериментальная зависимость $[n]/[\eta]$ от M при $M>2\cdot 10^5$ переходит в область плато, соответствующую конформации гауссова клубка.

Для гауссовых цепей, согласно формуле Куна, величина ДЛП не зависит от M и представляет собой предельное значение ДЛП $([n]/[\eta])_\infty$, равное

$$\left(\frac{[n]}{[\eta]}\right)_\infty=\frac{4\pi}{45kT}\,\frac{(n_s^2+2)^2}{n_s}(\alpha_1-\alpha_2), \qquad (1)$$

где $(\alpha_1-\alpha_2)$ — оптическая анизотропия сегмента Куна; n_s — показатель преломления растворителя; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная

температура. Используя в левой части формулы (1) нижнее и верхнее экспериментальные значения $([n]/[\eta])=-80\cdot10^{-10}$ и $-90\cdot10^{-10}$ см·с²/г в области плато (рис. 4) и величину $n_s=1{,}424$ для диоксана, находим соответствующие нижнюю и верхнюю оценки величины оптической анизотропии сегмента $\alpha_1-\alpha_2=-1020\cdot10^{-25}$ и $-1150\cdot10^{-25}$ см³.

Оптическая анизотропия единицы длины цепи равна

$$\beta_L=(\alpha_1-\alpha_2)/A \qquad (2)$$

(A — длина сегмента Куна). Используя в правой части формулы (2) величину $A=210\cdot10^{-8}$ см, найденную для БАЦ в работе [3] из гидродинамических измерений, получаем соответственно нижнюю и верхнюю оценочные величины для $\beta_L=-4{,}9\cdot10^{-17}$ см² и $-5{,}5\cdot10^{-17}$ см², что соответствует анизотропии на один глюкозидный цикл цепи $\Delta a=(26{,}8\pm1{,}5)\cdot10^{-25}$ см³.

Зависимость $[n]/[\eta]$ от M, экспериментально найденная для БАЦ, сопоставлена с зависимостью $[n]/[\eta]$ от M для модели кинетически жесткой червеобразной цепи. Величины $[n]/[\eta]$ отвечают уравнению [2]

$$[n]/[\eta]=([n]/[\eta])_\infty\cdot\varphi(x), \qquad (3)$$

где $\varphi(x)=x/(x+2)$; $x=2M/M_LA$; $M_L=M_0/\lambda$; $M_0=435$ — ММ повторяющегося звена цепи БАЦ; $\lambda=5{,}15\cdot10^{-8}$ см — его длина вдоль направления цепи. Ординаты теоретических кривых $[n]/[\eta]=f(M)$, представленных на рис. 4 сплошными линиями *1* и *2*, рассчитаны по формуле (3) при различных x при использовании приведенных выше верхнего и нижнего значений $([n]/[\eta])_\infty$ соответственно. Величины M, откладываемые по оси абсцисс для тех же x, найдены по формуле $M=M_LAx/2$ при значениях $M_L=84{,}5\cdot10^8$ см⁻¹ и $A=210\cdot10^{-8}$ см [3]. Соответствие (в пределах погрешности опыта) экспериментальных точек теоретическим кривым означает возможность описания оптических свойств молекул БАЦ на основе модели кинетически жесткой червеобразной цепи.

Отрицательная оптическая анизотропия молекулярной цепи БАЦ в значительной степени определяется ароматическими циклами ее боковых заместителей, жестко связанными через квазисопряженные сложноэфирные группы с основной цепью макромолекулы. Эта специфика структуры БАЦ сближает ее оптические свойства с оптическими свойствами молекул более широко исследованного карбанилата целлюлозы [2]. Однако при близких значениях равновесной жесткости молекулярных цепей БАЦ и карбанилата целлюлозы, для которых в диоксане $A\approx200\cdot10^{-8}$ см, анизотропия единицы длины цепи карбанилата целлюлозы $\beta_L=-9\cdot10^{-17}$ см², что почти вдвое превосходит величину β_L, найденную выше для БАЦ. Различие в величинах β_L для сравниваемых двух эфиров целлюлозы объясняется дополнительным отрицательным вкладом в оптическую анизотропию мономерного звена карбанилата целлюлозы, вносимым анизотропной амидной группой, входящей в его состав.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* // Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 719 с.
2. *Цветков В. Н.* // Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 379 с.
3. *Бушин С. В., Безрукова М. А., Астапенко Э. П., Диденко С. А., Хрипунов А. К., Цветков В. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2054.

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 22.04.91

S. V. Bushin, M. A. Bezrukova, S. A. Didenko,
A. K. Khripunov, V. N. Tsvetkov

DYNAMIC BIREFRINGENCE OF CELLULOSE ACETOBENZOATE SOLUTIONS

Summary

Dynamic birefringence of cellulose acetobenzoate solutions in dioxane at 21° has been studied for the range of samples and fractions of close degrees of substitution (245 towards benzoic acid and 55 towards acetic acid) in the 200-fold MM range. Reduced birefringence $[n]/[\eta]$ increases with increase of MM for $M \leqslant 2 \cdot 10^5$ and doesnot depend on MM for $M > 2 \cdot 10^5$. The experimentally found dependence of $[n]/[\eta]$ on MM is characteristic for rigid polymers and is described by the birefringence theory for the model of the kinetically rigid worm-like chain. The value of the optical anisotropy of the statistical Kuhn segment $\alpha_1 - \alpha_2 = 1085 \cdot 10^{-25}$ cm^3. Using the value of the Kuhn segment $A = 210 \cdot 10^{-8}$ cm found earlier for this polymer the value of the optical anisotropy of the chain length unity has been determined: $\beta_L = (5.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-17}$ cm^2. Optical characteristics of cellulose acetobenzoate molecules are compared with corresponding ones of cellulose carbanylate.