

Член-корреспондент АН СССР В. Н. ЦВЕТКОВ, Е. И. РЮМЦЕВ,
И. Н. ШТЕННИКОВА, Т. В. ПЕКЕР, Н. В. ЦВЕТКОВА

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В РАСТВОРАХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза и ее производные с давних пор служили примером полимерных молекул с повышенной жесткостью молекулярной цепи. Однако в последнее время такое представление вновь стало предметом дискуссии в связи с распространением другой точки зрения, согласно которой большие размеры молекул полисахаридов не являются следствием повышенной жесткости их цепи, а вызваны исключительно сильным влиянием эффектов исключенного объема в системе полимер — растворитель (¹⁻³).

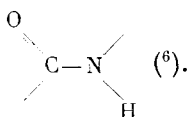
Учитывая сказанное, для решения вопроса о жесткости молекул производных целлюлозы представляется весьма существенным привлечение другого метода, свободного от модельных предположений гидродинамических теорий и независимого от термодинамических свойств раствора. Таким методом может служить изучение электрооптических свойств (эффект Керра) растворов обсуждаемых полимеров. Использование этого метода для гибкоцепных полимерных молекул не эффективно. Действительно, вследствие большой гибкости молекулярной цепи вращение полярных групп молекулы коррелировано между группами весьма слабо и ориентация в электрическом поле той или иной группы происходит практически независимо от ориентации других. Поэтому эффект Керра, наблюдаемый в растворе такого полимера, обычно как по знаку, так практически и по величине не отличается от эффекта, наблюдаемого в растворе соответствующего мономера равной концентрации (^{4, 5}), и, следовательно, не может дать информации о структуре и конформации полимерной цепи.

Напротив, в растворах жесткоцепных полимеров было обнаружено весьма большое электрическое двойное лучепреломление, показавшее, что для молекул этих полимеров характерны большие значения дипольного момента и кинетической жесткости*, обеспечивающие вращение молекулы как целое в электрическом поле (^{6, 7}).

В настоящей работе сообщаются результаты исследования эффекта Керра в разбавленных растворах некоторых эфиров целлюлозы в диоксане. Параллельно изучалось также двойное лучепреломление Δn_g в потоке в тех же растворах с целью определения оптической сегментной анизотропии молекул. Исследуемые образцы были нефракционированными полимерами, отличающимися строением замещающих эфирных групп. Степени замещения в различных образцах несколько различались и лежали в пределах от 2 до 3. Строение замещающих радикалов, молекулярные веса макромолекул M (определенные по диффузии и седиментации) и их мономерных звеньев M_0 , характеристические вязкости $[\eta]$ в диоксане и другие данные для исследованных эфиров приведены в табл. 1. Характеристические величины двойного лучепреломления в потоке $[n]/[\eta] \equiv \Delta n_g / [(\eta - \eta_0) \cdot g]$ (η и $\eta_0 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ — вязкости раствора и растворителя, g — скорость сдвига) у различных образцов отличаются не только по ве-

* Под кинетически жесткой молекулой здесь понимается молекула, для которой время поворота как целое в электрическом поле меньше времени ее деформации за счет независимого вращения отдельных полярных групп или участков молекулярной цепи.

личине, но и по знаку, в зависимости от анизотропии боковых замещающих групп. Особенно велика отрицательная анизотропия у карбанилата целлюлозы в соответствии с большой жесткостью и анизотропией ее бокового радикала, кроме фенильного цикла, содержащего амидную группу



В постоянном и низкочастотном электрических полях в растворах всех эфиров было обнаружено большое двойное лучепреломление Δn , пропорциональное квадрату эффективной напряженности поля E^2 , а по знаку совпадающее с двойным лучепреломлением в потоке того же раствора. Постоянные Керра $K = \Delta n / CE^2$, экстраполированные на область нулевой концентрации ($C \rightarrow 0$), приведены в табл. 1. Значения K в сотни и тысячи раз превосходят постоянные Керра, получаемые обычно для гибкоцепных полимеров (⁴, ⁵), и близки к значениям, полученным для жесткоцепных молекул с лестничной структурой (⁷).

В синусоидальном электрическом поле в области частот $\nu \approx 10^3 - 10^5$ гц в растворах всех образцов имеет место резкая дисперсия эффекта Керра, при которой с возрастанием ν двойное лучепреломление падает практически до нуля (см. рис. 1). Это значит, что наблюдаемое двойное лучепреломление и его релаксация вызваны дипольной ориентацией растворенного полимера, тогда как ориентация за счет диэлектрической анизотропии молекул не играет заметной роли (⁸). Поэтому для монодисперсного (по массам частиц) образца кривая дисперсии (рис. 1) должна соответствовать формуле $\Delta n_\nu / \Delta n_0 = (1 + 4\pi^2\nu^2\tau^2)^{-1}$, где Δn_0 и Δn_ν — двойное лучепреломление в постоянном и периодическом поле (частоты ν) соответственно, а τ — время дипольно-ориентационной релаксации, связанное с коэффициентом вращательной диффузии D частицы соотношением $D = 1/2\tau$. Применение этих формул к экспериментальным кривым дисперсии показывает, что

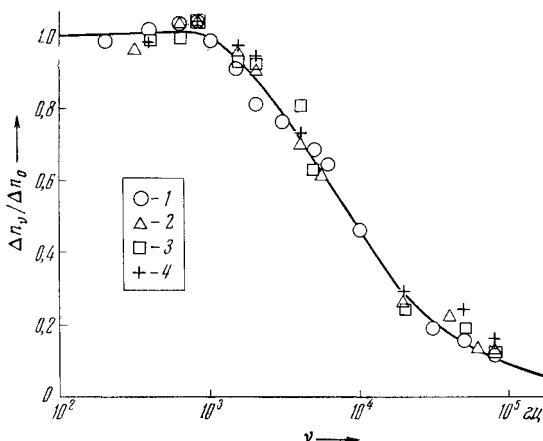
Таблица 1

Гидродинамические, динамооптические и электрооптические характеристики молекул эфиров целлюлозы в диоксане при 20° С

Эфир целлюлозы	Замещающая группа	M_0	$M \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^{-5}$	$K \cdot 10^{10}$	$\tau \cdot 10^6$	F	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{18}, \text{см}^3$	$\frac{\mu^2}{M} \cdot 10^{18}$	$\mu \cdot D$	$V_0 \cdot D$
Фенилкарбамат целлюлозы		355	1,72	3,4	-125	-48	6-3	0,38	-1530	7,5	114	0,85
Бензоат целлюлозы		474	4,7	5,7	-35	-10	30-10	0,35	-447	5,8	165	0,80
Дифенилацетат целлюлозы		443	2,5	2,6	+52	+0,9	4-2	0,41	1030	0,23	23	0,20
Этилцеллюлоза	$-\text{C}_2\text{H}_5$	246	0,86	2,5	+30	+25,0	3-0,2	0,29	396	16,5	117	1,0
Бензилцеллюлоза	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	390	0,30	0,6	+25	+6,0	2-0,3	0,38	294	5,35	42	0,7
Дифенилфосфат карбамата целлюлозы		712	10,0	4,9	+49	+25,0	20-10	0,83	626	10,5	320	1,4
Бутират целлюлозы	$-\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$	372	7,8	6,5	+4,7	+0,4	40-30	0,43	61	1,75	116,5	0,4

последние фактически описываются спектром времен релаксации, интервал которого указан в табл. 1. Хотя для каждого образца этот интервал не очень велик, он указывает на наличие полидисперсности (по массам) исследованных образцов. Поэтому для характеристики вращательной подвижности частиц полидисперсного образца применялось среднее значение $\bar{\tau}$, вычисляемое по формуле $\bar{\tau} = \Sigma \tau_i \left(\frac{\Delta n_{\nu}}{\Delta n_0} \right)_i / \Sigma \left(\frac{\Delta n_{\nu}}{\Delta n_0} \right)_i$. Между величинами D и $[\eta]$ существует общее теоретическое соотношение $DM[\eta]\eta_0 = FRT$, где R — газовая постоянная, T — температура, а F — численный коэффициент, величина которого зависит от модельных свойств частицы ⁽⁹⁾.

Рис. 1. Зависимость относительного двойного лучепреломления $\Delta n_{\nu} / \Delta n_0$ от частоты ν электрического поля для растворов этилцеллюлозы в диоксане. Величины Δn_0 и Δn_{ν} — двойное лучепреломление в постоянном поле и в поле с частотой ν соответственно. Концентрация растворов (г/см³): 1 — $1,28 \cdot 10^{-2}$; 2 — $0,65 \cdot 10^{-2}$; 3 — $0,3 \cdot 10^{-2}$; 4 — $0,167 \cdot 10^{-2}$.



В частности, для статистически свернутых цепных молекул согласно различным теориям можно ожидать для F величину в пределах от 0,1 до 1. Величины F , вычисленные по экспериментальным значениям $[\eta]$ и средним для каждого образца $\bar{\tau}$, приведены в табл. 1. Все полученные значения F лежат в пределах, предсказываемых теориями для цепных молекул. Это значит, что частицей, ответственной за наблюдаемый эффект Керра (так же, как и за вязкость раствора), является макромолекула исследуемых образцов, вращающаяся в электрическом поле. Таким образом, подобно всем другим исследованным ранее жесткоцепным полимерам ^(6, 7), молекулам эфиров целлюлозы присуща большая кинетическая жесткость. Для этой жесткой структуры характерно наличие дальней корреляции в ориентациях полярных групп и связей молекулярной цепи, вследствие чего молекула имеет значительный жестко связанный с ней дипольный момент, ответственный за ее ориентацию в электрическом поле.

Весьма существенно, что для всех исследованных образцов двойное лучепреломление в электрическом поле имеет тот же знак, что и в потоке, и, следовательно, направление диполя в молекуле совпадает с направлением ее наибольших геометрических размеров. В этом свойстве проявляется общая закономерность для всех жесткоцепных молекул.

В недавно предложенной теории эффекта Керра ⁽¹⁰⁾ было показано, что в статистически свернутой цепной молекуле достаточно большой длины (гауссова область) внутримолекулярный ориентационно-полярный порядок осуществляется за счет продольных (относительно цепи) составляющих диполей мономерных звеньев, тогда как нормальные к цепи составляющие мономерных диполей в среднем взаимно компенсированы. Таким образом, для жесткой гауссовой цепи полярная ось (диполь молекулы) совпадает с оптической осью и вектором $\hbar$, соединяющим концы молекулярной цепи.

Величина постоянной Керра в гауссовой области равна:

$$K_{\infty} = B(3/5)(\alpha_1 - \alpha_2)(2\mu^2/M), \quad (1)$$

где множитель B зависит от показателя преломления n и диэлектрической постоянной ϵ раствора

$$B = \pi N_A (n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2 / 1215n (kT)^2,$$

$(\alpha_1 - \alpha_2)$ — оптическая анизотропия сегмента Куна, μ — дипольный момент молекулы, равный $\mu = \mu_{0\parallel} \sqrt{MS/M_0}$, где $\mu_{0\parallel}$ — составляющая дипольного момента мономерного звена, параллельная к направлению цепи, M_0 — молекулярный вес мономерного звена, S — число мономерных звеньев в сегменте. Молекулярный вес большинства исследованных эфиров целлюлозы (табл. 1) $> 10^5$, что практически можно считать гауссовой областью^(11, 12) и принять экспериментальные значения K (табл. 1) равными K_∞ . По этой же причине анизотропия сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)$ может быть определена по экспериментальным значениям $[\eta] / [\eta]$ с применением известной формулы Куна для гауссовой цепи⁽⁹⁾. Полученные значения $\alpha_1 - \alpha_2$ приведены в табл. 1. С использованием экспериментальных данных табл. 1 и формулы (1) были вычислены величины μ^2/M и μ для исследуемых молекул (табл. 1). Величина μ дипольного момента, жестко связанного с молекулой (параллельно вектору h), для эфиров целлюлозы составляет десятки и сотни дебаев. Если учесть, что равновесная жесткость, определяемая значением S , для разных эфиров по порядку величины одинакова, и принять $S = 40$ ⁽⁹⁾, то по значениям μ , M , M_0 и S можно вычислить $\mu_{0\parallel}$ — составляющую дипольного момента мономерного звена, параллельную молекулярной цепи и ответственную за наблюдаемый эффект Керра. Полученные величины $\mu_{0\parallel}$ также приведены в табл. 1. Они составляют около одного дебая, разумно коррелируя со структурой мономерных звеньев исследуемых полимеров. Существенную роль в образовании $\mu_{0\parallel}$ могут играть, в частности, дипольные связи C—O, входящие в глюкозидные циклы цепи.

Таким образом, рассмотренные электрооптические свойства показывают, что для молекул эфиров целлюлозы характерна большая жесткость как равновесная (определяемая числом S), так и кинетическая, проявляющаяся в низкочастотной дисперсии эффекта Керра.

Полученные результаты приводят к выводу, что применение электрооптического метода к производным целлюлозы является весьма эффективным при изучении их полидисперсности, конформационных динамических и структурных свойств этого весьма широкого и важного класса полимеров.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
12 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpolymer Forschung, **3**, 196 (1963). ² W. Brown, D. Henley, Makromol. Chem., **62**, 164 (1963); **64**, 49 (1963); **75**, 179 (1964); **79**, 68 (1964). ³ G. Meyerhoff, N. Sütterlin, Makromol. Chem., **87**, 258 (1965). ⁴ В. А. Марицин, Л. В. Полякова, С. С. Королькова, Вестн. Ленингр. ун-в., сер. физ.-хим., **16**, № 3, 73 (1958). ⁵ C. G. LeFevre, R. I. W. LeFevre, J. Chem. Soc., **1958**, 1648; **1960**, 1814; **1962**, 1494, 4003; **1963**, 1880, 3188, 3547. ⁶ В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова и др., Высокомолек. соед., **A10**, 2132 (1968). ⁷ В. Н. Цветков, К. А. Андрианов и др., Высокомолек. соед., **A14**, № 8 (1972). ⁸ A. Peterlin, H. A. Stuart, Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik, Leipzig, **8**, 1 (1943). ⁹ В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964. ¹⁰ В. Н. Цветков, ДАН, **205**, № 2 (1972). ¹¹ В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Сборн. Целлюлоза и ее производные, М., 1963, стр. 80. ¹² H. Janeschitz-Kriegl, W. Burchard, J. Polym. Sci. A—2, **6**, 1953 (1968).