

УДК 541 (64+24) :547.458.81:535.557

**ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В РАСТВОРАХ  
КАРБАНИЛАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЗАВИСИМОСТИ  
ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА**

*Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева,  
Н. В. Погодина, Э. У. Уринов, Л. И. Кущенко,  
П. Н. Лавренко*

Исследованы электрооптические, динамооптические и гидродинамические свойства растворов ряда фракций карбанилата целлюлозы (КЦ) в диоксане и этилацетате. В переменном электрическом поле наблюдается сильная дисперсия эффекта Керра, указывающая на дипольно-ориентационный механизм электрического двойного лучепреломления и на его релаксацию. Сопоставление времен релаксации фракций с их молекулярными весами и характеристическими вязкостями приводит к выводу, что механизмом, ответственным за эффект Керра, является вращение молекулы как целого в электрическом поле (кинетически жесткая молекула). Зависимость времени релаксации от молекулярного веса  $M$  показывает, что с увеличением  $M$  конформация молекул КЦ изменяется от слабо изогнутого стержня до жесткого гауссова клубка. К такому же выводу приводят изучение зависимости равновесного значения константы Керра  $K$  от  $M$ . При этом в гауссовой области (большие  $M$ ) эффект Керра зависит от продольной (относительно цепи) составляющей дипольного момента, образуемой связями С—О, входящими в глюкозидный цикл. В области малых  $M$  заметную роль в двойном лучепреломлении начинают играть поперечные составляющие мономерных диполей.

В работе [1] методом электрического двойного лучепреломления (Керр-эффект) было показано, что молекулам эфиров целлюлозы в растворе присуща большая кинетическая жесткость и установлено наличие дальней корреляции в ориентациях полярных групп и связей молекулярной цепи. Эти особенности структуры молекул эфиров целлюлозы являются причиной того, что в их растворах, как и в растворах других жесткоцепных полимеров [2–4], в электрическом поле наблюдается большое по величине двойное лучепреломление с характерной дисперсией эффекта в низкочастотной области поля.

Характерной особенностью всех исследованных жесткоцепных полимеров является зависимость эффекта Керра в их растворах от молекулярного веса исследуемого образца [2–4]. В этой зависимости проявляется отклонение конформационных свойств их молекул от свойств гауссовых цепей. С эфирами целлюлозы такие исследования до настоящего времени не проводились. Однако для них имеются данные о зависимости приведенного двойного лучепреломления в потоке от молекулярного веса [5, 6].

В связи с этим в данной работе исследуются электрооптические свойства растворов ряда фракций карбанилата целлюлозы (КЦ) в зависимости от их степени полимеризации. Параллельно проводятся измерения вязкости, седиментации, диффузии и двойного лучепреломления в потоке в растворах тех же фракций. Полученные результаты используются для характеристики равновесной и кинетической гибкости, оптической анизотропии и дипольных моментов молекул КЦ.

Образец КЦ получали по следующей методике. Предварительно активированный хлопковый линтер помещали в пиридин, отжимали до двукратного веса, обрабатывали в течение 24 час. фенилизоцианатом (2 моля изоцианата на один гидроксил глюкозного звена) в среде ДМСО при 20°. Из реакционной смеси КЦ осаждали метанолом; очистку проводили переосаждением из смеси метиленхлорид — метанол (9 : 1) метиловым спиртом.

Таблица 1

Гидродинамические свойства фракций карбанила целлюлозы  
в этилацетате и диоксане

Фракция, №	Степень замещения	$M_0$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$D_0 \cdot 10^7$		$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$Z$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , $\text{см}^3/\text{г}$ (диоксан)
				этилацетат	диоксан			
1	2,16	419	8,3	5,4	2,3	107	256,0	0,78
2	2,09	411	7,0	5,8	2,5	84	204,0	0,56
3	2,24	428	7,0	8,0	2,8	61	142,0	0,53
4	1,92	390	6,9	7,3	2,6	66	169,0	0,45
5	2,20	424	5,5	8,8	3,2	44	103,0	0,43
6	2,21	425	6,1	9,3	3,6	46	108,0	0,32
7	2,22	426	5,4	9,6	3,4	39	92,0	0,30
8	1,84	381	5,3	10,9	4,1	34	88,6	0,26
9	2,23	427	4,8	12,1	4,9	28	64,6	0,24
10	2,29	434	4,7	13,8	4,7	24	54,6	0,18
11	1,56	347	3,9	19,4	--	14	40,5	0,09

Методом дробного осаждения (в системе бензол — метанол) образец фракционировали на ряд фракций; степень замещения в каждой фракции определяли по элементному анализу (методом Кельдяля). Полученные данные и соответствующие им молекулярные веса мономерного звена  $M_0$  фракций приведены в табл. 1.

$$\text{Характеристические вязкости фракций } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

( $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости раствора и растворителя,  $c$  — концентрация) измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда в диоксане при 21°. Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  измеряли на поляризационном диффузометре [7] в диоксане и в этилацетате при 23°; инкремент показателей преломления  $\Delta n/\Delta c = 0,141$  в диоксане и 0,180 в этилацетате. Седиментационный анализ растворов фракций в этилацетате производили на ультрапентрифуге МОМ G-120 (Венгрия) с использованием поляризационно-интерферометрической оптики [8, 9]. Изучение зависимостей коэффициента седиментации  $S(c)$  и  $D(c)$  показало, что измеренные при конечных концентрациях в интервале  $c = (0,02-0,10) \text{ г/дл}$  коэффициенты седиментации и диффузии практически равны их предельным значениям  $S_0$  и  $D_0$  (при  $c \rightarrow 0$ ). Молекулярные веса фракций  $M_{SD}$  определяли по формуле Сведберга по данным измерений в этилацетате с использованием удельного парциального объема  $\bar{v} = 0,72$  (этилацетат).

Измерения двойного лучепреломления в потоке  $\Delta n$  растворов в диоксане проводили в титановом приборе с внутренним ротором методом [10] при 21°.

Для измерения электрического двойного лучепреломления  $\Delta n$  применяли визуальную оптическую методику [11]. Измерения проводили в синусоидальных электрических полях в интервале частот  $20-7 \cdot 10^5 \text{ Гц}$  и в области напряжений до 3000 в. Использовали стеклянную ячейку Керра длиной 3 см с расстоянием между титановыми электродами 0,25 мм. Растворителем служил диоксан. Температура опытов составляла 21°. Равновесные значения двойного лучепреломления определяли в полях достаточно низкой частоты, где для исследуемой фракции дисперсия эффекта Керра отсутствовала. Изучение дисперсии эффекта Керра проводили при различных концентрациях и частотах, но при постоянном эффективном напряжении электрического поля; концентрацию растворов изменяли от 1,5 до 0,1 г/дл.

**Гидродинамические свойства.** Результаты гидродинамических исследований и полученные молекулярные веса  $M_{SD}$  представлены в табл. 1. Здесь же приведены степени полимеризации  $Z = M_{SD}/M_0$  с учетом соответствующих степеней замещения. Зависимости  $S_0$ ,  $D_0$  и  $[\eta]$  от  $Z$  (рис. 1) в исследованном интервале степеней полимеризации могут быть описаны следующими уравнениями:

$$D_0 = 9,6 \cdot 10^{-6} Z^{-0,68}; [\eta] = 0,41 Z^{0,95} \quad \text{— в диоксане}$$

$$D_0 = 9,6 \cdot 10^{-6} Z^{-0,68}; [\eta] = 0,41 Z^{0,95} \quad \text{— в диоксане}$$

Для количественной оценки равновесной жесткости молекулярной цепи КЦ можно применить теорию поступательного трения червеобразных цепей [12, 13], пренебрегая влиянием эффекта исключенного объема, поскольку для жесткоцепных полимеров оно весьма незначительно [14, 15].

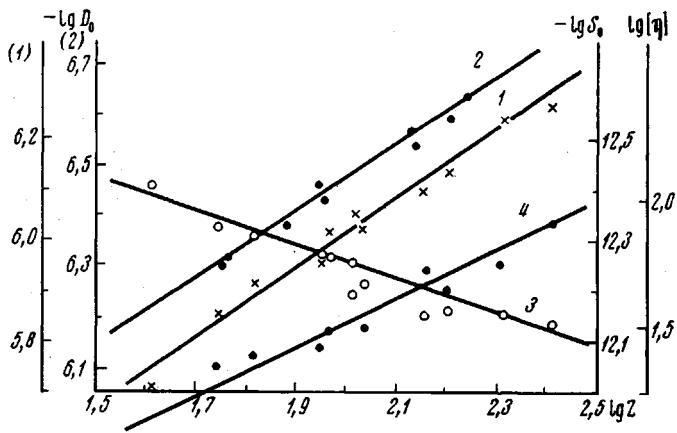


Рис. 1. Зависимость  $D_0$  (1, 2),  $S_0$  (3) и  $[\eta]$  (4) для фракций КЦ от степени полимеризации  $Z$  в этилацетате (1, 3) и диоксане (2, 4)

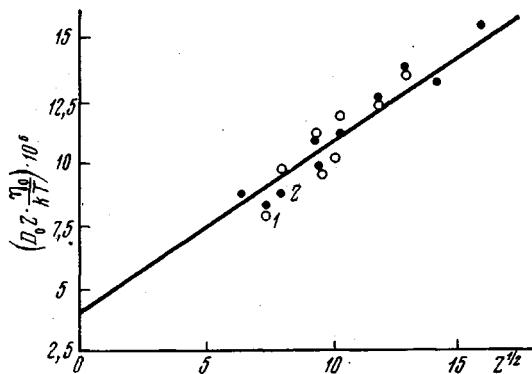


Рис. 2. Зависимость  $D_0 Z \eta_0 / kT$  от  $Z^{1/2}$  для фракций КЦ в диоксане (1) и этилацетате (2)

Для червеобразных цепей длиною  $L$  больше 2,2 Å  $D_0$  связан с величиной статистического сегмента Куна  $A$ , диаметром полимерной цепи  $d$  и  $Z$  соотношением

$$D_0 Z \eta_0 / kT = \frac{Z^{1/2}}{P(\lambda A)^{1/2}} + \left( \frac{1}{3\pi\lambda} \right) \left[ \ln \frac{A}{d} - 1,43 \right], \quad (1)$$

где  $\lambda$  — проекция мономерного звена на направление молекулярной цепи, равная для целлюлозной цепи 5,15 Å,  $P$  — гидродинамическая постоянная, равная 5,1 [13] и 7,35 [12]. Откладывая по экспериментальным данным левую часть уравнения (1) как функцию  $Z^{1/2}$ , по наклону полученной прямой (рис. 2) при  $P=5,1$  получаем величину  $A=160$  Å, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует диаметру червеобразной цепи  $d=6$  Å. Число глюкозидных циклов в одном сегменте  $s=A/\lambda=30$ .

При определении величины  $A$  мы предположили, что имеющееся по фракциям незначительное различие в степенях замещения не влияет

заметным образом на равновесную жесткость исследуемых полимерных цепей. Полученное значение  $A$  согласуется с величиной  $A$ , приведенной в работе [6].

Наши экспериментальные результаты охватывают область изменения параметра  $x=2L/A$  ( $L$  – контурная длина цепи) при  $A=160 \text{ \AA}$  от 16,5 до 3,5. В работе [16] показано, что в этой области значений  $x$  теория характеристической вязкости червеобразных цепей [17] при количественном определении степени равновесной жесткости не приводит к разумным ре-

Таблица 2

Динамооптические и электрооптические характеристики молекул карбанилата целлюлозы в диоксане при  $20^\circ$

Фракция, №	$x$	$-\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	$\tau \cdot 10^8$	$F$	$-K \cdot 10^{10}$	$K/K_\infty$
1	16,5	74,6	—	—	27,0	0,96
2	13,1	70,0	4,5	0,33	27,0	0,96
3	9,2	69,8	3,4	0,29	25,0	0,89
4	10,9	68,0	2,9	0,31	26,0	0,93
5	6,6	63,8	2,0	0,28	19,0	0,68
6	6,9	63,0	2,0	0,22	17,0	0,61
7	5,9	69,0	2,0	0,18	15,0	0,54
8	5,7	52,0	1,6	0,17	11,0	0,39
9	4,2	48,0	0,8	0,25	9,5	0,34
10	3,5	—	0,3	0,43	7,0	0,25

зультатам. Аналогичная ситуация имеет место и для данных по вязкости, полученных в настоящей работе.

**Двойное лучепреломление в потоке.** Двойное лучепреломление  $\Delta n$  в растворах всех фракций КЦ отрицательно по знаку и пропорционально напряжению сдвига  $g(\eta - \eta_0)$  во всей области использованных значений градиента скорости  $g$ . По наклонам прямых  $\Delta n = f(g)$  определены характеристические величины  $\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} (\Delta n/g\eta_0 c) = [n]$ . Полученные значения приведенного

двойного лучепреломления  $[n]/[\eta]$  для фракций КЦ представлены в табл. 2. Наличие зависимости  $[n]/[\eta]$  от  $Z$  (рис. 3) показывает, что оптические свойства макромолекул КЦ в исследованной области  $Z$  не подчиняются гауссовой статистике.

Область значений  $Z$ , где эти отклонения отчетливо проявляются, соответствует области молекулярных весов, в которой наблюдалась такая же зависимость для трикарбанилата целлюлозы в бензофеноне [6].

С возрастанием  $Z$   $[n]/[\eta]$  асимптотически приближается к предельному значению  $([n]/[\eta])_\infty = -75 \cdot 10^{-10}$ . Эта величина находится между значением  $-123 \cdot 10^{-10}$ , полученным в работе [1], и величинами  $-41,5 \cdot 10^{-10}$  и  $-32 \cdot 10^{-10}$ , найденными в работе [6] для растворов КЦ в бензофеноне. Указанные различия, по нашему мнению, следует отнести не только за счет специфического влияния растворителя и температуры, но прежде всего, за счет различий в структуре исследовавшихся образцов КЦ (степени замещения).

Асимптотический предел  $([n]/[\eta])_\infty$  соответствует области молекулярных весов, где молекулы КЦ могут быть моделированы гауссовыми клубками, для которых выполняется формула Куна [18]

$$([n]/[\eta])_\infty = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2+2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (2)$$

Используя уравнение (1) и найденное значение  $([n]/[\eta])_\infty = -75 \cdot 10^{-10}$ , получим величину анизотропии статистического сегмента

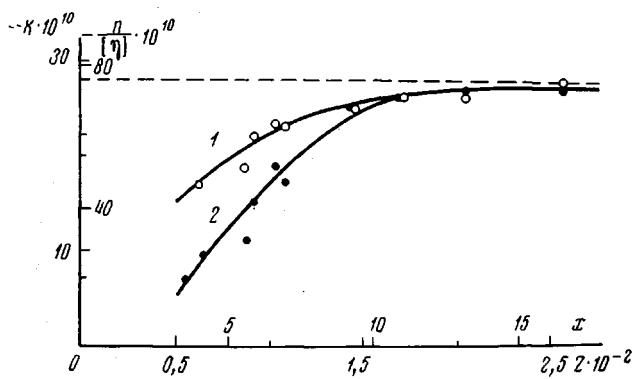


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]/[\eta]$  (1) и  $K$  (2) от  $Z$  и  $x$  для растворов фракций КЦ в диоксане

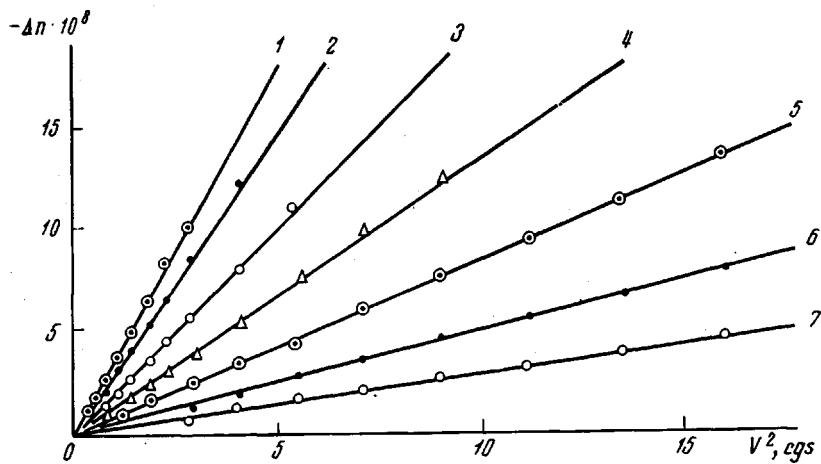


Рис. 4. Зависимость  $\Delta n$  от  $V^2$  для растворов фракций 2 КЦ в диоксане при  $v=1$  кг/л и  $c \cdot 10^2 = 0,885$  (1);  $0,653$  (2);  $0,407$  (3);  $0,298$  (4);  $0,180$  (5);  $0,107$  (6) и  $0,0572$  г/см<sup>3</sup> (7)

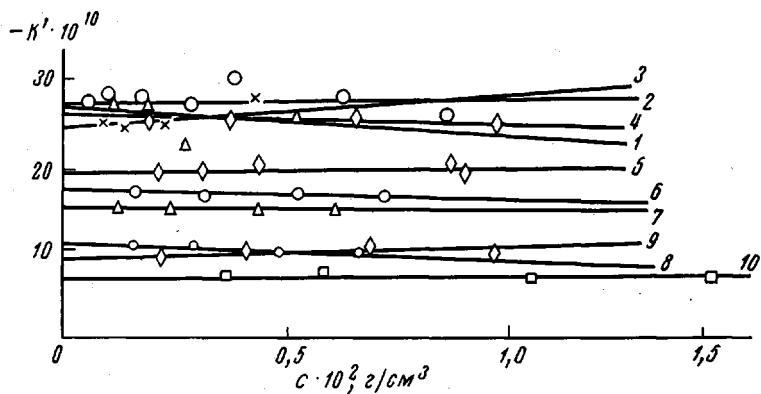


Рис. 5. Зависимость  $K'$  от концентрации растворов фракций КЦ в диоксане. Здесь и на рис. 7, 8 цифры у кривых — номера фракций в табл. 1 и 2

цепи КЦ в диоксане  $\alpha_1 - \alpha_2 = -1100 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  и разность главных поляризумостей мономерного звена в направлениях, параллельном и перпендикулярном цепи  $\Delta a = a_{\parallel} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2)/s = -36,4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Большая отрицательная оптическая анизотропия мономерного звена КЦ является следствием наличия в нем анизовитропных карбонильных заместителей, содержащих кроме фенильных циклов амидные группы. Поэтому величина  $\Delta a$  и соответственно  $[n]/[\eta]$  должны быть чувствительны к степени замещения. Эта чувствительность, по-видимому, проявляется в некотором разбросе экспериментальных точек около кривой 1 на рис. 3, поскольку степени замещения в различных фракциях неодинаковы (табл. 1).

**Двойное лучепреломление в электрическом поле.** В растворах всех фракций КЦ в диоксане было обнаружено большое по величине и отрицательное по знаку электрическое двойное лучепреломление. Величина  $\Delta n$  по всей области использованных напряжений и концентраций оказалась пропорциональной квадрату эффективной напряженности поля  $E^2$ . Иллюстрацией служит рис. 4, где представлена зависимость  $\Delta n$  от квадрата разности потенциалов  $V^2$

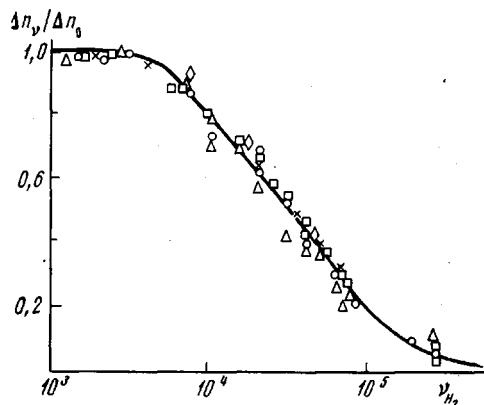


Рис. 6. Зависимость  $\Delta n_v / \Delta n_0$  от частоты электрического поля для растворов фракции 2 КЦ в диоксане в интервале  $c = (0,2-0,9) \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$

приложенной к электродам ячейки для растворов одной из фракций КЦ.

По наклонам прямых рис. 4 были определены величины двойного лучепреломления, отнесенные к единице концентрации и напряженности поля  $\Delta n/cE^2 = K'$ . Концентрационная зависимость величин  $K'$  для всех фракций в области низких частот, где отсутствует дисперсия эффекта (равновесные значения), представлена на рис. 5. Равновесные значения постоянной Керра  $K = \lim_{c \rightarrow 0} K'$ , полученные экстраполяцией кривых рис. 5

на нулевые концентрации (табл. 2) на два-три порядка превосходят величины  $K$  для гибкоцепных полимеров [19, 20].

С повышением частоты поля  $v$  наблюдается сильная дисперсия эффекта Керра. Двойное лучепреломление раствора  $\Delta n_v$  в области частот, характерной для каждой фракции, с ростом  $v$  уменьшается практически до нуля (предельное двойное лучепреломление по крайней мере на два порядка меньше равновесного значения  $\Delta n_0$ ). Зависимость относительных величин  $\Delta n_v / \Delta n_0$  от  $v$  для растворов фракции 2 различной концентрации (рис. 6) означает, что наблюдаемое двойное лучепреломление и его релаксация являются следствием дипольной ориентации молекул растворенного полимера, тогда как ориентацией молекул, вызванной анизотропией их поляризуемости, практически можно пренебречь [21].

Из рис. 6 видно, что для одной и той же фракции все экспериментальные точки группируются около одной дисперсионной кривой. Это значит, что в исследованной области концентраций релаксационные процессы практически не зависят от концентрации раствора, и следовательно, протекают на молекулярном уровне.

В то же время область частот, в которой наблюдается дисперсия, существенно зависит от молекулярного веса фракции. С увеличением  $M$  дисперсионные кривые смещаются в область более низких частот (рис. 7).

При обсуждении полученных экспериментальных данных следует учесть возможность двух различных механизмов ориентации полярных цепных молекул в электрическом поле.

Если вращения полярных групп, входящих в состав молекулы, коррелированы весьма слабо, то ориентация их в электрическом поле происходит практически независимо друг от друга. Как следствие таких внутримолекулярных вращений, в электрическом поле происходит изменение конформации макромолекул, т. е. она испытывает деформацию. Такую молекулу можно назвать кинетически гибкой. Этот механизм дипольной поляризации характерен для большинства гибкоцепных полимеров.

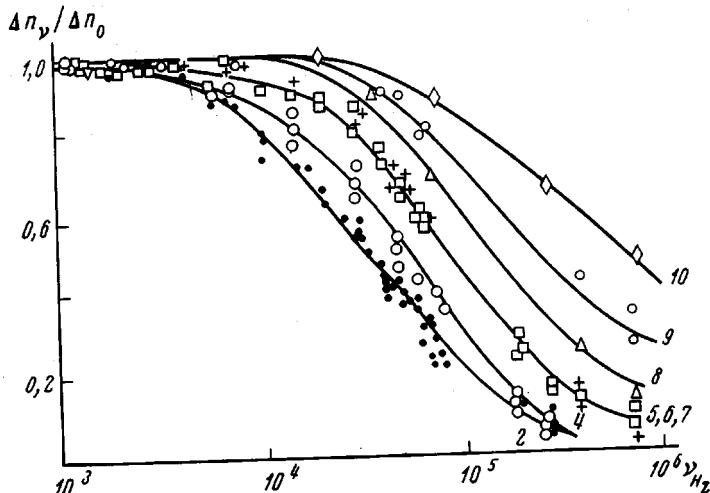


Рис. 7. Зависимость  $\Delta n_v / \Delta n_0$  от частоты электрического поля для растворов фракций КЦ различного молекулярного веса в диоксане

Напротив, при наличии сильной корреляции в ориентациях полярных групп молекулярной цепи вращение их в электрическом поле возможно лишь в той степени, в какой оно связано с вращением макромолекулы как целого. Другими словами, время ориентации такой макромолекулы как целого в электрическом поле меньше времени ее деформации, вызванной независимым вращением отдельных полярных групп или участков цепи. Такую молекулу можно назвать кинетически жесткой. В электрическом поле она ориентируется как целое без деформации под действием вращающей пары, которую испытывает молекулярный диполь, образованный векторной суммой дипольных моментов всех групп и участков цепи. Этот механизм дипольной ориентации характерен для жесткоцепных полимеров [2–4].

Решающим критерием в установлении возможной роли того или другого из двух возможных механизмов дипольной ориентации макромолекул являются кинетические (неравновесные) электрооптические свойства полимерного раствора. Полученные выше дисперсионные кривые позволяют охарактеризовать кинетику эффекта Керра временем дипольной релаксации  $\tau$ . Последнее вычисляется по известной формуле Дебая [21, 22]

$$\Delta n_v / \Delta n_0 = (1 + 4\pi^2 v^2 \tau^2)^{-1} \quad (3)$$

Применение уравнения (3) к различным участкам дисперсионных кривых рис. 7 показывает, что каждой из них соответствует некоторый спектр времен релаксации, о ширине которого можно судить по кривым рис. 8. Поскольку ширина каждого спектра весьма невелика ( $\tau$ , соответствующие одной фракции, отличаются не более, чем в 2–3 раза), а дисперсионные кривые для всех фракций лежат в области частот  $10^4$ – $10^6$  Гц, неизбежно заключение, что единственным механизмом, ответственным за наблюдавшийся эффект Керра, является ориентация полярных макромоле-

кул как целого в электрическом поле, тогда как деформационный механизм, связанный с «мелкомасштабным», внутримолекулярным вращением полярных групп, в измеряемом двойном лучепреломлении не проявляется. Некоторая ширина спектра  $\tau$  внутри каждой фракции есть следствие полидисперсности ее по молекулярным весам, т. е. по гидродинамическим размерам молекул.

Рис. 8. Зависимость  $\tau$  от частоты электрического поля, при которой измерена величина  $\Delta n_v$  для фракций КЦ

Рис. 9. Зависимость  $\lg D_r$  от молекулярного веса для фракций КЦ

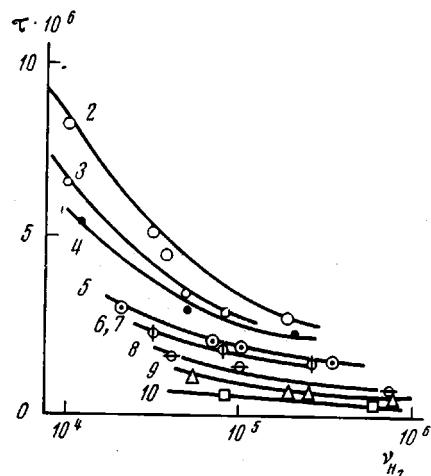


Рис. 8

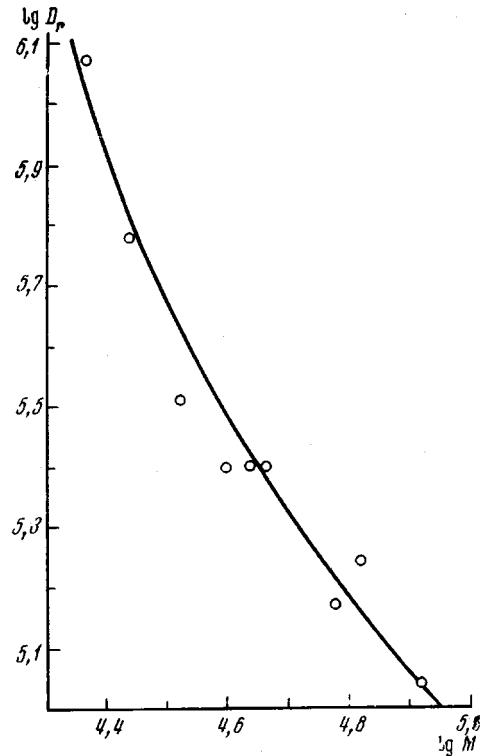


Рис. 9

Характеризуя процесс релаксации эффекта Kerra для каждой фракции средним временем релаксации  $\bar{\tau}$ , вычисленным по формуле (3) при частоте, для которой  $\Delta n_v / \Delta n_0 = 1/2$ , можно связать  $\bar{\tau}$  с коэффициентом вращательной диффузии молекул  $D_r$ , соотношением [21, 22]

$$D_r = 1/2\bar{\tau} \quad (4)$$

Значения  $\bar{\tau}$  приведены в табл. 2, а зависимость  $D_r$  от молекулярного веса представлена на рис. 9. Эта зависимость в логарифмическом масштабе имеет вид кривой, наклон которой с уменьшением  $M$  растет, оставаясь в пределах от 1,5 до 2,8, т. е. в пределах, соответствующих конформациям непротекаемого гауссова клубка и тонкого прямого стержня.

Для сопоставления абсолютных значений  $D_r$  с другим гидродинамическим параметром макромолекул — характеристической вязкостью растворов — может быть использовано общее соотношение

$$D_r M [\eta] \eta_0 = FRT, \quad (5)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура,  $F$  — численный коэффициент, величина которого зависит от модельных свойств частицы [23]. В частности, для цепных молекул можно ожидать величину в пределах от 0,1 до 0,5 [24—26]. Значения  $F$ , вычисленные по экспери-

ментальным величинам  $D_r$ ,  $[\eta]$  и  $M$  для различных фракций КЦ (табл. 2), близки по величине и лежат в пределах, предсказываемых теорией. Это значит, что характер молекулярного движения, ответственного за эффект Керра в растворах КЦ, сходен с характером движения, ответственным за вязкость раствора. Это движение есть вращение жесткой молекулы как целого в электрическом (или механическом сдвиговом) поле.

Таким образом, обсуждение кинетики эффекта Керра в растворах фракций КЦ убедительно показывает, что в явлении электрического двойного лучепреломления макромолекулы КЦ ведут себя как кинетически жесткие, полярные полимерные цепи. Поэтому при рассмотрении их равновесных электрооптических свойств будут использованы представления, изложенные в работе [27].

На кривой 2 рис. 3 представлены равновесные значения постоянной Керра  $K$  фракций КЦ в зависимости от  $Z$  (табл. 2). Так же как и величины  $[n]/[\eta]$  (кривая 1), в области малых и средних значений  $Z$  постоянная  $K$  возрастает со степенью полимеризации, приближаясь к предельному значению в области больших  $Z$ . Этот ход иллюстрирует изменение конформации макромолекул от прямого стержня до гауссова клубка с ростом  $Z$ . Характерно, что изменение  $K$  выражено значительно резче, чем  $[n]/[\eta]$  в соответствии с тем, что изменение  $[n]/[\eta]$  с ростом  $Z$  вызвано увеличением оптической анизотропии молекулы, тогда как  $K$  изменяется за счет возрастания двух величин — оптической анизотропии и дипольного момента молекулы. Показательно также, что разброс экспериментальных точек на кривой 2 подобен разбросу на кривой 1. Это значит, что указанный разброс вызван не погрешностями измерений, а связан с действительными различиями в структурных свойствах соответствующих фракций (степени замещения, оптическая анизотропия).

Предельное значение постоянной Керра  $K_\infty$  в гауссовой области по кривой 2 рис. 3 равно  $-28 \cdot 10^{-10}$ . Теория эффекта Керра в растворах жесткоцепного полимера [27] приводит к выражению (6), которое связывает  $K_\infty$  с величинами, характеризующими структуру и конформацию молекулы

$$K_\infty = B(6/5)(\alpha_1 - \alpha_2)s\mu_{0\parallel}^2/M_0, \quad (6)$$

где  $\mu_{0\parallel}$  — составляющая дипольного момента мономерного звена в направлении молекулярной цепи. Коэффициент  $B$  зависит от показателя преломления  $n$  и диэлектрической постоянной  $\epsilon$  раствора

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

Сравнивая выражение (6) с соотношением (2), получим

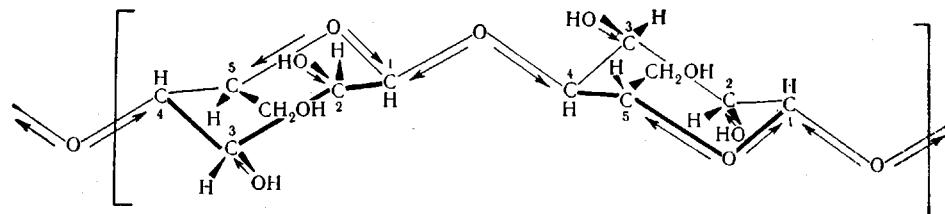
$$\mu_{0\parallel}^2 = [K_\infty / ([n]/[\eta])_\infty] \cdot 90kTM_0/sN_A(\epsilon + 2)^2 \quad (7)$$

Используя найденные выше экспериментальные значения  $([n]/[\eta])_\infty = -75 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_\infty = -28 \cdot 10^{-10}$ ,  $s = 30$ ,  $M_0 = 410$  и диэлектрическую постоянную диоксана  $\epsilon = 2,23$ , получим из уравнения (7)  $\mu_{0\parallel} = 1,45D$ .

Найденная величина  $\mu_{0\parallel}$  на порядок меньше дипольного момента незамещенного глюкозидного цикла ( $11-15D$ ), полученного из диэлектрических измерений в растворах ряда моносахаридов в диоксане [28]. Это означает, что лишь небольшая часть ( $\sim 10\%$ ) полного дипольного момента  $\mu_0$  мономерного звена целлюлозной цепи (или ее эфира КЦ) приходится на составляющую  $\mu_{0\parallel}$ , параллельную молекулярной цепи.

Кроме того, экспериментально найденное значение  $\mu_{0\parallel}$  может быть соотнесено с величиною диполя, составленного полярными связями О—С.

жестко связанными с глюкозидным циклом



(Стрелки указывают направления дипольных моментов связей.) К таким связям относятся  $\text{OC}_1$  и  $\text{OC}_4$ , составляющие кислородный мостик между соседними циклами, связи  $\text{OC}_1$  и  $\text{OC}_5$ , входящие в состав цикла, и боковые связи  $\text{OC}_2$  и  $\text{OC}_3$ , жестко связанные с циклом. Если считать все валентные углы при атомах кислорода и углерода тетраэдрическими, то нетрудно видеть, что составляющая дипольного момента в направлении цепи, образованная суммой перечисленных связей одного цикла, равна  $\mu_{\parallel} = \mu_{\text{oc}} \sin 70^\circ - \mu_{\text{oc}} \sin 70^\circ \times \cos 60^\circ$ .

Однако, если принять  $\mu_{\text{oc}}$  — дипольный момент связи  $\text{O}-\text{C}$  равным  $1,12 D$  [29], находим  $\mu_{\parallel} = 0,5 D$ , что по порядку величины близко к значению, полученному нами из экспериментальных данных с использованием формулы (7).

Обращаясь к рассмотрению зависимости постоянной Керра  $K$  от степени полимеризации в области малых и средних молекулярных весов, где заметный вклад в электрическое двойное лучепреломление

Рис. 10. Зависимость отношения  $K/K_\infty$  от параметра  $x$ . Теоретические кривые построены по уравнению (8) при  $\tan \vartheta = 10$  и при  $b=1$  (1), 3 (2), 5 (3), 10 (4) и  $\infty$  (5). 6 — экспериментальные данные

может вносить не только параллельная, но и нормальная составляющая  $\mu_{\perp}$  диполя мономерного звена [27], следует учесть, что согласно сказанному выше, для КЦ  $\mu_{\perp}$  должно значительно превосходить  $\mu_{\parallel}$ .

Если положить  $\mu_{\perp}/\mu_{\parallel} \approx 10$  и воспользоваться теорией эффекта Керра для жесткоцепных полимеров [27], то можно прийти к выводу, что в исследованной области значений  $x$  (где  $x=2Z/s$ ), электрическое двойное лучепреломление в растворах КЦ должно быть положительным по знаку (т. е.  $K/K_\infty < 0$ , кривая 1 рис. 10), что противоречит экспериментальным данным.

Противоречия можно избежать, если принять во внимание, что нормальная составляющая диполя мономерного звена  $\mu_{\perp}$  в основном создается полярными связями боковых (эфирных) групп цепи КЦ, взаимные ориентации которых по цепи коррелированы значительно слабее, чем это имеет место у связей, входящих в основную цепь и ответственных за  $\mu_{\parallel}$ . Иными словами, если дипольный момент электрического сегмента, соответствующего параллельной составляющей диполя, определяется соотношением  $\mu_{\perp\parallel} = s\mu_{\parallel}$ , где  $s$  — число мономерных звеньев в сегменте Куна  $A=2a$ , то дипольный момент электрического сегмента, соответствующего нормальной составляющей диполя  $\mu_{\perp\perp} = s_{\perp}\mu_{\perp}$ , где  $s_{\perp}$  — число мономерных звеньев в этом сегменте. При этом  $s_{\perp} < s$ .

Учитя сказанное и используя результат, полученный в других работах [27, 30], можно получить выражение для  $K_x$  — константы Керра, соответ-

ствующей длине цепи  $L=Ax/2$

$$\frac{K}{K_\infty} = \frac{x \left[ 1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right]}{x - 0.8 \left[ 1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right]} \times \quad (8)$$

$$x \left\{ 1 - \frac{3}{5} \operatorname{tg}^2 \vartheta \cdot \frac{1}{b} \frac{\left[ 1 - \frac{1}{bx} (1 - e^{-bx}) \right]^2}{\left[ 1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right] \left\{ bx - 0.8 \left[ 1 - \frac{1}{bx} (1 - e^{-bx}) \right] \right\}} \right\},$$

где  $\vartheta$  — угол между диполем мономерного звена и направлением молекулярной цепи ( $\operatorname{tg} \vartheta = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ ),  $b = s/s_{\perp}$ ,  $K_\infty$  определяется по уравнению (6).

На рис. 10 кривыми 1—5 представлена согласно уравнению (8) зависимость  $K/K_\infty$  от  $x$ , соответствующая  $\operatorname{tg} \vartheta = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel} = 10$ , при различных значениях  $b$ . Кривая 5 ( $b = \infty$ ) описывает зависимость константы Керра от  $x$  для цепной молекулы, в которой эффект Керра вызван только продольной составляющей диполя  $\mu_{\parallel}$  (поскольку условие  $b = \infty$  в формуле (8) эквивалентно условию  $\mu_{\perp} = 0$ ).

Каждая из кривых 1—4 иллюстрирует увеличение относительной роли нормальной составляющей диполя  $\mu_{\perp}$  в эффекте Керра с уменьшением  $x$  для кинетической жесткой цепи. В частности, вследствие такого увеличения роли  $\mu_{\perp}$  при достаточно малых  $x$  двойное лучепреломление может менять знак.

На рис. 10 представлены также экспериментальные данные для КЦ в виде зависимости  $K/K_\infty$  от  $x$  (точки на кривой 6). В области больших  $x$  экспериментальная кривая смыкается с теоретической кривой 5 в соответствии с тем, что в гауссовой области эффект Керра определяется продольной составляющей  $\mu_{\parallel}$ . С уменьшением  $x$  наблюдается отклонение экспериментальной кривой от кривой 5 в сторону меньших значений  $K/K_\infty$ . Подобное отклонение наблюдалось уже ранее для лестничных полимеров [4]. Оно указывает на возрастание роли  $\mu_{\perp}$  в эффекте Керра с уменьшением  $x$ . Так как при этом кривая 6 пересекает теоретические кривые, то для экспериментальной зависимости характерно увеличение отношения  $s_{\perp}/s$  с уменьшением  $x$ . Это значит, что экспериментальную зависимость  $K$  от длины цепи не удается описать кинетически жесткой персистентной моделью с постоянным значением  $s_{\perp}/s$ . Одним из вероятных объяснений этого может служить допущение, что у полимера со столь большими и анизотропными боковыми группами, как у КЦ, в области малых  $x$  заметную роль может играть деформационный механизм дипольной ориентации, характерной для гибкоцепных полимеров, чего не учитывают используемые теории. Включение этого механизма привело бы к возрастанию роли положительного двойного лучепреломления, т. е. действовало бы аналогично возрастанию  $s_{\perp}/s$ .

Более детальный количественный анализ полученных результатов невозможен без дополнительных данных, в частности, значений дипольных моментов и постоянной Керра для карбанилат-замещенных моносахаридов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Н. В. Цветкова, *Europ. Polymer J.*, 9, 1, 1973.
2. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, *Europ. Polymer J.*, 7, 767, 1971.
3. В. Н. Цветков, *Makromolek. Chem.*, 160, 1, 1972.
4. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, М. Г. Витовская, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, *Europ. Polymer J.*, 9, 27, 1973.
5. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова. Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН ССР, 1963, стр. 80.
6. H. Janeschitz-Kriegl, W. Burchard, *J. Polymer Sci.*, 6, A-2, 1963, 1968.
7. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
8. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 49, 1249, 1967.
9. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A13, 225, 1971.
10. Newer Methods of Polymer Characterisation, Ed. B. Ke, N. Y., 1964, ch. 14.
11. В. Н. Цветков, В. А. Маринин, Ж. экспер. и теорет. физики, 18, 641, 1948.
12. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, *J. Polymer Sci.*, 14, 193, 1953.
13. J. Hearst, W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 37, 1425, 1962.
14. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, М. Г. Витовская, *Europ. Polymer J.*, 7, 1215, 1971.
15. H. Yamakawa, W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 57, 2843, 1972.
16. М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, С. В. Бушин, В. С. Сказка, В. М. Ямщиков, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A15, 2549, 1974.
17. J. E. Hearst, *J. Chem. Phys.*, 40, 1506, 1964; 42, 4149, 1965.
18. W. Kuhn, H. Kuhn, *Helv. chim. acta*, 26, 1394, 1943.
19. В. А. Маринин, Л. В. Полякова, С. С. Королькова, Вестник ЛГУ, серия физ.-хим., 16, 73, 1958.
20. C. G. Le Févre, R. I. W. Le Févre, *J. Chem. Soc.*, 1958, 1648; 1960, 1814; 1962, 1494, 2003; 1963, 1880, 3188, 3547.
21. A. Peterlin, H. A. Stuart, *Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik*, Band 8, Leipzig, 1943.
22. P. Debye, *Polare Moleküle*, Berlin, 1925.
23. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, *Ergebn. exakt. Naturwiss.*, 25, 1, 1951.
24. B. Zimm, *J. Chem. Phys.*, 24, 269, 1956.
25. J. G. Kirkwood, *J. Polymer Sci.*, 12, 1, 1954.
26. J. E. Hearst, *J. Chem. Phys.*, 38, 1062, 1963; 40, 1506, 1964.
27. В. Н. Цветков, Докл. АН ССР, 205, 328, 1972.
28. M. Mizutani, *Osaku Dalgaku Igaku Zassi*, 8, 1325, 1334, 1957.
29. C. P. Smith, *Dielectric constant and molecular structure*, New York, 1931.
30. В. Н. Цветков, Докл. АН ССР, 165, 360, 1965.