

УДК 541.64:535.3:547.99

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА В ПРОДОЛЬНОМ И СДВИГОВОМ ПОТОКАХ¹

© 1997 г. Ю. В. Бресткин, И. А. Стрелина, З. Ф. Зоолшоев, Л. А. Нудыга

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 15.01.96 г.

Принята в печать 15.04.96 г.

Методами ДЛП в продольном и сдвиговом потоках изучена динамика частично протекаемых цепей хитозана в уксусно-кислых растворах. В интенсивных продольных гидродинамических полях макромолекулы хитозана переходят в практически полностью развернутое состояние. Увеличение концентрации раствора или уменьшение ионной силы раствора обусловливают рост эффективного времени деформационной релаксации цепи как целого и смещают область перехода в сторону меньших скоростей деформации. Значения времени релаксации цепи, определенные методами ДЛП в сдвиговом и продольном потоках, хорошо согласуются друг с другом.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяют динамике полимерных растворов в интенсивных гидродинамических полях [1–5]. В интенсивных продольных полях возможно протекание неравновесных (динамических) фазовых переходов, при которых макромолекулы становятся практически полностью развернутыми [3, 5]. Такие поля реализуются, например, в практике переработки полимеров при получении высокопрочных волокон из растворов или расплавов, при использовании полимеров в нефедобыче и т.д.

Вместе с тем не утратили своего значения исследования структуры макромолекул методами, где используются более слабые сдвиговые гидродинамические воздействия [6–8]. Указанные работы дают сведения о гибкости цепи, которой определяется способность макромолекул изменять свою конформацию при внешнем механическом воздействии. В связи с этим интересно установить, как коррелируют между собой данные методов, в которых используют сильные продольные и слабые сдвиговые гидродинамические воздействия. Представляется, что в первую очередь это целесообразно сделать для тех полимеров, растворы которых находят применение в практике. К их числу относится хитозан – производное одного из распространенных в природе полимеров – хитина. Предложен ряд способов получения искусственных волокон из растворов хитозана для хирургических нитей [9]. Всем этим способам присуща стадия воздействия на раствор сильного продольного поля.

Настоящая работа преследовала двоякую цель: во-первых, определить условия перехода макромолекул хитозана в развернутое состояние в продольном потоке в зависимости от концентрации полимера в водно-кислотно-солевом растворе и от ионной силы раствора; во-вторых, связать изменения этих условий с изменениями времени деформационной релаксации цепи – параметра раствора, определяемого методом ДЛП в сдвиговом потоке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец хитозана получали дезацетилированием хитина из панциря камчатского краба при обработке 49%-ным раствором NaOH в токе азота по методике [10]. Среднюю ММ образца определяли по характеристической вязкости $[\eta]$ водного раствора, содержащего 0.33 моль/л уксусной кислоты и 0.3 моль/л хлористого натрия, используя формулу [11]

$$[\eta] = 3.41 \times 10^{-3} M^{1.02}$$

Степень дезацетилирования γ рассчитывали, определив содержание аминного азота N_a методом кондуктометрического титрования, по формуле $\gamma = 203N_a/(1400 + 42N_a)$ [11]. Было найдено $[\eta] = 1200 \text{ см}^3/\text{г}, M_{\eta} = 2.7 \times 10^5, N_a = 5.99\%, \gamma = 0.74$.

Исследовали полуразбавленные водные растворы хитозана, содержащие 0.3 моль/л уксусной кислоты при добавлении 0.1 или 0.3 моль/л NaCl. Концентрации полимера c_n и соли c_c в растворе указаны в таблице. Из-за низкой степени диссоциации уксусной кислоты и слабости хитозана как полиоснования, ионная сила раствора I в изученном диапазоне c_c определяется в основном содержанием хлористого натрия: $I \approx c_c$.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08614), а также фонда Международных обменных программ НАТО (грант НТЕЧН CRG 940365).

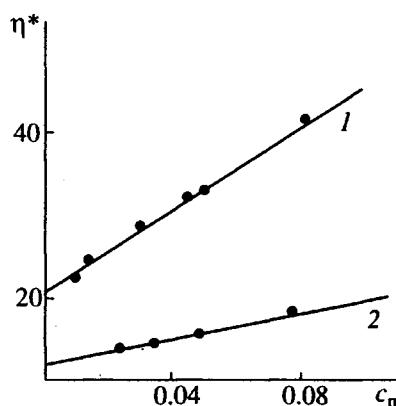


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости η^* растворов хитозана в 0.35 моль/л CH_3COOH с добавками 0.3 (1) и 0.1 моль/л NaCl (2).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Вязкость растворов (η) измеряли при 21°C на модифицированном четырехшариковом вискозиметре Оствальда с капилляром, имеющим форму спирали. Длина капилляра 100 см, диаметр – 0.06 см. Измерения проводили в интервале значений градиентов скорости 20–1000 s^{-1} . Приведенные в работе данные по вязкости растворов (таблица, рис. 1) получены экстраполяцией вязкости к нулевому градиенту скорости.

Динамику макромолекул в растворах изучали, создавая сдвиговый поток в зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами [6] и продольный поток в зазоре между соосными капиллярами [1, 4].

Скорость деформации при сдвиговом течении определяли как

$$\dot{\gamma}' = (\omega r)/(2\Delta r) \quad (1)$$

Эта величина вдвое меньше скорости сдвига. Здесь ω – угловая скорость вращающегося цилиндра с радиусом $r = r_1$, $\Delta r = r_1 - r_2$ (r_2 – радиус неподвижного цилиндра). Использовали титановый динамооптиметр с высотой ротора 8.95 см, $\Delta r = 0.075$ см, $2r_1 = 7.5$ см.

По методике [6] измеряли величины ДЛП и углов ориентации ϕ в потоке в зависимости от $\dot{\gamma}'$. Время деформационной релаксации цепи как це-

лого τ определяли по начальному наклону зависимости ϕ от $\dot{\gamma}'$

$$\tau = (\text{ctg } 2\phi / \dot{\gamma}')_{\dot{\gamma}' \rightarrow 0} \quad (2)$$

Для продольного потока определяли зависимость ДЛП Δn от скорости деформации $\dot{\gamma}$ в главном направлении растяжения раствора. В таком потоке скорость деформации в указанном направлении совпадает с градиентом скорости [12]. Величину Δn находили, измеряя разность фаз δ обычной и необыкновенной волн, проходящих по диаметру оптически анизотропной области раствора, и диаметр d этой области

$$\Delta n = (\delta\lambda)/(2\pi d) \quad (3)$$

(λ – длина волны). Величину $\dot{\gamma}$ рассчитывали как

$$\dot{\gamma} = Q/[\pi r^2(l/2)], \quad (4)$$

где Q – объемный расход жидкости ($\text{см}^3/\text{с}$) через один капилляр, r – радиусы капилляров, l – расстояние между их торцевыми поверхностями.

О достигнутой в продольном поле степени развернутости макромолекул судим по величине приведенного ДЛП $\Delta n/\Delta n_\infty$. Здесь предельно возможное ДЛП для исследуемой концентрации раствора

$$\Delta n_\infty = [2\pi(n^2 + 2)^2/9n](\alpha_1 - \alpha_2)N, \quad (5)$$

где n – показатель преломления, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – оптическая анизотропия сегмента цепи, связанная с его собственной оптической анизотропией и эффектом микроформы, N – число сегментов в единице объема раствора. При $\Delta n/\Delta n_\infty > 0.1$ приведенное ДЛП связано со средней степенью развернутости макромолекул $\bar{\beta} = \langle \beta^2 \rangle^{1/2} = \langle h^2 \rangle^{1/2}/L$ соотношением

$$\Delta n/\Delta n_\infty = (3/5)(\langle \beta^2 \rangle + \langle \beta^2 \rangle^2/3 + \langle \beta^2 \rangle^3/3) \quad (6)$$

(h – расстояние между концами цепи, L – ее контурная длина).

При расчетах Δn для растворов, имевших концентрацию соли 0.3 моль/л, использовали следующие данные: $(\alpha_1 - \alpha_2) = 670 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [13], длина сегмента $A = 25 \text{ нм}$ [14], длина проекции элементарного звена хитозана на ось сегмента 0.515 нм [7].

Характеристика исследованных растворов

c_e , моль/л	$c_p \times 10^2$, г/см ³	$\eta^* \times 10^{-2}$, см ³ /г	$\tau \times 10^5$, с (сдвиговый поток)	$\tau[\eta]/[\eta^*] \times 10^5$, с	$\dot{\gamma}_{kp}$, с ⁻¹	$\tau \times 10^5$, с (продольный поток)	K
0.1	0.067	38.4	63	34.5	800	63	0.91
0.1	0.138	56.9	91	33.6	600	83	1.00
0.3	0.095	19.7	44	26.6	1600	31	0.63
0.3	0.120	21.7	48	28.5	1560	32	0.66
0.3	0.193	27.3	57	24.9	1150	43	0.65

Примечание. Для растворов хитозана, содержащих 0.1 моль/л NaCl , $[\eta] = 2100 \text{ см}^3/\text{г}$.

Степени дезацетилирования $\gamma = 0.74$ соответствует масса элементарного звена хитозана $M_m = 172$ и масса сегмента $M_c = 8350$. Тогда для $n = 1.33$

$$\Delta n_\infty = 36 \times 10^{-3} c_n \quad (7)$$

Приведенные значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и A относятся к растворам, в которых практически полностью подавлен полиэлектролитный эффект ($c_c > 1$ моль/л). Согласно данным работы [13], при уменьшении ионной силы раствора величина оптической анизотропии сегмента растет. Повышение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ связано с увеличением длины сегмента [13]. Поэтому можно полагать, что при сравнительно малой вариации I произведение $(\alpha_1 - \alpha_2)N'$, входящее в выражение (5), должно оставаться неизменным. Это позволяет использовать формулу (7) для расчетов Δn_∞ и при $c_c = 0.3$ моль/л.

Помимо оценки степени развернутости макромолекул хитозана в продольном потоке оценивали также время их деформационной релаксации. В случае растворов гибкоцепных полимеров большой ММ эту величину оценивают по появлению тонкого оптического "шнуря" в зазоре между соосными капиллярами при некотором критическом значении скорости деформации $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{kp}$ [4]. Величины τ и $\dot{\gamma}_{kp}$ связаны соотношением $\tau = (2\dot{\gamma}_{kp})^{-1}$. Значение $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{kp}$ соответствует потере устойчивости клубкового состояния изначально непротекаемой цепи; при $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{kp}$ текущий раствор гибкоцепного полимера практически изотропен.

Макромолекулы хитозана с $M = 2.7 \times 10^5$ и числом сегментов 30 являются частично протекаемыми [14]. При продольном течении растворов, содержащих такие цепи, когда градиенты скорости сравнительно малы и значения δ и d не могут быть определены достаточно точно, наблюдается плавное увеличение пропускания света в скрещенных поляризаторах. Это потребовало определять τ по ходу всей регистрируемой зависимости Δn от $\dot{\gamma}$. С этой целью графики зависимости Δn от $\dot{\gamma}$ совмещали с зависимостями Δn от $\dot{\gamma}\tau$, рассчитываемыми согласно теории динамики макромолекул в продольном потоке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно развитой к настоящему времени теории крупномасштабной динамики полимерной цепи в гидродинамических полях отклик макромолекулы на силовое воздействие в продольном потоке определяет величина $\dot{\gamma}\tau$, а в сдвиговом потоке – величина $\dot{\gamma}'\tau$ [2, 5, 12]. При равных $\dot{\gamma}$ и $\dot{\gamma}'$ степень воздействия указанных гидродинамических полей на макромолекулу различна. Это связано с тем, что при сдвиговом течении макромолекулярный клубок вращается, и компонента гидродинамической силы, параллельная вектору h , дважды

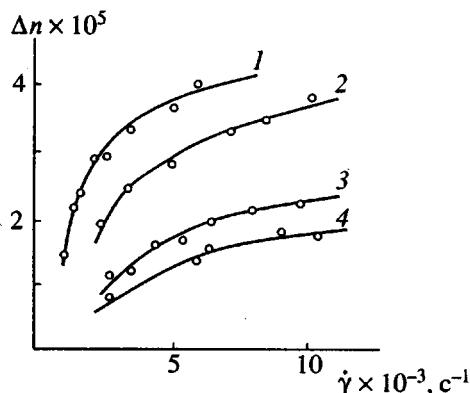


Рис. 2. Зависимости ДЛП от скорости деформации в продольном потоке при $c_c = 0.1$ моль/л и $c_n = 0.138 \times 10^{-2}$ г/см³ (1); $c_c = 0.3$ моль/л и $c_n = 0.191 \times 10^{-2}$ (2); $c_c = 0.3$ моль/л и $c_n = 0.12 \times 10^{-2}$ (3); $c_c = 0.3$ моль/л и $c_n = 0.095 \times 10^{-2}$ (4).

меняет знак за период одного оборота. Растижение цепи периодически меняется на сжатие. В стационарном продольном потоке вращения клубков не происходит. Макромолекула разворачивается непрерывно, пока суммарный вклад гидродинамической и стохастической (броуновской) сил не будет уравновешен упругой (энтропийной) силой цепи. Таким образом, теория предсказывает различие поведений макромолекулы в сдвиговых и продольных потоках, однако, ее динамический отклик в обоих полях связан с одной и той же величиной – временем деформационной релаксации τ . Рассмотрим, как эти положения теории выполняются при продольном и сдвиговом течениях растворов хитозана.

На рис. 2 и 3 приведены определенные экспериментально зависимости Δn от $\dot{\gamma}$ и Δn от $\dot{\gamma}'$. Сравнивая значения Δn при равных $\dot{\gamma}$ и $\dot{\gamma}'$, легко убедиться, что продольное гидродинамическое поле оказывает более сильное воздействие на полимерные цепи, чем сдвиговое. Величины Δn различаются на порядки². Для раствора с $c_n = 0.067 \times 10^{-2}$ г/см³ и $c_c = 0.1$ моль/л, при $\dot{\gamma} = 11300 \text{ с}^{-1}$ зарегистрировано $\Delta n = 2.3 \times 10^{-5}$. Указанному значению Δn , согласно формулам (5) и (6), соответствует $\Delta n/\Delta n_\infty = 0.91$ и $\bar{\beta} = 0.95$. Для раствора с $c_n = 0.138 \times 10^{-2}$ г/см³ и $c_c = 0.1$ моль/л при $\dot{\gamma} = 6100$ получено $\Delta n = 3.9 \times 10^{-5}$, что соответствует $\Delta n/\Delta n_\infty = 0.78$ и $\bar{\beta} = 0.89$.

² Стого, сравнение необходимо проводить при равных значениях квадратичного инварианта тензора скоростей деформации T_2 [15]. Но равным $\dot{\gamma}$ и $\dot{\gamma}'$ соответствуют значения $\sqrt{T_2}$ для продольного и сдвигового течений, различающиеся в 1.16 раза, тогда как величины Δn различаются более, чем в 100 раз. Это и есть свидетельство более сильного деформационного воздействия продольного потока на макромолекулы, чем сдвигового.

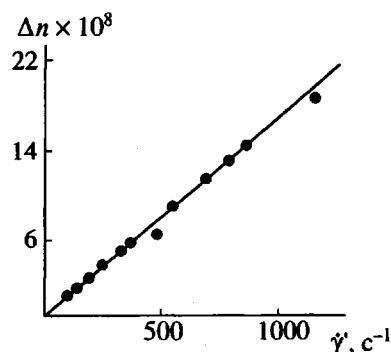


Рис. 3. Зависимости ДЛП от скорости деформации в сдвиговом потоке для раствора хитозана при $c_n = 0.095 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ и $c_c = 0.3 \text{ моль/л}$.

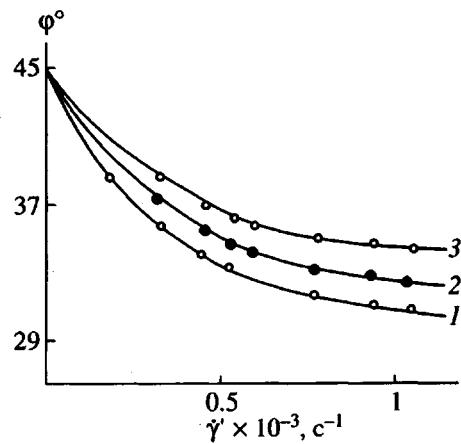


Рис. 4. Зависимости углов гашения ϕ от скорости деформации $\dot{\gamma}'$ в сдвиговом потоке для $c_n \times 10^2 = 0.193$ (1), 0.12 (2) и 0.095 г/см³ (3), $c_c = 0.3 \text{ моль/л}$.

Эти данные показывают, что макромолекулы хитозана практически полностью разворачиваются в интенсивном продольном гидродинамическом поле.

На рис. 4 приведены зависимости углов гашения ψ от $\dot{\gamma}'$, по которым, используя формулу (2), определяли время деформационной релаксации цепи τ в сдвиговом потоке. Найденные значения приведены в таблице. Увеличение τ с ростом c_n обусловлено увеличением эффектов межцепного взаимодействия, а рост τ при уменьшении ионной силы раствора связан с увеличением отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи в среде с меньшей плотностью противоионов.

Отмеченные изменения τ можно связать с изменениями приведенной вязкости раствора η^* .

Действительно, если для предельно разбавленного раствора $c_n \rightarrow 0$

$$\tau = (A' \eta_0 [\eta] M) / (RT), \quad (8)$$

то для раствора конечной концентрации, согласно приближению Петерлина [16],

$$\tau = (A' \eta_0 \eta^* M) / (RT) = (A' \eta^* M) / (c_n RT) \quad (9)$$

Здесь A' – безразмерный параметр, принимающий различные значения для разных моделей цепи, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. В таблице приводятся значения величины $(\tau[\eta])/\eta^*$. Их неизменность для растворителей одного состава показывает, что экспериментально определенные величины τ и η^* в соответствии с приближением Петерлина пропорциональны друг другу.

Представляет интерес сопоставить значения τ , определенные методами ДЛП в сдвиговом и в продольном потоках. Как уже было отмечено, для оценки τ из экспериментов с продольным полем зависимости Δn от $\dot{\gamma}'$ сопоставляли с теоретически рассчитываемыми зависимостями Δn от $\dot{\gamma}'$. Расчет проводили с учетом конечной растяжимости макромолекулы, моделируя ее гибкой гантелею. Цепь считали состоящей из 30 сегментов, протекаемой для растворителя. Зависимости $\langle \beta_i^2 \rangle$, $\langle \beta \rangle^2$ и $\Delta n/\Delta n_\infty$ от $\dot{\gamma}'$ для стационарного осесимметричного продольного поля рассчитывали в соответствии с приближением Петерлина–Де Женна [12], используя формулы [3]

$$\begin{aligned} \langle \beta^2 \rangle &= \sum_{i=x, y, z} \langle \beta_i^2 \rangle \\ \langle \beta_i^2 \rangle &= \langle \beta_i^2 \rangle_0 (1 - 2\dot{\gamma}_{ii}\tau')^{-1} \\ \Delta n/\Delta n_\infty &= (3/5)(1 + \langle \beta^2 \rangle/3 + \langle \beta_x^2 \rangle/3) \times \\ &\quad \times (\langle \beta_x^2 \rangle - \langle \beta_y^2 \rangle) \\ \tau' &= \tau[(1 - \langle \beta^2 \rangle_0)/(1 - \langle \beta^2 \rangle)] \end{aligned}$$

Здесь $\langle \beta_i^2 \rangle$ – средние квадраты проекций вектора $\beta = h/L$ на оси i , $\langle \beta_i^2 \rangle_0 = \langle \beta^2 \rangle_0/3 = 1/(3N)$ – равновесные значения $\langle \beta_i^2 \rangle$, N – число сегментов цепи, $\dot{\gamma}_{ii} = -2\dot{\gamma}_{12} = -2\dot{\gamma}_{33} = \dot{\gamma}$ – ненулевые компоненты тензора скоростей деформации, τ' – среднее время релаксации цепей, зависящее от средней степени их развернутости.

Результаты расчетов приведены на рис. 5. Здесь же для сравнения представлена зависимость $\Delta n/\Delta n_\infty$ от $\dot{\gamma}'\tau$ для изначально непротекаемых цепей с числом сегментов 10^3 . Разворачивание таких цепей сопровождается увеличением их гидродинамической проницаемости, что обуславливает рост коэффициента трения. Метод учета этих эффектов при расчетах зависимостей $\langle \beta_i^2 \rangle$ от $\dot{\gamma}'\tau$ изложен в работе [3].

Сравнивая кривые 1 и 2 на рис. 5, легко убедиться, что для непроницаемых цепей ДЛП меняется резко с ростом скорости деформации, а для протекаемых и частично протекаемых – плавно. В соответствии с работами [3, 5] в этом отражается различие механизмов перехода макромолекул в развернутое состояние. Трансформация клубок–развернутая цепь для изначально непротекаемых макромолекул является динамическим фазовым переходом первого рода, для протекаемых и частично протекаемых – второго рода. Такая интерпретация поведения макромолекул в продольном потоке основана на термодинамике малых систем [17]. Наиболее существенные изменения ДЛП в случае протекаемых и частично протекаемых цепей происходят, когда градиент скорости $\dot{\gamma}$ достигает критического значения $\dot{\gamma}_{kp}$, равного $(2\tau)^{-1}$. Однако тогда ДЛП сравнительно мало (рис. 5). Этим объясняются отмеченные выше экспериментальные трудности определений $\dot{\gamma}_{kp}$ для частично протекаемых цепей.

Изображенные на рис. 5 зависимости приведенного ДЛП от $\dot{\gamma}\tau$, демонстрирующие обострение перехода клубок–развернутая цепь при снижении гидродинамической проницаемости цепи, рассчитаны для макромолекул, которые содержат равное число сегментов. Полидисперсность исследуемых объектов действует в противоположном направлении, “размазывая” переход по шкале градиентов. Хотя, согласно данным работы [10], полидисперсность образцов хитозана, выделенных в мягких условиях, невелика $M_w/M_n < 1.3$, она также должна влиять на ход зависимости Δn от $\dot{\gamma}$. Однако при расчетах кривой 1 на рис. 5 не была учтена частичная проницаемость макромолекул. Принимая во внимание противоположную направленность двух эффектов (полидисперсности и частичной проницаемости макромолекул), можно полагать, что зависимости $\Delta n/\Delta n_\infty$ от $\dot{\gamma}\tau$ для протекаемых цепей одной ММ и частично протекаемых цепей, слабо отличающихся по ММ, близки. При $\dot{\gamma}\tau > 0.5$ в соответствии с данными рис. 5 для описания этих зависимостей пригодна следующая аппроксимационная формула:

$$\Delta n = K \Delta n_\infty [1 - \exp[(1 - 2\tau\dot{\gamma})/3]^{0.6}] \quad (10)$$

Здесь K – безразмерный параметр, смысл которого будет пояснен ниже.

Значения τ и K находили совмещением экспериментальных зависимостей Δn от $\dot{\gamma}$ и функции вида (10), добиваясь минимума суммы квадрата отклонений. Результаты такого совмещения представлены на рис. 5. Видно, что экспериментальные точки достаточно близки к рассчитанным кривым. Это является дополнительным аргументом в пользу

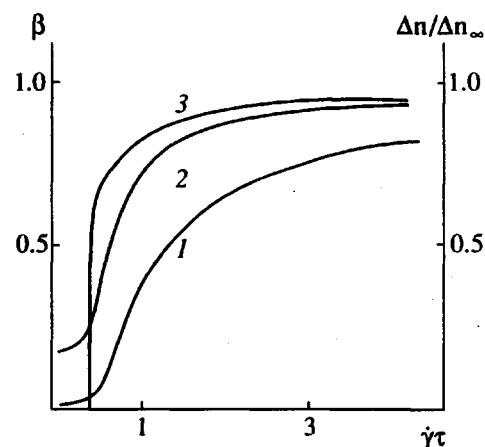


Рис. 5. Теоретические зависимости приведенного ДЛП $\Delta n/\Delta n_\infty$ (1, 2) и средней степени развернутости цепи β (3) от $\dot{\gamma}\tau$ в продольном потоке для протекаемых цепей с $N = 30$ (1, 3) и для непротекаемых цепей с $N = 1000$ (2).

правильности выбора аппроксимирующей функции, отражающей градиентную зависимость ДЛП при динамическом фазовом переходе второго рода.

Результаты определений времен релаксации τ методом ДЛП в продольном потоке приведены в таблице. Сравнивая их со значениями τ , найденными методом ДЛП в сдвиговом потоке, нетрудно убедиться, что эти величины хорошо согласуются друг с другом. В среднем “продольное” время релаксации превосходит “сдвиговое” на 1/4. Расхождение, вероятно, связано с частичной проницаемостью макромолекул исследуемого полимера, которую при современном состоянии теории динамики цепи в продольном потоке невозможно учесть количественно. Другая возможная причина – различное влияние полидисперсности исследованного объекта на градиентные зависимости, регистрируемые двумя использованными методами.

По значениям τ , найденным в экспериментах с продольным потоком, были вычислены критические скорости деформации $\dot{\gamma}_{kp} = (2\tau)^{-1}$, определяющие границу области перехода цепей в развернутое состояние (таблица). Изменения $\dot{\gamma}_{kp}$ при вариации c_n и c_c обусловлены теми же причинами, которые уже были отмечены при обсуждении концентрационных зависимостей τ . Молекулярные взаимодействия, играющие все большую роль при возрастании c_n , обуславливают рост эффективного времени релаксации цепей и смещают область их перехода в развернутое состояние в сторону меньших скоростей деформации. Уменьшение ионной силы раствора увеличивает электростатическое отталкивание заряженных звеньев цепи. Степень набухания макромолекулярного клубка и

время релаксации растут. Это опять же смещает область перехода в сторону малых $\dot{\gamma}$.

В заключение остановимся на вопросе об эффективности воздействия продольного потока на макромолекулы хитозана. Согласно данным работы [18], это воздействие может быть ослаблено влиянием частично развернутых цепей на структуру самого потока, генерируемого в зазоре между соосными капиллярами. В поле скоростей появляются ротационные компоненты, деформационное воздействие на макромолекулу становится знакопеременным, степень развернутости падает. Согласно данным работы [19], эти эффекты усиливаются с ростом концентрации полимера. Для их учета в выражение (10) был введен параметр $K \leq 1$. Значению $K = 1$ соответствует чисто продольный поток.

Полученные при анализе экспериментальных зависимостей $\Delta n(\dot{\gamma})$ значения K приведены в таблице. То, что они ненамного ниже единицы, показывает, что для изученного диапазона концентраций хитозана генерируемое гидродинамическое поле достаточно близко к продольному. Это и обуславливает достижение приведенных ранее высоких степеней развернутости макромолекул хитозана. Вместе с тем, как видно из данных таблицы, при уменьшении ионной силы раствора значение K растет на 1/3, что свидетельствует о более эффективном воздействии продольного потока на набухшие клубки хитозана, чем на менее набухшие. Решение вопроса о том, является ли это общей закономерностью, требует проведения дополнительных экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller A., Odell J.A. // Colloid Polym. Sci. 1985. V. 263. № 3. P. 181.
2. Бресткин Ю.В., Готлиб Ю.Я., Клушин П.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1704.
3. Бресткин Ю.В., Дьяконова Н.Е., Френкель С.Я., Петропавловский Г.А., Холмуминов А.А., Бочек А.М., Агранова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 15.
4. Бресткин Ю.В., Агранова С.Я., Зоолшоев З.Ф., Красносельская И.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1346.
5. Бресткин Ю.В., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1319.
6. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
7. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные макромолекулы. Л.: Наука, 1985.
8. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
9. Sakurai K., Miyata M., Takahashi T. // Fiber (Sen-i-Gakkaishi). 1990. V. 46. № 2. P. 79.
10. Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Данилов С.Н. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 11. С. 2555.
11. Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
12. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
13. Любина С.Я., Стрелина И.А., Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Богатова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 25. № 7. С. 1467.
14. Погодина Н.В., Евлампиева И.П., Хрусталев А.З., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 240.
15. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. // Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
16. Peterlin A. // Polymer. 1961. V. 2. № 3. P. 257.
17. Hill T.L. Thermodynamics of Small System. New York; Amsterdam: W.A. Benjamin Inc., 1963. Pt. 1; 1964. Pt. 2.
18. Chow A., Keller A., Muller A.J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 250.
19. Бресткин Ю.В., Амрибахишов Д.Х., Агранова С.А., Холмуминов А.А., Баранов В.Г., Френкель С.Я. // Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук. 1988. № 4. С. 99.

Flow Birefringence and Optical Anisotropy of the Molecules of Cyanoethylated Cellulose Esters

Yu. V. Brestkin, I. A. Strelina, Z. F. Zoolshoev, and L. A. Nud'ga

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—Dynamics of partly permeable chitosan chains in acetic acid solutions was studied by the flow birefringence technique in longitudinal and shear flows. Chitosan macromolecules transform into an almost completely uncoiled state on exposure to a strong longitudinal hydrodynamic field. An increase in the concentration and/or a decrease in the ionic strength of the chitosan solution lead to a growth of the effective deformation relaxation time of the whole chain, and shift the transition toward lower deformation rates. There is a good agreement between the chain relaxation times obtained by the FBR technique for the shear and longitudinal flows.