

УДК 541.64:547.458.82:537.226

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, РАВНОВЕСНАЯ
И КИНЕТИЧЕСКАЯ ЖЕСТКОСТЬ МОЛЕКУЛ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ
В РАСТВОРЕ**

***Е. И. Рюмцев, Ф. М. Алиев, М. Г. Витовская,
Э. Уринов, В. Н. Цветков***

Исследованы гидродинамические и диэлектрические свойства растворов фракций этилцеллюлозы (ЭЦ) в диоксане и этилацетате. Экспериментальная зависимость коэффициентов поступательного трения от молекулярной массы используется для определения равновесной жесткости макромолекул ЭЦ. Число мономерных звеньев в сегменте цепи $s=35$. Установлено, что диэлектрическое поведение растворов ЭЦ является типичным для жесткоцепных полимеров. Экспериментальная зависимость дипольных моментов $(\mu^2)^{1/2}$ от молекулярной массы приводит к выводу о совпадении размеров геометрического и «электрического» сегментов цепи. Найдена зависимость времен диэлектрической релаксации τ от ММ, что указывает на высокую кинетическую жесткость молекулярных цепей ЭЦ.

В предыдущих работах по исследованию электрооптических [1, 2] и диэлектрических [3] свойств растворов различных эфиров целлюлозы было показано, что для их молекул характерна повышенная равновесная и кинетическая жесткость. Как следствие этого, основным механизмом поляризации растворов эфиров целлюлозы в электрическом поле является вращение макромолекулы как целого (ориентационный механизм [4]).

При изучении диэлектрической поляризации растворов карбанилата целлюлозы (КЦ) [3] было установлено, что, кроме ориентационного механизма поляризации, может наблюдаться дипольная поляризация по деформационному механизму [4], за которую ответственны мелкомасштабные внутримолекулярные движения.

В данной работе изучены основные закономерности диэлектрической поляризации в растворах этилцеллюлозы. При этом наряду с диэлектрическим поведением растворов изучали зависимость гидродинамических свойств — характеристической вязкости, коэффициентов поступательного трения в явлениях диффузии и седиментации — от молекулярной массы полимера.

Исследовали этилцеллюлозу (ЭЦ) — технические образцы, один из которых (А) производства фирмы «Dow» (США), а второй (Б) — отечественного производства. Образцы фракционировали методом дробного осаждения: образец А — на 11 фракций (растворитель — бензол, осадитель — гептан), а образец Б — на 8 фракций, осажденных из раствора в ацетоне петролейным эфиром.

Степени замещения γ полученных фракций вычисляли по процентному содержанию этоксильных групп, определенному методом элементного химического анализа. Для всех фракций γ оказалась практически совпадающей со средним значением $\bar{\gamma}=2,27 \pm 0,05$, что соответствует весу мономерного звена $M_0=231$.

Для получения фракций измеряли характеристические вязкости $[\eta]$ в этилацетате и диоксане, а также коэффициенты поступательной диффузии D и седиментации S_0 в этилацетате по известным методикам, использующим поляризационно-интерферометрическую оптику [5], инкременты показателя преломления ЭЦ в этил-

ацетате $\partial n / \partial c = 0,10 \pm 0,01$ и диоксане — $0,051 \pm 0,004$. Экспериментальные значения $[\eta]$, D и S_0 приведены в таблице. Значения $[\eta]$ в этилацетате и диоксане оказались практически одинаковыми.

Принимая во внимание, что растворимость ЭЦ может быть не полной [6], приготовляемые для гидродинамических и диэлектрических измерений растворы фракций ЭЦ предварительно прогревали в течение 6–8 час. при 40–50°, а затем центрифугировали при 11 000 об./мин в течение 1 часа.

Молекулярные массы фракций образца А рассчитывали из данных диффузионно-седиментационного анализа по формуле Сведберга $M_{SD} = RTS_0 / (1 - \bar{v}\rho)D$, используя

Некоторые гидродинамические и диэлектрические характеристики растворов ЭЦ в диоксане и этилацетате

Фракция, №	$M \cdot 10^{-4}$	$D \cdot 10^4$, $\text{см}^2/\text{сек}$	S_0 , сс	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$\tau \cdot 10^4$, сек	R	$\left(\frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$	$\frac{\bar{\mu}^2}{M} \cdot 10^{37}$	$(\bar{\mu}^2)^{1/2} D$
A-1	0,5	23	1,2	0,23	—	—	—	—	—
-2	0,9	17	1,5	0,50	0,79	0,145	14,1	0,7	25,1
-3	1,4	12	1,7	0,66	1,06	0,16	13,9	0,8	33,5
-4	1,9	11	2,1	0,78	2,0	0,19	14,0	0,95	42,5
-5	2,25	10	2,3	0,89	2,5	0,24	13,6	1,05	48,8
-6	2,40	9,2	2,2	1,03	3,2	2,0	14,5	1,0	49,0
-7	2,45	8,6	2,1	0,97	2,45	0,25	14,1	1,05	50,7
-8	2,85	8,1	2,3	1,23	4,0	0,23	14,7	1,05	54,6
-9	2,95	7,9	2,3	1,30	4,0	0,25	14,2	1,1	57,0
-10	3,05	7,6	2,3	1,29	4,0	0,255	14,0	1,05	56,5
-11	3,1	7,5	2,3	1,45	8,0	0,15	13,4	1,15	59,7
B-1	3,2	—	—	1,40	5,6	0,205	—	1,00	56,5
-2	3,9	—	—	1,67	7,8	0,215	—	1,13	66,3
-3	4,8	—	—	2,00	10,6	0,26	—	1,10	72,5
-4	5,3	—	—	2,25	12,5	0,245	—	1,20	80,0
-5	5,4	—	—	2,30	13,0	0,25	—	1,20	80,5
-6	5,7	—	—	2,34	20	0,17	—	1,25	84,5
-7	6,0	—	—	2,48	20	0,19	—	1,15	83,0
-8	6,3	—	—	2,63	20	0,21	—	1,25	89,0

измеренные при 24° значения парциального удельного объема ЭЦ в этилацетате $\bar{v} = 0,839 \pm 0,007 \text{ см}^3/\text{г}$ и плотности этилацетата $\rho = 0,901 \text{ г}/\text{см}^3$.

На рис. 1 изображены в двойном логарифмическом масштабе зависимости $[\eta]$, D и S_0 от молекулярной массы для фракций образца А, которые могут быть описаны линейными уравнениями

$$[\eta] = 1,0 \cdot 10^{-2} M^{0,92} \quad (1a)$$

$$D = 4,8 \cdot 10^{-4} M^{0,62} \quad (1b)$$

$$S_0 = 4,8 \cdot 10^{-15} M^{0,38} \quad (1c)$$

Молекулярные массы фракций образца Б вычисляли по уравнению (1a), используя экспериментальные значения $[\eta]$. Все значения молекулярных масс фракций даны в таблице.

Гидродинамические свойства и равновесная жесткость молекул этилцеллюлозы. Высокие значения экспонент в уравнениях (1a) и (1b) типичны для производных целлюлозы и, в соответствии с последними работами по изучению их молекулярной структуры [2, 7], должны быть связаны со значительной гидродинамической протекаемостью молекул вследствие их повышенной жесткости. Роль объемных эффектов для жестко-цепных макромолекул ничтожна [8], а в исследованной нами области молекулярных масс объемные эффекты незначительны даже для типичных гибкоцепных полимеров [5].

Экспериментальные данные по поступательному трению могут быть использованы для количественной оценки равновесной (скелетной) жесткости молекул ЭЦ, которую можно характеризовать длиной статистического сегмента цепи *A*. При этом молекулы ЭЦ моделируются червеобразными персистентными цепями со слабым гидродинамическим взаимодействием

ствием. Для таких цепей длиною $L \geq 2,2 \text{ \AA}$ и поперечным диаметром d должно иметь место соотношение [9]

$$\frac{DM}{RT} = \frac{1,843}{3\pi\eta_0 N_A} \left(\frac{M_0}{\lambda A} \right)^{1/2} M^{1/2} + (3\pi\eta_0 N_A)^{-1} \frac{M_0}{\lambda} \left(\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right), \quad (2)$$

где M_0 — молекулярная масса мономерного звена; λ — его проекция на направление молекулярной цепи, равная для целлюлозных молекул $5,15 \text{ \AA}$ (длина одного глюкозного цикла).

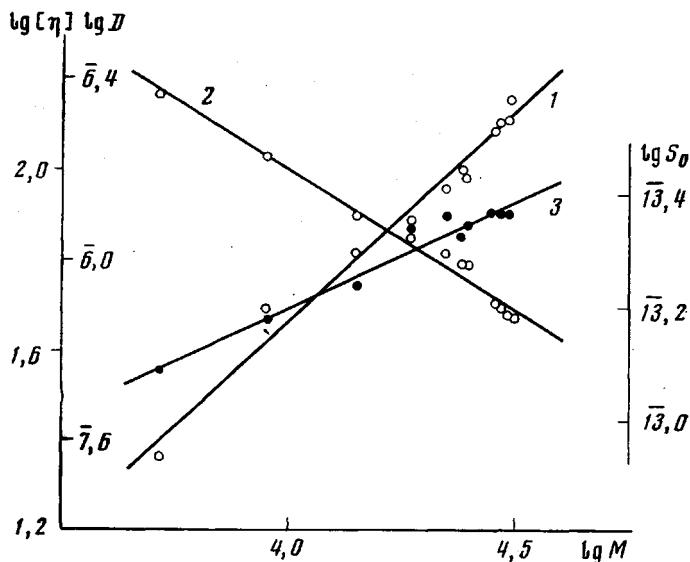


Рис. 1. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ (1), D (2), S_0 (3) от молекулярной массы для растворов фракций ЭЦ (образец А) в диоксане и этилацетате

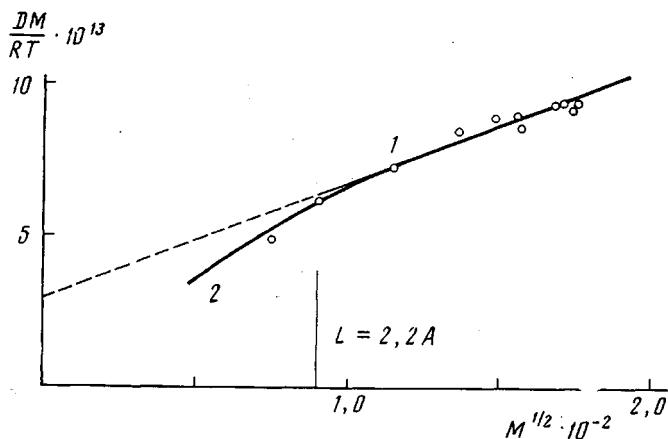


Рис. 2. Зависимость значения DM/RT от $M^{1/2}$ для растворов фракций ЭЦ (образец А) в этилацетате (пояснение см. текст)

Построение $DM/RT=f(M^{1/2})$, выполненное для фракций образца А, представлено на рис. 2. Экспериментальные точки, за исключением двух, соответствующих наименьшим M , лежат на прямой 1. Значение длины сегмента A , полученное из наклона этой прямой, оказывается равным $A=180 \pm 30 \text{ \AA}$, чему соответствует число глюкозных циклов $S=A/\lambda=35 \pm 6$. Размер гидродинамического поперечника d молекулярных цепей ЭЦ, вычисленный по уравнению (2) с использованием отрезка, отсекаемого прямой 1 по оси ординат, $d=8 \pm 1 \text{ \AA}$.

При жесткости молекулярных цепей ЭЦ $A=180 \text{ \AA}$ область применимости формулы (2), согласно [9] (условие $L \geq 2,2 \text{ \AA}$), лежит выше $M=8 \cdot 10^3$, что соответственно отмечено на рис. 2. Этим объясняется наблюдаемое отклонение двух последних точек от прямой рис. 1. В то же время эти точки хорошо укладываются на теоретическую кривую $DM/RT=f(M^h)$ для модели слабо изогнутого стержня [9], построенную с учетом значений $A=180 \text{ \AA}$ и $d=8 \text{ \AA}$ (кривая 2, рис. 2).

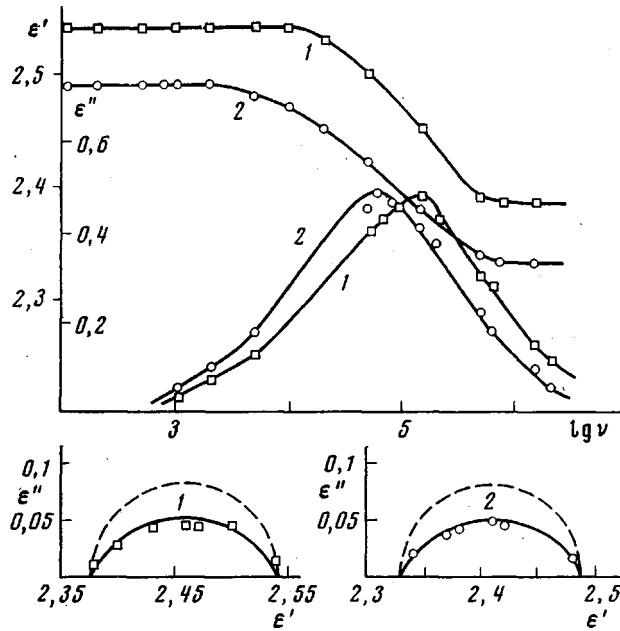


Рис. 3. Зависимость диэлектрической постоянной ϵ' и факто-
ра диэлектрических потерь ϵ'' от частоты электрического
 поля ν и соответствующие построения Коул — Коула для
 растворов фракций А-3 (кривые 1) и А-7 (кривые 2) ЭЦ в
 диоксане; $c=1.75 \cdot 10^{-2}$ (1) и $1.195 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ (2)

Диэлектрические свойства и кинетическая жесткость молекул этилцеллюлозы. Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической постоянной $\epsilon=\epsilon'-i\epsilon''$ для растворов фракций ЭЦ в диоксане были измерены при температуре 21° в интервале частот $10^2-1.5 \cdot 10^6 \text{ Гц}$ с использованием аппаратуры и методики, описанных ранее в работах [3, 10]. Концентрация раствора с изменялась $(2.0-0.3) \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$. Для растворов всех изученных образцов и фракций ЭЦ в диоксане в исследованной области концентраций полимера значения диэлектрических постоянных растворов ϵ' оказались существенно отличающимися от диэлектрической постоянной растворителя $\epsilon_0=2.239 \pm 0.002$. Изучение частотной зависимости действительной части комплексной диэлектрической постоянной ϵ'_v показало наличие сильной ее дисперсии в исследованном интервале частот ν (рис. 3). Существенно отметить, что высокочастотный предел ϵ'_∞ для изученных растворов, как и в случае КЦ [3], заметно превышает диэлектрическую постоянную растворителя ϵ_0 . На этом же рисунке представлены также результаты измерения фактора диэлектрических потерь ϵ'' от ν и соответствующие построения Коул — Коула [11]. Видно, что дисперсионные кривые претерпевают спад в области частот, где выключается механизм поляризации, связанный с вращением молекул ЭЦ как целого в электрическом поле. Как следствие этого, область дисперсии диэлектрической постоянной ϵ' и положение максимумов на частотной зависимости $\epsilon''=f(\nu)$ сильно зависят от ММ макромолекул. Дисперсионные кривые

сдвигаются в область высоких частот с уменьшением молекулярной массы. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что молекулы ЭЦ ориентируются как целое в электрическом поле. Этот вывод подтверждается резкой зависимостью времен диэлектрической релаксации $\tau=1/2\pi\nu_m$ от молекулярной массы фракций ($\tau \sim M^2$) (ν_m — критическая частота). На рис. 4 представлены значения τ от молекулярной массы.

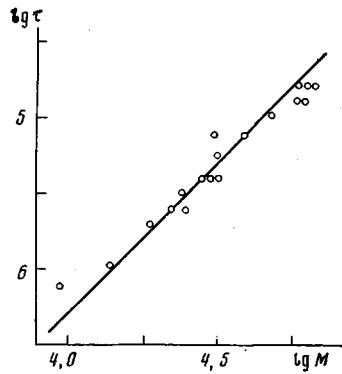


Рис. 4

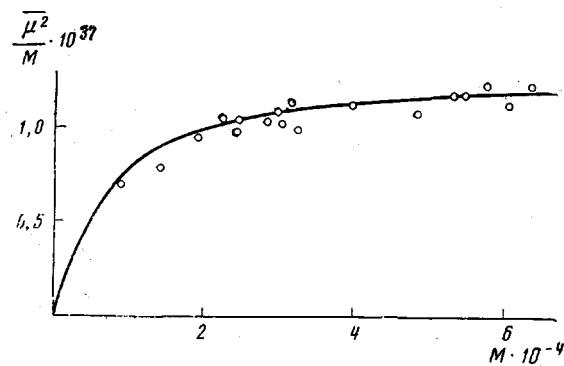


Рис. 5

Рис. 4. Логарифмическая зависимость времени диэлектрической релаксации τ от молекулярной массы фракций ЭЦ

Рис. 5. Зависимость эффективного дипольного момента μ^2/M от молекулярной массы для фракций ЭЦ. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — теоретическая кривая

Как и для других жесткоцепных полимеров, найденные значения τ хорошо коррелируют с $[\eta]$ для тех же растворов. Об этом свидетельствует практическое совпадение коэффициентов F , рассчитанных по экспериментальным значениям $[\eta]$ и τ по формуле $\tau=M[\eta]\eta_0/2FRT$ (η_0 — вязкость растворителя), со значениями F , предсказываемыми теориями [5, 14] кинетически жестких макромолекул ($F=0,25$ для кинетически жесткого гауссова клубка). Экспериментальные значения F приведены в таблице.

Таким образом, рассмотренные релаксационные свойства доказывают, что, как и в случае других жесткоцепных полимеров [3, 4, 10, 13], молекулы ЭЦ ориентируются как целое в электрическом поле и, следовательно, для них характерна высокая кинетическая жесткость цепей. В области достаточно высоких частот ($\nu \approx 10^6$ Гц) ϵ'' в растворах ЭЦ не зависит от частоты и, следовательно, равно ϵ_∞' . При этом высокочастотная поляризация, определяемая $(\epsilon_\infty' - \epsilon_0')/c$, оказалась не зависящей от ММ. Значения $(\epsilon_\infty' - \epsilon_0')/c$, экстраполированные на нулевую концентрацию ($c \rightarrow 0$), для фракций одного из образцов приведены в таблице.

Аналогичные диэлектрические свойства в области высоких частот наблюдались нами ранее для растворов карбанилата целлюлозы [3] и объяснялись наличием внутримолекулярного мелкомасштабного движения (деформационного механизма [3, 4] дипольной поляризации). Из сказанного следует, что в растворах жесткоцепного полимера ЭЦ, наряду с ориентационной диэлектрической поляризацией, можно также наблюдать поляризацию по деформационному механизму.

Моделируя жесткоцепную молекулу ЭЦ червеобразной цепью и считая дипольный момент ее мономерного звена μ_0 жестко связанным с цепью, для среднего квадрата дипольного момента макромолекулы $\bar{\mu}^2$ можно написать [12]

$$\bar{\mu}^2/M = (\mu_0^2 s/M_0) \left[1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right], \quad (3)$$

где $x=2M/M_0s$. Значения $\bar{\mu}^2/M$, непосредственно определенные для каждой фракции по экспериментальным значениям ϵ' и ϵ_∞' по формуле Дебая

$$\frac{\bar{\mu}^2}{M} = \frac{9kT}{4\pi N_A c} \left[\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} - \frac{\epsilon_\infty' - 1}{\epsilon_\infty' + 2} \right], \quad (4)$$

представлены зависимостью от молекулярной массы (рис. 5), которая хорошо описывается теоретической кривой (3) с использованием следующих параметров: $\left(\frac{\bar{\mu}^2}{M} \right)_{M \rightarrow \infty} = \bar{\mu}_0^2 s / M_0 = 1,3 \cdot 10^{-37}$ и $s=35$, найденных из гидродинамических исследований, и соответственно $\mu_0=0,9 D$.

Тот факт, что уравнение (3) с использованием s , полученным из гидродинамических исследований, хорошо описывает дипольные свойства макромолекул ЭЦ, указывает на совпадение размеров геометрического и электрического сегментов. Отметим, что полученный результат является общим для всех исследованных жесткоцепных полимеров [3, 4, 10, 13]. Найденное значение дипольного момента мономерного звена μ_0 , жестко связанного с основной цепью макромолекулы, практически не отличается от соответствующего значения μ_0 , полученного для КЦ [3].

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

Поступила в редакцию
13 VII 1974

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Н. В. Цветкова, Докл. АН СССР, 207, 1173, 1972.
2. Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, Э. У. Уринов, Л. И. Куценко, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A17, 61, 1975.
3. Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ф. М. Алиев, Л. И. Куценко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A17, 1368, 1975.
4. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
6. S. Sütterlin, G. Meyerhoff, Makromolek. Chem., 165, 223, 1973.
7. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
8. H. Yamakawa, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 57, 2843, 1972.
9. J. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
10. Е. И. Рюмцев, Ф. М. Алиев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A17, 1712, 1975.
11. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, 1941.
12. G. Porod, Monatsh. Chem., 30, 251, 1949.
13. V. N. Tsvetkov, E. I. Rjumtsev, F. M. Aliev, I. N. Shtennikova, Europ. Polymer J., 10, 55, 1974.
14. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 18, 512, 1950.