

УДК 541.64:537.226:547.458.81

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ КАРБАНИЛАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ф. М. Алиев,  
Л. И. Кузенко, В. Н. Цветков*

Используя экспериментальные данные по зависимости коэффициентов вращательной диффузии от молекулярного веса с применением теории гидродинамических свойств червобразных цепей, оценена равновесная жесткость  $S=40-50$  мономерных звеньев в сегменте молекулярной цепи карбанилата целлюлозы. Сопоставление времен диэлектрической релаксации  $\tau$  с характеристическими вязкостями растворов каждой фракции свидетельствует о высокой кинетической жесткости макромолекул карбанилата целлюлозы. Экспериментально определенная зависимость дипольных моментов от молекулярного веса с применением теории размеров жесткокцептных полимеров используется для определения дипольного момента мономерного звена  $\mu_0=0,85$  дебай.

Целлюлоза и ее производные являются широко известным примером полимерных молекул с повышенной жесткостью молекулярной цепи [1].

Среди большого количества работ, посвященных исследованию физических свойств макромолекул различных эфиров целлюлозы в растворе, лишь в немногих изучались их диэлектрические свойства. Были исследованы ацетат целлюлозы [2], этилцеллюлоза [3, 4], нитрат целлюлозы [5, 6], метилцеллюлоза [7, 8].

К числу подробно исследованных эфиров целлюлозы различными физическими методами принадлежит карбанилат целлюлозы (КЦ) [9-13]. Однако диэлектрические свойства КЦ до последнего времени не изучали.

В связи с этим в данной работе проведены исследования диэлектрических свойств растворов фракций КЦ различного молекулярного веса.

В качестве растворителя использовали диоксан. Фракции полимера получали методом дробного осаждения в системе бензол – метанол. Степень замещения в каждой фракции, определенная по элементному химическому анализу, оказалась в среднем равной 2,2.

Молекулярные веса образцов и фракций были определены ранее [14] диффузионно-седиментационным методом и соответствующие данные приведены в таблице.

Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической постоянной  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  для растворов фракций КЦ в диоксане измеряли с помощью стандартных приборов Р-551 и Р-571 типа МИЕП, Е-7-5А, Е9-4 в области частот  $v=8 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^6$  Гц.

В качестве измерительной ячейки использовали титановый цилиндрический конденсатор, имеющий собственную емкость  $74,3 \pm 0,2$  пФ. Концентрацию растворов с изменили в пределах  $(2,7 - 0,5) \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>. Все измерения выполняли при 21°.

Для растворов всех изученных образцов и фракций КЦ в диоксане в исследованной области концентраций полимера значения диэлектрических постоянных растворов  $\epsilon'$  оказались существенно отличающимися от диэлектрической постоянной растворителя  $\epsilon_0 = 2,239 \pm 0,002$ .

Изучение частотной зависимости действительной части комплексной диэлектрической постоянной  $\epsilon'$  показало наличие сильной ее дисперсии в исследованном интервале частот  $v$ .

В качестве иллюстрации отмеченных фактов на рис. 1 представлены статические значения  $\epsilon'$  для ряда фракций КЦ, а также зависимость этой величины от частоты  $v$ . Существенно отметить, что высокочастотный

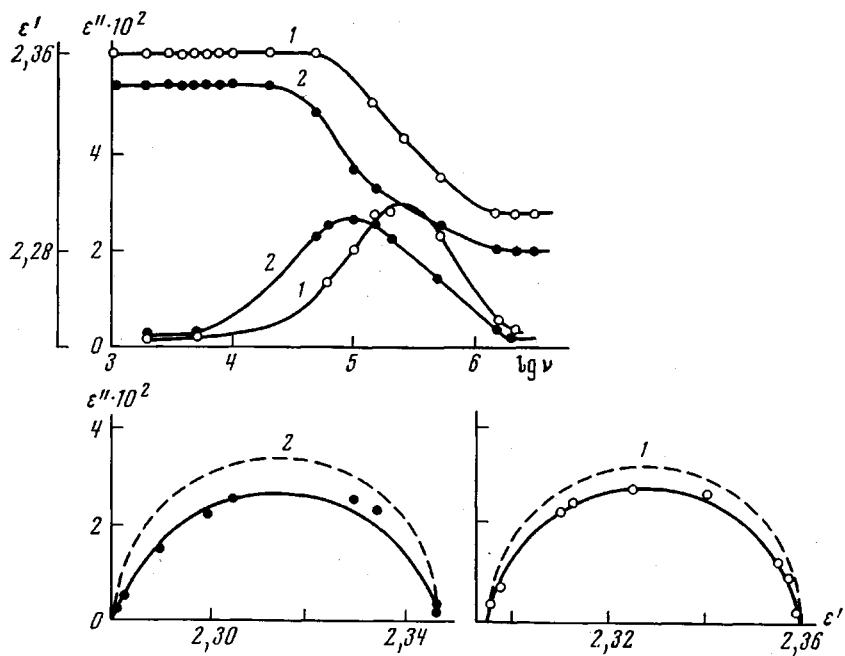


Рис. 1. Зависимость действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей комплексной диэлектрической постоянной от частоты электрического поля  $\nu$  и соответствующие построения Коула-Коула для растворов фракций с  $M \cdot 10^4 = 2,3$  (1) и  $2,8$  (2) КЦ в диоксане при  $c \cdot 10^{-2} = 1,33$  (1) и  $1,02 \text{ г/см}^3$  (2). Пунктирная линия соответствует одному времени релаксации

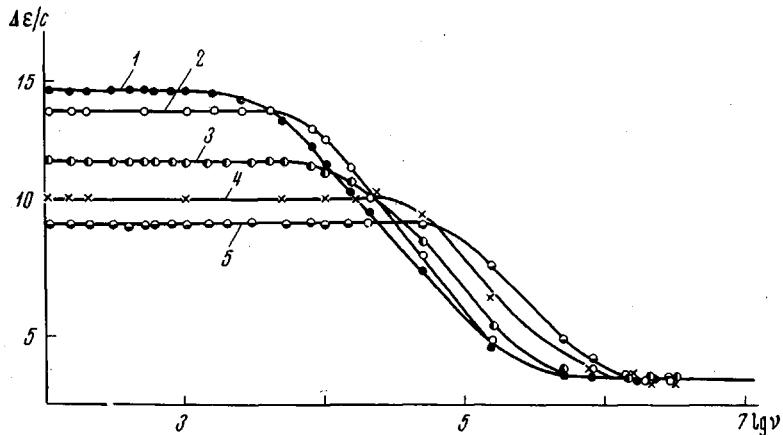


Рис. 2. Зависимость диэлектрического инкремента  $\Delta\epsilon/c = (\epsilon' - \epsilon_0)/c$  от частоты электрического поля для растворов ряда фракций КЦ в диоксане при  $M \cdot 10^4 = 6,8$  (1);  $5,8$  (2);  $4,3$  (3);  $2,8$  (4) и  $2,3$  (5)

предел диэлектрической постоянной  $\epsilon_\infty$  изученных растворов заметно превышает диэлектрическую постоянную растворителя  $\epsilon_0$ . На этом же рисунке представлены результаты измерения мнимой части диэлектрической постоянной  $\epsilon''$  в зависимости от  $\nu$  и соответствующие построения Коула-Коула [15]. Из приведенных данных видно, что кривые  $\epsilon'' = f(\nu)$  имеют максимум, лежащий в области дисперсии  $\epsilon'$ , а значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon_\infty$  в построении Коула-Коула хорошо соответствуют значениям, найденным из измерений  $\epsilon' = f(\nu)$ . С использованием экспериментальных значений  $\epsilon'$  и  $\epsilon_0$  были

найдены диэлектрические инкременты  $\Delta\epsilon/c = (\epsilon' - \epsilon_0)/c$  для всех изученных образцов и фракций КЦ. Равновесные значения  $\Delta\epsilon/c$  для ряда фракций КЦ, а также частотная зависимость этой величины представлены на рис. 2.

В работе [16] были подробно рассмотрены два возможных молекулярных механизма дипольной поляризации растворов жесткоцепных полимеров: ориентационный и деформационный. Первый из них связан с «крупномасштабными» движениями молекулярной цепи — ориентацией макромолекул как целого в электрическом поле, второй — с «мелкомасштабными» движениями, в результате которых происходит изменение конформации макромолекулы, т. е. ее деформация. Терминологией, введенной в [16], мы будем пользоваться при обсуждении результатов данной работы.

Решающим критерием для суждения о механизме поляризации растворов КЦ являются их неравновесные диэлектрические свойства. Наличие дисперсии диэлектрической постоянной для растворов фракций КЦ в низкочастотной области синусоидальных полей однозначно указывает на ориентационный механизм поляризации, при котором полярные молекулы ведут себя как кинетически жесткие цепи [16]. В пользу указанного механизма свидетельствует также тот факт, что область частот, при которой начинает проявляться дисперсия диэлектрического инкремента  $\Delta\epsilon/c$ , сильно зависит от молекулярного веса фракций (рис. 2). При этом характерно, что положения максимумов на частотной зависимости  $\epsilon'' = f(v)$  также сдвигаются в область высоких частот с уменьшением  $M$ . Это означает, что в области низких частот основным механизмом, отвечающим за поляризацию раствора, является ориентационный механизм, связанный с крупномасштабным движением молекулярной цепи, т. е. вращением полярной макромолекулы как целого.

Аналогичную природу имеет поляризация, наблюдаемая в растворах полипептидов в спиральной конформации [17, 18] и в растворах других жесткоцепных полимеров — полиалкилиозианатов [19–22]. В то же время в растворах КЦ наряду с ориентационной диэлектрической поляризацией наблюдается и поляризация по «деформационному» механизму [16]. Из рис. 1 и 2 видно, что дисперсионные кривые претерпевают спад в области частот, где выключается ориентационный механизм поляризации молекул данного молекулярного веса, и при дальнейшем возрастании  $v$  образует область плато, высота которого не зависит от  $M$ . Это значит, что «остаточная» поляризация раствора в области плато для всех фракций вызвана механизмом, релаксация которого может иметь место лишь при частотах более высоких, чем использованные в настоящей работе. Поскольку в области плато величина диэлектрического инкремента  $(\epsilon_\infty' - \epsilon_0)/c$  не зависит от  $M$ , этот механизм, очевидно, связан с «мелкомасштабным» внутримолекулярным движением, т. е. является деформационным [16]. По-видимому, он состоит в ориентации полярных связей молекулы, входящих в лабильные боковые группы молекулярной цепи.

Так как основным механизмом поляризации растворов КЦ в исследованной области частот является вращение макромолекул как целого, то дисперсионные экспериментальные данные могут быть использованы для количественной оценки релаксационных характеристик молекул КЦ. Величины диэлектрических инкрементов  $(\epsilon_v' - \epsilon_\infty')/c$ , ответственных за «крупномасштабное» движение цепи, оказались для каждой фракции равными половине своих максимальных значений  $(\epsilon' - \epsilon_\infty')/2$  при частотах  $v_{\max}$ , практически совпадающих с частотами, при которых кривые  $\epsilon'' = f(v)$  имеют максимум. Последнее обстоятельство позволило вычислить времена релаксации  $\tau$  дипольной поляризации, используя соотношение

$$\tau = \frac{1}{2\pi v_{\max}} \quad (1)$$

Значения  $\tau$ , полученные таким образом и экстраполированные на нулевую концентрацию, приведены для всех фракций КЦ в таблице. Для них характерна весьма резкая зависимость от молекулярного веса, которая в исследованной области  $M$  (рис. 3) может быть представлена соотношением

$$\tau = 4,6 \cdot 10^{-16} M^{2,1} \quad (2)$$

Таким образом, показатель степени  $a$  при  $M$  лежит в пределах 2,7–1,5, предсказываемых теориями врацательного трения кинетически жестких червеобразных цепей.

Этот результат согласуется с тем, что найденные времена релаксации коррелируют с величинами характеристических вязкостей растворов тех же фракций КЦ. Значения  $[\eta]$  были определены ранее [14] и приведены в таблице.

Для сопоставления полученных для каждой фракции значений  $[\eta]$  и  $\tau$  можно воспользоваться общим соотношением

$$D_r = FRT/M[\eta]\eta_0, \quad (3)$$

где  $D_r = 1/2\tau$  – коэффициент врацательной диффузии молекул.

Коэффициент  $F$  зависит от геометрических и гидродинамических свойств частиц, моделирующих макромолекулы. В частности, для прямого тонкого стержня, врачающегося вокруг короткой оси,  $F=0,13$ ; для кинетически жесткой гауссовой цепи – 0,25. Экспериментальные значения  $F$ , полученные для молекул КЦ с использованием формулы (3), приведены в таблице. В пределах погрешности опыта они находятся между значениями  $F$ , предсказываемыми теорией для двух указанных моделей. Это значит, что частицей, ответственной за наблюдаемую диэлектрическую поляризацию (так же как и за вязкость) раствора, является макромолекула исследуемых фракций КЦ, врачающаяся в электрическом поле как целое.

Установление последнего факта дает возможность по экспериментально определенным  $D_r$  оценить равновесную жесткость молекулярной цепи  $S$ . С этой целью может быть использована теория врацательного трения червеобразных цепей [23], которая в области достаточно малых молекулярных весов ( $M \ll 2M_0S$ ), когда молекула моделируется слабо изогнутым стержнем, приводит к соотношению

$$\left[ \frac{3kT}{\pi\eta_0 D_r} \left( \ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - 1,7 \right) \right]^{\frac{1}{3}} \frac{M_0}{M} = \lambda \left\{ 1 - \frac{M}{4M_0 S} \left[ 1 - \left( \ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - 1,7 \right)^{-1} \right] \right\}, \quad (4)$$

где  $M_0 = 424$  – молекулярный вес мономерного звена;  $\lambda$  – проекция его длины на направление молекулярной цепи;  $d$  – диаметр цепи;  $\eta_0$  – вязкость растворителя;  $S$  – число мономерных звеньев в сегменте Куна.

Из уравнения (4) следует, что построение зависимости  $y = \left[ \frac{3kT}{\pi\eta_0 D_r} \left( \ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - 1,7 \right) \right]^{\frac{1}{3}} \frac{M_0}{M}$  от  $M$  должно приводить к кривой, отсекающей на оси  $y$  отрезок, равный  $\lambda$ , и имеющей начальный наклон  $(dy/dM)_{M \rightarrow 0} = -\lambda/4SM_0$ , что по экспериментальным значениям  $D_r$  и  $M$  в принципе позволяет определить  $\lambda$  и  $S$ . Подробное построение выполнено

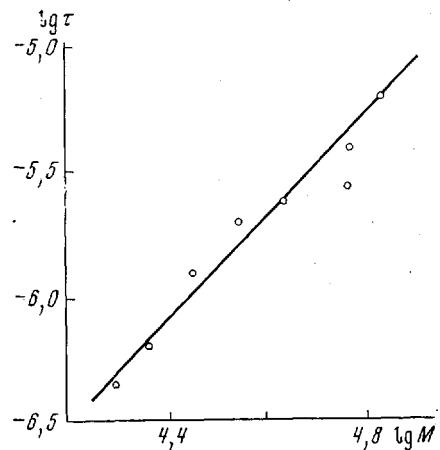


Рис. 3. Зависимость времени релаксации  $\tau$  от молекулярного веса для фракций КЦ

на рис. 4, по имеющимся экспериментальным данным (темные точки) с использованием  $\lambda/d=0,5$  [13, 14]. Однако, поскольку отсутствие данных в области малых  $M$  не позволяет произвести надежную экстраполяцию экспериментальной кривой рис. 4 к  $M \rightarrow 0$ , дополнительно используется точка на оси  $y$ , соответствующая значению

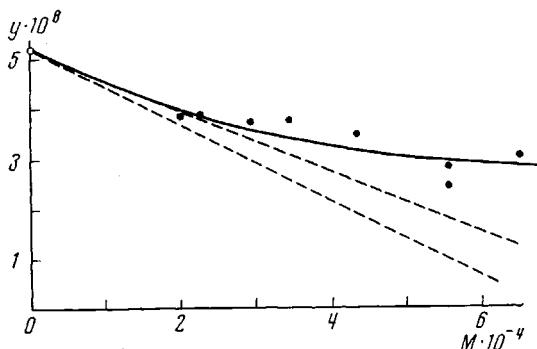


Рис. 4.  $y = \left[ \frac{3kT}{\pi\eta_0 D_r} \left( \ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - 1,7 \right) \right]^{1/2} \frac{M_0}{M}$  как

функция молекулярного веса для фракций КЦ  
в диоксане. Пояснения см. текст

ских свойств решающее значение имеет суммарный дипольный момент  $(\bar{\mu}^2)^{1/2}$ , являющийся геометрической суммой всех полярных связей, жестко связанных с основной цепью макромолекулы.

Величина  $\bar{\mu}^2$  может быть определена для каждой фракции КЦ по соответствующим экспериментальным значениям  $\epsilon'$  и  $\epsilon_\infty'$  с использованием уравнения Дебая

$$\frac{\bar{\mu}^2}{M} = \frac{9kT}{4\pi N_{AC}} \left[ \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} - \frac{\epsilon_\infty' - 1}{\epsilon_\infty' + 2} \right] \quad (5)$$

Из рис. 5 видно, что в области малых молекулярных весов величина  $\bar{\mu}^2/M$  возрастает с увеличением  $M$ , приближаясь к предельному значению

#### Гидродинамические характеристики и дипольные моменты молекул КЦ в диоксане

| Фракция,<br>№ | $M_{SD} \cdot 10^{-4}$ | $\tau \cdot 10^6$ | $D_r \cdot 10^{-5}$ | $\frac{\bar{\mu}^2}{M} \cdot 10^{38}$ | $(\bar{\mu}^2)^{1/2} D$ | $[\eta] \cdot 10^{-2},$<br>$c \cdot m^3/g$ | $F$  |
|---------------|------------------------|-------------------|---------------------|---------------------------------------|-------------------------|--|------|
| 1             | 2,0                    | 0,45              | 11,1                | 3,5                                   | 264                     | 0,17                                       | 0,19 |
| 2             | 2,3                    | 0,64              | 7,9                 | 4,0                                   | 305                     | 0,23                                       | 0,22 |
| 3             | 2,8                    | 1,6               | 3,1                 | 5,4                                   | 390                     | 0,31                                       | 0,14 |
| 4             | 3,5                    | 2,0               | 2,5                 | 6,1                                   | 458                     | 0,345                                      | 0,16 |
| 5             | 4,3                    | 2,4               | 2,1                 | 6,4                                   | 525                     | 0,42                                       | 0,22 |
| 6             | 4,4                    | 2,1               | 2,4                 | 6,6                                   | 537                     | 0,43                                       | 0,23 |
| 7             | 5,8                    | 4,0               | 1,5                 | 7,2                                   | 645                     | 0,660                                      | 0,24 |
| 8             | 5,8                    | 2,8               | 1,3                 | 7,3                                   | 650                     | 0,54                                       | 0,28 |
| 9             | 6,8                    | 6,4               | 0,8                 | 7,5                                   | 710                     | 0,87                                       | 0,24 |
| 10            | 8,4                    | —                 | —                   | 7,65                                  | 800                     | 0,56                                       | —    |
| 11            | 27,0                   | —                 | —                   | 9,0                                   | 1560                    | —  | —    |

при достаточно высоких  $M$ . Такая зависимость иллюстрирует изменение конформации молекул КЦ в исследованном интервале молекулярных весов от слабо изогнутого стержня до гауссова клубка.

Для количественного описания полученных данных в качестве простейшей модели можно использовать дипольно-перsistентную цепь, для

глюкозидного цикла (светлая точка). Полученный таким образом начальный наклон лежит в пределах (отмечено пунктиром)  $(-6,0 - -7,5) \cdot 10^{-13}$ , что приводит к значениям  $S=50-40$ . Эти значения близки к величине  $S$ , найденной по поступательному трению молекул КЦ [9-14].

Поскольку в исследованном интервале частот основным механизмом поляризации растворов КЦ является вращение их полярных макромолекул как целого, то для количественного описания их равновесных диэлектриче-

которой справедливо соотношение [24]

$$\bar{\mu}^2/M = (\mu_0^2 S/M_0) \left[ 1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right], \quad (6)$$

где  $x = 2M/M_0 S$ ;  $\mu_0$  — дипольный момент мономерного звена, жестко связанный с цепью.

На рис. 5 приведена кривая, построенная согласно (6), с использованием следующих параметров:  $(\bar{\mu}^2/M)_{M \rightarrow \infty} = \mu_0^2 S/M_0 = 9 \cdot 10^{-38}$ ,  $S = 50$  и  $\mu_0 \approx 0,85$  дебай. Отклонения экспериментальных точек от теоретической кри-

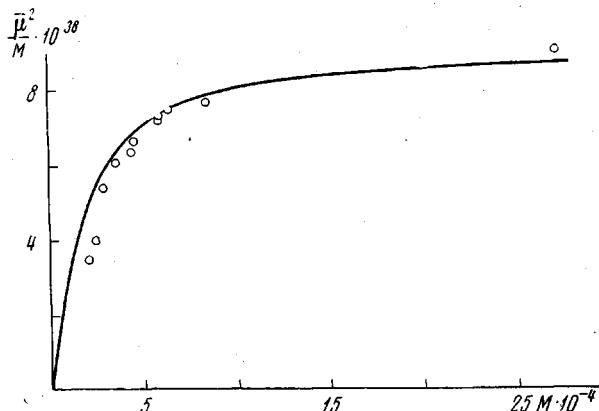


Рис. 5. Зависимость эффективного дипольного момента  $\bar{\mu}^2/M$  от молекулярного веса для молекул КЦ. Сплошная линия — теоретическая кривая, согласно уравнению (6) при значениях  $S=50$  и  $\mu_0=0,85$  дебай; точки — экспериментальные данные

вой лежат в пределах погрешности опыта, поэтому указанные значения  $S$  и  $\mu_0$  можно рассматривать как экспериментальные данные, полученные из изучения зависимости дипольного момента молекул КЦ от их молекулярного веса. Величина  $S=50$  удовлетворительно согласуется с значением  $S$ , которое было оценено из данных по вращательному трению молекул (рис. 4). Величина  $\mu_0 \approx 0,85$  дебай соответствует значениям  $\mu_0$ , найденным из эффекта Керра в растворах эфиров целлюлозы [12, 13].

Как уже указывалось, значение  $\mu_0 = 0,85$  дебай соответствует дипольному моменту мономерного звена, жестко связанному с основной цепью макромолекул КЦ. В то же время полный дипольный момент мономерного звена КЦ может включать в себя и моменты подвижных боковых групп, определяющих деформационный механизм поляризации исследованных растворов. При этом дипольный момент, связанный с этим типом поляризации, может быть оценен из значения  $\varepsilon_\infty' - \varepsilon_0$ , соответствующего «остаточной» поляризации растворов (рис. 2) в области высоких частот  $v$ .

Использование экспериментальных величин  $\varepsilon_\infty' - \varepsilon_0$  и уравнения (5) приводит к значению  $(\bar{\mu}^2/M)_{v \rightarrow \infty} = 4,0 \cdot 10^{-38}$ .

Если считать, что кинетической единицей, ответственной за высокочастотную поляризацию растворов КЦ, является мономерное звено цепи, тогда при  $M=M_0$  получим  $(\bar{\mu}^2)_{v \rightarrow \infty}^{1/2} = 4,1$  дебай. Полученное значение качественно согласуется с величинами дипольных моментов различных замещенных моносахаридов, для которых по измерениям разных авторов  $\mu_0$  лежит в интервале 2,2–6,4 дебай [25–27].

Ленинградский государственный  
университет  
Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
2. P. C. Scherer, D. W. Levi, M. C. Hawkins, J. Polymer Sci., 24, 19, 1957.
3. P. C. Scherer, M. C. Hawkins, D. W. Levi, J. Polymer Sci., 31, 105, 1958.
4. A. Kazuo, N. Tsutomu, H. Hisachika, J. Josho, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 12, 53, 1969.

5. P. C. Scherer, M. K. Testerman, J. Polymer Sci., 7, 549, 1951.
  6. A. Kazuo, J. Josho, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 101, 1967.
  7. W. Kahn, P. Moser, H. Majer, Helv. chim. acta, 44, 770, 1961.
  8. W. Kuhn, P. Moser, Z. Electrochem., 65, 649, 1961; J. Polymer Sci., A1, 151, 1963.
  9. W. Burchard, Makromolek. Chem., 88, 11, 1965.
  10. H. Janeschitz-Kreigl, W. Burchard, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1953, 1968.
  11. W. Burchard, Polymer J., 3, 214, 1971.
  12. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Н. В. Цветкова, Докл. АН СССР, 207, 1173, 1972.
  13. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, П. Н. Лавренко, Л. И. Куценко, Europ. Polymer J., 10, 563, 1974.
  14. Л. Н. Андреева, П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов, Л. И. Куценко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., Б17, 326, 1975.
  15. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, 1941.
  16. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А16, 944, 1974.
  17. A. Wada, J. Chem. Phys., 29, 674, 1958; 31, 495, 1959.
  18. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, В. С. Сказка, Е. И. Рюмцев, J. Polymer Sci., C16, 3205, 1968.
  19. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Дрягилева, Высокомолек. соед., А10, 2132, 1968.
  20. A. J. Bur, D. E. Roberts, J. Chem. Phys., 51, 406, 1969.
  21. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, Europ. Polymer J., 7, 767, 1971.
  22. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Ф. М. Алиев, И. Н. Штеникова, Europ. Polymer J., 10, 55, 1974.
  23. J. Hearst, J. Chem. Phys., 38, 1062, 1963.
  24. G. Porod, Monatsch. Chem., 80, 251, 1949.
  25. A. L. Bernoulli, H. Stauffer, Helv. chim. acta, 23, 615, 1940.
  26. V. Ramakrishna, Kolloid-Z., 154, 152, 1957.
  27. M. V. George, G. F. Wright, Canad. J. Chem., 36, 189, 1958.
-