

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ БЕНЗИЛЦЕЛЛЮЗЫ

Алиев Ф. М.

Целлюлоза и ее производные являются широко известными полимерами, макромолекулы которых обладают повышенной жесткостью цепи [1].

Экспериментальные исследования молекулярного строения различных эфиров целлюлозы в растворе показали, что одним из эффективных методов их исследования, дающим информацию не только о равновесных, но и о кинетических свойствах исследуемых молекул, является метод диэлектрической поляризации [2—4]. Однако диэлектрические свойства эфиров целлюлозы изучались лишь в немногих работах, что и было отмечено в работе [2].

К числу не исследованных диэлектрическим методом эфиров целлюлозы относится и бензилцеллюлоза. В связи с этим в данной работе проведено исследование диэлектрических свойств растворов нефракционированного образца бензилцеллюлозы.

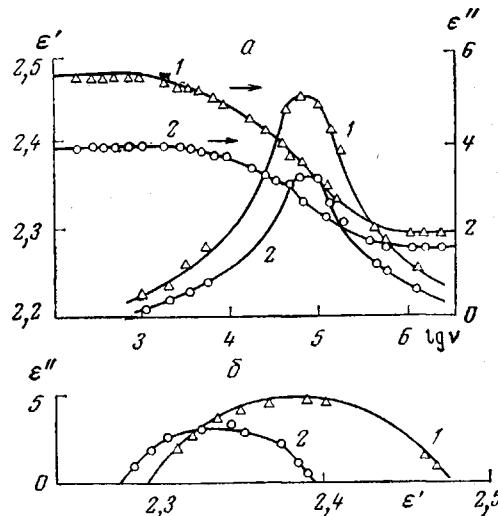
В качестве растворителя использовали диоксан. Степень замещения исследованного образца 2,5, что соответствует молекулярной массе мономерного звена $M_0=390$. Эти характеристики, а также молекулярная масса исследованного образца, определенная диффузионно-седиментационным методом ($M=3 \cdot 10^4$), были определены ранее [5, 6].

Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической постоянной $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ для растворов бензилцеллюлозы в диоксане были измерены при 21° в интервале частот 10^2 — $1,5 \cdot 10^6$ Гц с использованием аппаратуры и методики, описанных ранее в работах [2, 3, 7, 8]. Концентрацию раствора с изменяли в пределах $3,1 \cdot 10^{-2}$ — $4,1 \cdot 10^{-2}$ г/см³.

Для растворов изученного образца бензилцеллюлозы в диоксане в исследованной области концентраций полимера значения диэлектрической постоянной ϵ' растворов оказались существенно отличающимися от диэлектрической постоянной растворителя ($\epsilon_0=2,239 \pm 0,002$).

Изучение частотной зависимости $\epsilon'(v)$ показало наличие сильной ее дисперсии в исследованном интервале частот v (рисунок). Существенно отметить, что высокочастотный предел ϵ_∞' для изученных растворов, как и в случае карбанилата целлюлозы [2] и этилцеллюлозы [3], заметно превышает диэлектрическую постоянную растворителя ϵ_0 . На рисунке представлены результаты измерения фактора диэлектрических потерь ϵ'' от v и соответствующие построения Коул — Коула [8].

Времена диэлектрической релаксации τ , рассчитанные по формуле $\tau=1/2\pi v_m$, где v_m — критическая частота, приведены для каждой концентрации в таблице. В таблице приведены и другие основные экспериментальные данные для исследованных растворов: концентрация раствора c ,



Зависимость диэлектрической постоянной ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' от частоты электрического поля v (а) и соответствующие построения Коул — Коула для растворов бензилцеллюлозы в диоксане (б) при $c \cdot 10^2 = 2,3$ (1) и $1,87$ г/см³ (2)

соответствующие значения ϵ_0' и ϵ_∞' , эффективные дипольные моменты макромолекулы $\bar{\mu}^2/M$ и параметры Коул - Коула α . Величины $\bar{\mu}^2/M$, как и ранее [2-4], рассчитывали по формуле Дебая. Значения τ и $\bar{\mu}^2/M$, экспоненциальные на нулевую концентрацию, оказались равными $2,0 \cdot 10^{-6}$ и $6,5 \cdot 10^{-38}$ сек. соответственно. Найденные значения τ и $\bar{\mu}^2/M$ на несколько порядков превосходят соответствующие значения, получаемые обычно для гибкоцепных полимеров, и коррелируют со значениями, полученными для карбанилата целлюлозы [2] и этилцеллюлозы [4].

При изучении диэлектрической поляризации растворов двух последних эфиров целлюлозы было установлено, что низкочастотная область дис-

**Некоторые равновесные и релаксационные диэлектрические характеристики нефракционированного образца
бензилцеллюлозы в диоксане
($M_{SD}=3 \cdot 10^4$; $\gamma=2,5$; $T=21^\circ$)**

$c \cdot 10^2$ g/cm^3	ϵ_0'	ϵ_∞'	$\bar{\mu}^2/M \cdot 10^{38}$	$\tau \cdot 10^6$, сек.	α
3,08	2,540	2,315	5,60	2,45	0,35
2,30	2,475	2,295	5,85	2,0	0,36
1,86	2,430	2,285	5,90	2,0	0,35
1,45	2,395	2,280	6,15	2,0	0,35
1,10	2,360	2,270	6,25	2,0	0,34

персии, наблюдаемая и для бензилцеллюлозы, обусловлена ориентацией макромолекул как целого в электрическом поле, характерной для жесткоцепных макромолекул.

В заключение отметим, что найденные значения τ и $\bar{\mu}^2/M$ для исследованного образца бензилцеллюлозы хорошо согласуются с соответствующими значениями для этого же образца, полученными при его исследовании с помощью эффекта Керра [5, 6]. Такое согласие наблюдалось для всех исследованных жесткоцепных полимеров [7, 9].

Приношу глубокую благодарность В. Н. Цветкову и Е. И. Рюмцеву за интерес, проявленный к работе, и обсуждение полученных результатов.

Ленинградский институт точной механики
и оптики

Поступила в редакцию
4 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
2. Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ф. М. Алиев, Л. И. Куценко, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A17, 1368, 1975.
3. Е. И. Рюмцев, Ф. М. Алиев, М. Г. Битовская, Э. У. Уринов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A17, 2676, 1975.
4. Ф. М. Алиев, В. Н. Цветков, Тезисы докладов V Всесоюзного научно-технического совещания по целлюлозе и ее производным, Владимир, 1976, ч. II, стр. 224.
5. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штениникова, Т. В. Пекер, Н. В. Цветкова, Докл. АН СССР, 207, 4173, 1972.
6. П. Н. Лавренко, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штениникова, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 44, 217, 1974.
7. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Ф. М. Алиев, И. Н. Штениникова, Europ. Polymer J., 10, 55, 1974.
8. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, 1941.
9. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.