

УДК 541.64:547.458.81:535.557

**ДИНАМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ
ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В РАСТВОРАХ НИТРАТОВ
ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Коломиец И. П., Погодина Н. В., Лезов А. В.,
Евлампиева Н. П., Степченкова Т. А., Шипина О. Т.,
Марченко Г. Н., Цветков В. Н.

Исследовано динамическое и электрическое ДЛП растворов фракций высокозамещенного ($\approx 13\%$) нитрата льняной целлюлозы в этилацетате. Обнаружено изменение знака постоянной Керра на ее зависимости от ММ полимера, предсказанное теорией эффекта Керра растворов кинетически жестких червеобразных цепей. Определены равновесная жесткость макромолекул $A=36 \pm 5$ нм, собственная оптическая анизотропия $\Delta a = -11 \cdot 10^{-25}$ см³, дипольный момент мономерного звена $\mu_0 = 7$ Д и угол наклона μ_0 к контуру цепи $\theta = 78 \pm 1^\circ$. Сопоставление полученных результатов с данными для нитратов хлопковой целлюлозы свидетельствует об идентичности конформационных, оптических и электрических характеристик нитроэфиров льняной и хлопковой целлюлоз.

Исследования высокозамещенного нитрата льняной целлюлозы (НЛЦ) гидродинамическими методами показали [1], что молекулы этого нитроэфира характеризуются высокой равновесной жесткостью — длиной сегмента Куна $A=38 \pm 5$ нм и гидродинамическим диаметром цепи $d=1,7 \pm 0,5$ нм.

Для выяснения особенностей молекулярной структуры НЛЦ в настоящей работе изучали оптические и электрооптические свойства НЛЦ в растворах в этилацетате методами ДЛП в потоке и в электрическом поле.

Исследовали фракции, полученные из двух образцов и охарактеризованные в предыдущей работе [1], по результатам которой в таблице приведены ММ, характеристические вязкости [η] и процентное содержание азота.

ДЛП в потоке и в электрическом поле измеряли в световом пучке гелий-неонового лазера (длина волны $\lambda = 632,8$ нм) компенсационным методом с использованием модуляции эллиптической поляризации света и фотоэлектрической регистрации [2–4]. Компенсаторами служили тонкие слюдяные пластиинки с оптической разностью хода 0,06 λ при измерении ДЛП в потоке и 0,01 λ для электрического ДЛП. ДЛП в потоке измеряли в титановом динамооптиметре с внутренним ротором. Длина роторов по ходу светового луча 3 см, зазоры $0,16 \pm 0,01$; $0,22 \pm 0,01$ и $0,35 \pm 0,01$ мм. Электрическое ДЛП, вызванное прямоугольными импульсами, измеряли в ячейке Керра с титановыми электродами длиной 8 см, разделенными зазором 1 мм. Длительность импульсов изменялась в зависимости от времени установления равновесного ДЛП от 1 до 10 мс, амплитуда достигала 800 В, частота следования импульсов 2 Гц. Все измерения выполнены при 294 К. Для приготовления растворов использовали этилацетат квалификации ч. Выбор в качестве растворителя этилацетата обусловлен требованием достижения удовлетворительной растворимости НЛЦ и обеспечением оптимальных условий измерений. В ряде случаев растворы очищали центрифugированием в течение 1 ч при скорости 3000 об/мин.

В растворах НЛЦ в этилацетате обнаружено отрицательное ДЛП в потоке Δn_g , пропорциональное градиенту скорости g . Характеристическое ДЛП в потоке $[n] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} (\Delta n_g / gc\eta_0)$ и оптические коэффициенты сдвига

$\Delta n / \Delta \tau = \Delta n / g (\eta - \eta_0)$ исследованных фракций содержатся в таблице. На рис. 1 представлены зависимости угла χ ($\frac{\pi}{4} - \chi$ — угол ориентации оп-

**Динамооптические и электрооптические характеристики молекул НЛЦ
в этилацетате**

Фракция, №	N, %	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ² /г	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$\frac{[n] \cdot 10^3}{r^2}$, см ⁴ ·с ² /г ²	$\frac{\Delta n \cdot 10^{-9}}{\Delta \tau}$, см·с ² /г	$[\chi/g] \cdot 10^5$, с	G	$K_s \cdot 10^3$, см г·(сТВ) ²
1	12,6	22,5	1726	400	16,4	6,5	0,18	-1,50
2	13,0	20,0	1277	330	15,1	3,7	0,08	-
3	12,5	18,0	1242	390	16,0	7,4	0,18	-
4	13,2	16,4	885	300	14,0	4,7	0,18	-1,48
5	12,9	16,0	746	270	16,0	4,7	0,22	-1,18
6	12,5	13,4	638	190	13,8	2,6	0,17	-
7	-	13,0	485	180	13,5	3,1	0,27	-
8	13,0	12,3	468,5	200	16,0	3,4	0,33	-0,96
9	13,0	11,8	378	170	13,6	2,5	0,29	-
10	12,2	7,8	289	110	14,5	1,3	0,32	-0,70
11	-	7,0	284	100	16,0	2,3	0,64	-
12	12,8	8,0	244	100	13,1	1,4	0,40	-
13	13,2	8,0	243	150	16,0	1,0	0,29	-0,37
14	12,3	5,7	210	80	14,1	1,1	0,51	-0,55
15	12,7	5,0	166	70	16,0	0,7	0,47	-0,11
16	13,7	4,5	150	65	13,8	-	-	-
17	12,9	3,3	102	50	15,0	0,4	0,66	0,15
18	12,8	3,3	100	50	13,7	0,4	0,67	-
19	-	3,0	80	40	13,0	-	-	-
20	12,6	1,8	60,6	20	11,3	0,6	-	0,80
21	12,3	1,4	36,2	12	8,3	-	-	1,80
22	12,4	0,96	35,4	8	6,8	-	-	-
23	11,7	0,70	24,8	6	8,0	-	-	0,84
Нефракционированный переносажденный образец		10,8	370	140	14,9	-	-	-0,74

тической оси анизотропного раствора относительно потока) от удельного напряжения сдвига $\Delta\tau/c$. По наклону зависимостей определены значения характеристической ориентации $[\chi/g]=(\chi/(\Delta\tau/c)) [\eta]_{\eta_0}$ [5]. Значения $[\chi/g]$ и соответствующие им величины коэффициентов $G=[\chi/g]RT/M[\eta]_{\eta_0}$ также приведены в таблице.

Из таблицы следует, что $\Delta n/\Delta\tau$ НЛЦ возрастает вдвое при 70-кратном увеличении ММ и достигает в области больших ММ предельного значения $(\Delta n/\Delta\tau)_{\infty}=-(16\pm 1)\cdot 10^{-10}$ см·с²·г⁻¹. Как отмечалось ранее [6], такой ход зависимости $\Delta n/\Delta\tau=f(M)$ характерен для всех жесткоцепных полимеров и может быть выражен следующим соотношением, если моделировать молекулу полимера тонкой кинетически жесткой червеобразной цепью [7]

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau}\right)^{-1} = (B\Delta as)^{-1} + \frac{M_0}{B\Delta a} M^{-1} \quad (1)$$

Здесь $B = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2+2)^2}{n_s}$; n_s — показатель преломления растворителя; s —

число мономерных звеньев в сегменте Куна; Δa — оптическая анизотропия мономерного звена; M_0 — ММ мономерного звена, которую для исследуемого гомологического ряда можно принять равной 276 [1].

На рис. 2 полученные экспериментальные данные представлены в координатах $(\Delta n/\Delta\tau)^{-1}=f(M^{-1})$. Аппроксимация данных прямой приводит к значениям оптического коэффициента сдвига в гауссовой области $(\Delta n/\Delta\tau)_{\infty}=-(16\pm 2)\cdot 10^{-10}$ см·с²·г⁻¹, анизотропии мономерного звена $\Delta a=-(3,1\pm 0,5)\cdot 10^{-25}$ см³ и длины сегмента Куна $A=36\pm 5$ нм. Полученное значение A в пределах погрешности согласуется с оценкой жесткости по гидродинамическим данным [1]. Величина оптической анизотропии сегмента Куна ($\alpha_1-\alpha_2$) $= (\Delta n/\Delta\tau)_{\infty}/B=\Delta as$ НЛЦ в этилацетате получилась

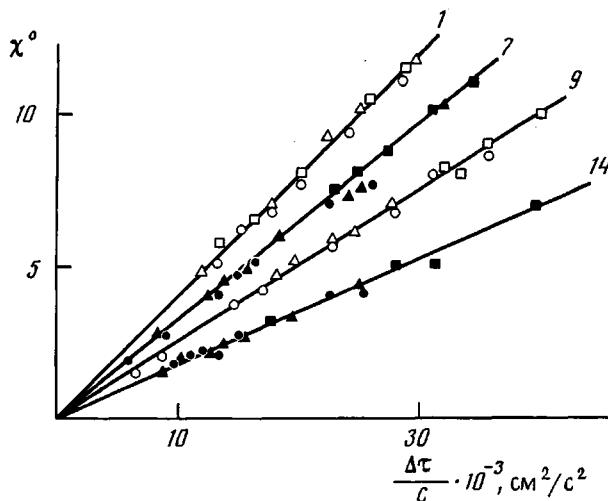


Рис. 1. Зависимости угла χ от удельного напряжения сдвига $\Delta\tau/c$ для растворов фракций НЛЦ в этилацетате. Номера кривых соответствуют номерам фракций в таблице. Различно обозначенные точки на графике соответствуют различным концентрациям растворов в интервале $c = (0,025-0,174) \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$

равной $-(210 \pm 20) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Использование значения равновесной жесткости по гидродинамическим данным $A=38 \text{ нм}$ [1] дает оптическую анизотропию мономерного звена молекул НЛЦ в этилацетате $\Delta a = -(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. В полученное экспериментальное значение значительный вклад вносит анизотропия микроформы, которая с учетом инкремента показателя преломления $dn/dc = 0,08$ [1] и удельного парциального объема $\bar{v} = -0,603 \text{ см}^3/\text{г}$ равна $\Delta a_{fs} = \frac{M_0}{2\pi N_A \bar{v}} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 = 8 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Используя указанные значения Δa и Δa_{fs} , для собственной анизотропии мономерного звена Δa_i получим $\Delta a_i = \Delta a - \Delta a_{fs} = -11 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

На рис. 3 представлены зависимости приведенного оптического коэффициента сдвига $(\Delta n/\Delta\tau)/(\Delta n/\Delta\tau)_\infty$ и коэффициента G от относительной длины цепи $x = 2M/M_{0s}$ для молекул НЛЦ и нитрата хлопковой целлюлозы (НХЦ) [8-10]. Экспериментальные зависимости $(\Delta n/\Delta\tau)/(\Delta n/\Delta\tau)_\infty = f_1(x)$ и $G = f_2(x)$ имеют одинаковый характер, в частности, обнаруживают отступление от свойств гауссовых цепей в одном и том же интервале x , что свидетельствует о сходных конформационных свойствах молекул этих нитроэфиров, типичных для жесткоцепных полимеров.

При измерении электрического ДЛП растворов НЛЦ в этилацетате получены соответствующие закону Керра линейные зависимости электрического ДЛП Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 . На рис. 4 представлены примеры экспериментальных зависимостей для некоторых фракций. Из разности наклонов прямых для раствора и растворителя были вычислены удельные постоянные Керра НЛЦ $K = \Delta n_b/cE^2$ (Δn_b – разность электрического ДЛП раствора и растворителя). Постоянная Керра для этилацетата $\Delta n/E^2$ оказалась положительной и равной $8,93 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/(\text{стВ})^2$. Удельные постоянные Керра для каждой фракции, приведенные в таблице, были определены экстраполяцией к бесконечному разбавлению концентрационных зависимостей K , представленных на рис. 5.

Согласно данным таблицы, при уменьшении ММ фракций наблюдается не только резкое уменьшение абсолютной величины K , но и изменение ее знака. Отрицательный знак K высокомолекулярных фракций совпадает со знаком K исследованных ранее НХЦ [11, 12] и знаком ДЛП. Резкая зависимость K от ММ полимера и совпадение знаков электрического и гидродинамического ДЛП в высокомолекулярной области характерны для жесткоцепных полимеров и могут быть интерпретированы на основе теории

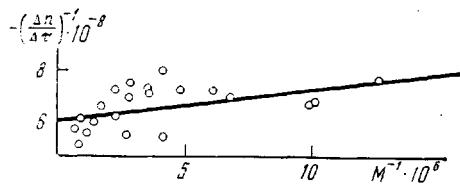


Рис. 2. Зависимость $(\Delta n / \Delta \tau)^{-1}$ от M^{-1} для фракций НЛЦ в этилацетате.
Прямая проведена по методу наименьших квадратов

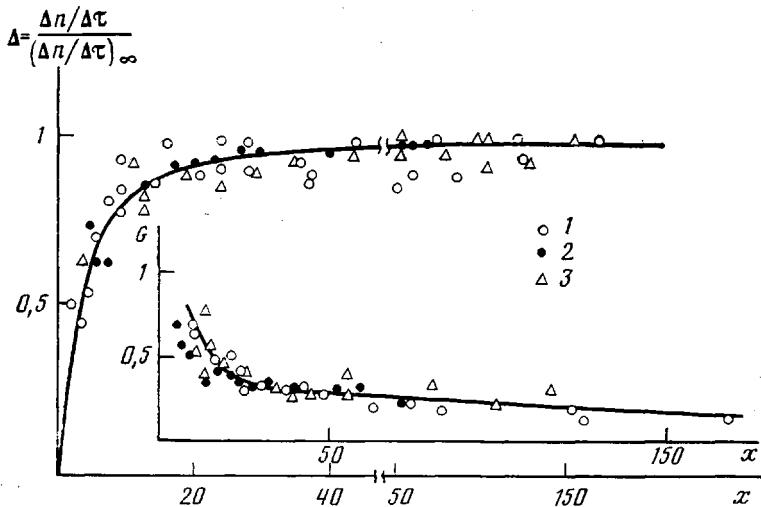


Рис. 3. Зависимости относительной величины оптического коэффициента сдвига $(\Delta n / \Delta \tau) / (\Delta n / \Delta \tau)_\infty$ и коэффициента G от относительной длины молекул x для фракций НЛЦ в этилацетате (1) и фракций НХЦ в циклогексаноне (2) [11] и (3) [12]

эффекта Керра для кинетически жестких червеобразных цепей [13]. Эта теория, исходя из представлений о дипольном механизме ориентации макромолекул в электрическом поле, предсказывает изменение знака K в зависимости от ММ, если дипольные моменты мономерных звеньев макромолекуларной цепи составляют угол $\vartheta > 55^\circ$ с контуром цепи.

На рис. 6 представлены экспериментальные (точки) и теоретические зависимости постоянной K НЛЦ от ММ и приведенной длины цепи x . Теоретические зависимости были рассчитаны согласно формулам [13, 14]

$$K = \frac{6B\Delta a(s\mu_0)^2 \langle h^4 \rangle A_1^2}{5M_0 kT \langle h^2 \rangle^2 A_2} \left[\cos^2 \vartheta - \frac{3A_1}{5A_2} \sin^2 \vartheta + \frac{6kT\Delta b x}{5s\mu_0^2 A_2} \right] \quad (2)$$

$$B = \pi N_A (n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2 / 1215 n (kT)^2 \\ A_1 = x - 1 + e^{-x}, \quad A_2 = x^2 - 0.8A_1, \quad K_\infty = 2B\Delta a\mu_0^2 s^2 \cos^2 \vartheta / M_0 \quad (3)$$

Здесь K_∞ — значение постоянной Керра в гауссовой области ($x \rightarrow \infty$); μ_0 и Δa — дипольный момент и оптическая анизотропия мономерного звена; ϑ — угол между дипольным моментом μ_0 и направлением макромолекуларной цепи; ϵ и n — диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Кривыми на рис. 6 представлены теоретические зависимости, построенные при двух значениях угла ϑ (77° и 79°) и при предельном значении K_∞ , согласно данным таблицы равным $-1.50 \cdot 10^{-8} \text{ см}^5/\text{г(стВ)}^2$. Роль третьего члена в формуле (2), содержащего диэлектрическую анизотропию мономерного звена $\Delta b \approx \Delta a$, относительно мала и практически не сказывается на виде кривых рис. 6. Из сравнения экспериментальных точек и теоретических кривых можно оценить угол $\vartheta = 78 \pm 1^\circ$. По значениям K_∞ и ϑ , используя известные значения сегментной оптической анизотропии $\delta a = -210 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ ($s=74$), согласно формуле (3) был вычислен дипольный момент μ_0 мономерного звена НЛЦ, который получился близким к 7 Д.

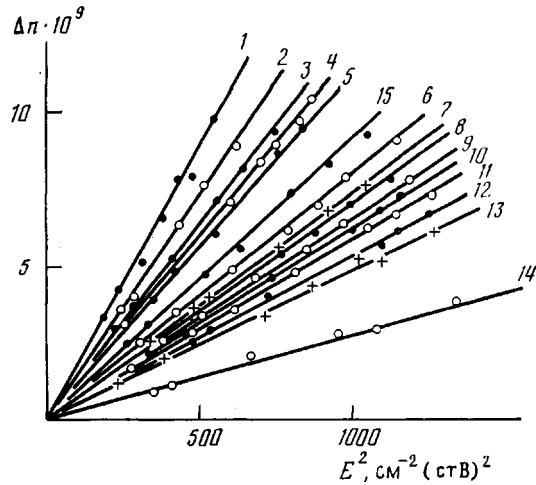


Рис. 4. Зависимость электрического ДЛП Δn от квадрата напряженностии электрического поля E^2 фракции 17 (1–5), 15 (6, 7, 9, 11, 13) и нефракционированного образца (8, 10, 12, 14) для растворов концентрации 0,496 (1), 0,303 (2), 0,251 (3), 0,245 (4), 0,188 (5), 0,102 (6), 0,181 (7), 0,025 (8), 0,229 (9), 0,040 (10), 0,270 (11), 0,051 (12), 0,354 (13), 0,08 · 10⁻² г/см³ (14). Прямая 15 соответствует чистому растворителю

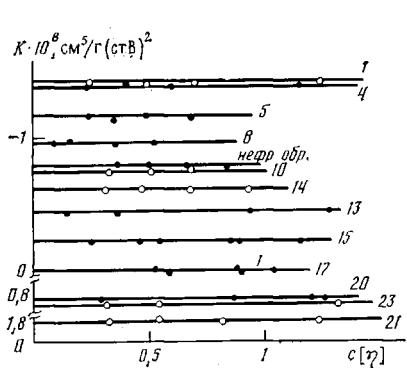


Рис. 5

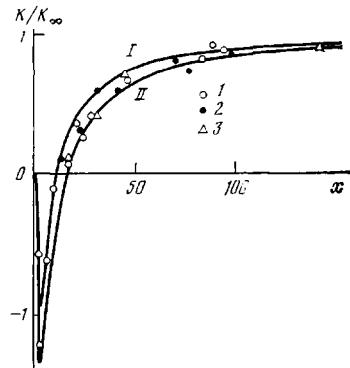


Рис. 6

Рис. 5. Концентрационные зависимости удельной постоянной Керра K НЛЦ в этилакетате. Цифры у кривых соответствуют номерам фракций в таблице

Рис. 6. Зависимости приведенной постоянной Керра K/K_∞ от x при $\theta=77$ (I) и 79° (II). Экспериментальные точки соответствуют растворам НЛЦ в этилацетате (1) и НХЦ в циклогексаноне по данным работ [15] (2) и [11] (3)

Постоянная K_∞ НЛЦ в 3 раза меньше K_∞ НХЦ с близкой степенью замещения в растворах в циклогексаноне [12]. Это различие объясняется влиянием эффекта микроформы на оптическую анизотропию молекул НЛЦ в этилацетате. Однако зависимости K/K_∞ от x для НЛЦ и НХЦ практически совпадают (рис. 6). Изменение знака K в зависимости от ММ для НЦ замечено впервые благодаря тому, что в настоящей работе были исследованы достаточно низкомолекулярные фракции НЦ ($M < 10^5$). Ранее аналогичные зависимости наблюдались для образцов ароматических полифиоров [15].

Совпадение углов θ для НЛЦ и НХЦ позволяет сделать вывод об идентичности электрической структуры их мономерных звеньев. Величина дипольного момента мономерного звена НЛЦ ($\mu_0 = 7 \text{ Д}$) оказалась больше значения $\mu_0 = 4,5 \text{ Д}$, полученного для НХЦ с близкой степенью замещения [12]. Однако несовпадение μ_0 нельзя связывать с различиями в электрической структуре мономерных звеньев НХЦ и НЛЦ, поскольку диполь-

ные моменты μ_0 были определены из постоянных Керра, измеренных в разных по своим электрическим свойствам растворителях — циклогексаноне и этилацетате.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погодина Н. В., Бушин С. В., Мельников А. Б., Лысенко Е. Б., Колобова Т. А., Марченко Г. Н., Шипина О. Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 299.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
3. Пеньков С. Н., Степаненко В. З. // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14. № 4. С. 156.
4. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
5. Peterlin A. // J. Polymer Sci. 1954. V. 12. № 71. P. 45.
6. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. // Advances Polymer Sci. 1981. V. 39. P. 98.
7. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1571.
8. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Диценко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2454.
9. Погодина Н. В., Лавренко П. Н., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Колобова Т. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 332.
10. Погодина Н. В., Мельников А. Б., Евлампиева Н. П. // Химия древесины. 1984. № 6. С. 3.
11. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Марченко Г. Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 5. С. 1202.
12. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Марченко Г. Н. Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2415.
13. Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 2. С. 328.
14. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Погодина Н. В., Филиппов А. П. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 5. С. 1171.
15. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Андреева Л. Н., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 1. С. 147.

Научно-исследовательский институт
физики при Ленинградском государственном
университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
12.V.1986

DYNAMIC AND ELECTRICAL BIREFRINGENCE IN SOLUTIONS OF FLAX CELLULOSE NITRATES

Kolomiets I.P., Pogodina N.V., Lezov A.V., Yevlampieva N.P.,
Stepchenkova T.A., Shipina O.T., Marchenko G.N., Tsvetkov V.N.

Summary

Dynamic and electrical birefringence of solutions of fractions of high-substituted ($N \approx 13\%$) flax cellulose nitrate in ethyl acetate has been studied. The change of the sign of the Kerr constant on its dependence on MM of a polymer predicted in the Kerr effect theory for solutions of kinetically rigid worm-like chains was observed. The equilibrium rigidity of macromolecules $A = 36 \pm 5$ nm, characteristic optical anisotropy $\Delta a_s = -11 \cdot 10^{-25}$ cm³, dipole moment of the monomer unit $\mu_0 = 7$ D and the angle between μ_0 and the chain contour $\vartheta = 78 \pm 1^\circ$ were determined. The comparison of results obtained with the analogous data for cotton cellulose nitrates permitted to conclude the identity of conformational, optical and electrical characteristics of flax and cotton celluloses nitroesters.