

УДК 541.64:535.5:532.77

© 1992 г. Н. В. Цветков, А. В. Лезов, Г. Н. Марченко,
С. А. Диденко, В. Н. Цветков

ЭФФЕКТ КЕРРА В РАСТВОРАХ АЦЕТОБЕНЗОАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ДИОКСАНЕ

Исследовано электрическое ДЛП (ЭДЛ) в растворах в диоксане фракций и образцов смешанного эфира – ацетобензоата целлюлозы в интервале ММ от $1,1 \cdot 10^4$ до $1,3 \cdot 10^6$. По дисперсионным кривым ЭДЛ, полученным в синусоидально-импульсных полях в интервале частот 10^3 – 10^6 Гц, определены времена ориентационной релаксации τ молекул ацетобензоата целлюлозы. По зависимости τ от M с применением теории вращательного трения кинетически жестких червеобразных цепей оценена длина сегмента Куна $A = 300 \pm 100$ Å для молекул ацетобензоата целлюлозы. По измерениям в прямоугольно-импульсных полях определены равновесные значения констант Керра K , знак которых во всей области M отрицательный и совпадает со знаком динамического ДЛП. Обсуждение зависимости K от M с позиций теории червеобразных цепей приводит к заключению, что наблюдаемое ЭДЛ во всей области M определяется продольными составляющими диполей мономерных звеньев μ_0 , тогда как вклад нормальных составляющих чисто мал. По зависимости K от M определена длина сегмента Куна $A = 210 \pm 60$ Å и $\mu_0 = 0,21 D$. Полученные данные показывают, что в явлении ЭДЛ в растворах эфиров целлюлозы существенную роль играют дипольные моменты боковых групп – заместителей в глюкозидных циклах.

Электрическое ДЛП (эффект Керра) является эффективным методом исследования конформационных, электрооптических и электродинамических свойств жесткоцепных полимеров в растворах [1]. Этот метод оказывается особенно плодотворным в применении к полимерам, растворимым в неполярных растворителях, так как в этих случаях не возникает трудностей, связанных с выбором множителя «внутреннего поля» в жидкости [2]. ЭДЛ в разбавленных растворах полимеров в неполярных растворителях позволяет получать истинные (не искаженные действием сильного полярного растворителя) [3–5] электрооптические характеристики изучаемых макромолекул.

В настоящей работе сообщаются результаты исследований равновесного и неравновесного ЭДЛ в растворах ряда фракций и образцов ацетобензоата целлюлозы (АБЦ) в широком интервале ММ в неполярном растворителе – диоксане. Изучаемые образцы в среднем имели степени замещения $\gamma = 245$ по бензойной кислоте и 55 по уксусной. Их гидродинамические и динамооптические свойства исследовали в работах [6, 7].

Измерения ЭДЛ проводили в прямоугольно-импульсных и синусоидально-импульсных электрических полях с применением модуляции эллиптичности поляризации света по методике [8, 9]. Источником света служил Не–Не лазер (длина волны 632,8 нм), ячейкой Керра – стеклянная трубка с титановыми электродами длиной 3 см и зазором 0,3 мм между ними. Измерения выполняли при 25° , однако ввиду относительно плохой растворимости АБЦ приготовление растворов проводили при 70° .

ММ вычисляли с использованием величин характеристических вязкостей полимеров [η] по соотношению [6]

$$M = M_0(M_0[\eta]/(3,59 \cdot 10^2))^{1,136}, \quad (1)$$

Характеристики исследованных образцов

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-3}$, см ² /г	$M \cdot 10^{-3}$	$\tau \cdot 10^4$, с	F	$K \cdot 10^{18}$, с ⁻¹ ·см ⁵ /(300 В) ²
1	9,2	1303	—	—	—2,2
2 *	8,4	1175	—	—	—1,9
3	7,5	1033	—	—	—2,6
4	6,0	802	—	—	—2,0
5 *	5,0	652	—	—	—1,8
6 *	1,75	198	22	0,32	—2,4
7	1,4	154	14	0,31	—1,7
8	1,3	141	—	—	—2,3
9 *	1,14	122	7,5	0,37	—1,7
10	1,1	117	12	0,22	—1,9
11	0,75	76	5,6	0,21	—1,3
12	0,40	37	2,8	0,1	—1,9
13	0,30	27	—	—	—1,3
14	0,26	23	1,0	0,12	—0,54
15 *	0,16	13	1,6	0,03	—0,75
16	0,14	11	—	—	—0,16

* Нефракционированный образец

где $M_0=442$ — средняя ММ мономерного звена АБЦ. Величины $[\eta]$ и M изученных образцов представлены в таблице.

Кинетику эффекта Керра изучали с применением синусоидально-импульсных полей различной частоты v .

На рис. 1 приведены зависимости величины ДЛП Δn_v от квадрата эффективной напряженности синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора (концентрация $c=8,5 \cdot 10^{-3}$ г/см³) образца 6. Аналогичные зависимости были получены и для других образцов. По ним, используя соотношение

$$K_v = (\Delta n_v - \Delta n_0) / cE^2, \quad (2)$$

может быть определена удельная постоянная K_v полимера по разности ДЛП раствора Δn_v и растворителя Δn_0 при фиксированной частоте поля v и концентрации c раствора.

На рис. 2 изображены зависимости относительной постоянной Керра $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ (здесь $K_{v \rightarrow 0}$ — предельная величина K_v при $v \rightarrow 0$) от $\lg v$ для некоторых образцов АБЦ. Видно, что во-первых, практически все они уменьшаются до значений $K_v/K_{v \rightarrow 0}$, близких к нулю, во-вторых, резко смещаются в область высоких частот при уменьшении M полимера. Эти закономерности, с одной стороны, указывают на преимущественно крупномасштабный характер ориентации молекул АБЦ в электрическом поле, а с другой стороны, свидетельствуют о том, что ЭДЛ в растворах данного полимера определяется наличием у его макромолекул постоянного дипольного момента. По полученным дисперсионным кривым рис. 2 могут быть определены времена релаксации τ изучаемого эффекта Керра исходя из половины спада частотных зависимостей ЭДЛ. Величины τ представлены в таблице.

Используя их, а также значения M , $[\eta]$ и $\eta_0=1$ мПа·с (вязкость растворителя), можно по соотношению

$$\tau = M[\eta]\eta_0/2RTF \quad (3)$$

рассчитать величину модельного коэффициента F , характеризующего размеры и конформацию макромолекул. Здесь R и T имеют свои обычные значения. Величины F изученных образцов приведены в таблице. Как видно, значения F лежат в пределах, предсказываемых теорией, от 0,13 для кинетически жесткой тонкой палочки до 0,42 для жесткой сферично-

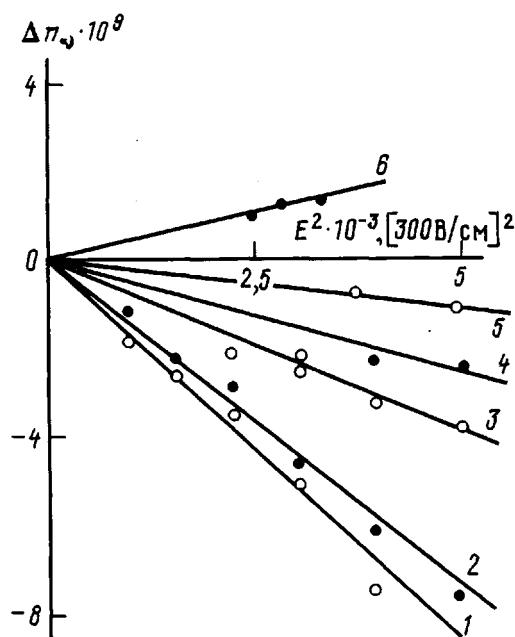


Рис. 1. Зависимость ЭДД $\Delta\pi_0$ от E^2 при различных частотах ν синусоидально-импульсного поля для образца 6: 1 (1), 5 (3), 10 (4), 20 кГц (5). Кривая 6 относится к чистому диоксану при $\nu=100$ кГц. Концентрация раствора $c=0,85 \cdot 10^{-2}$ г/см³

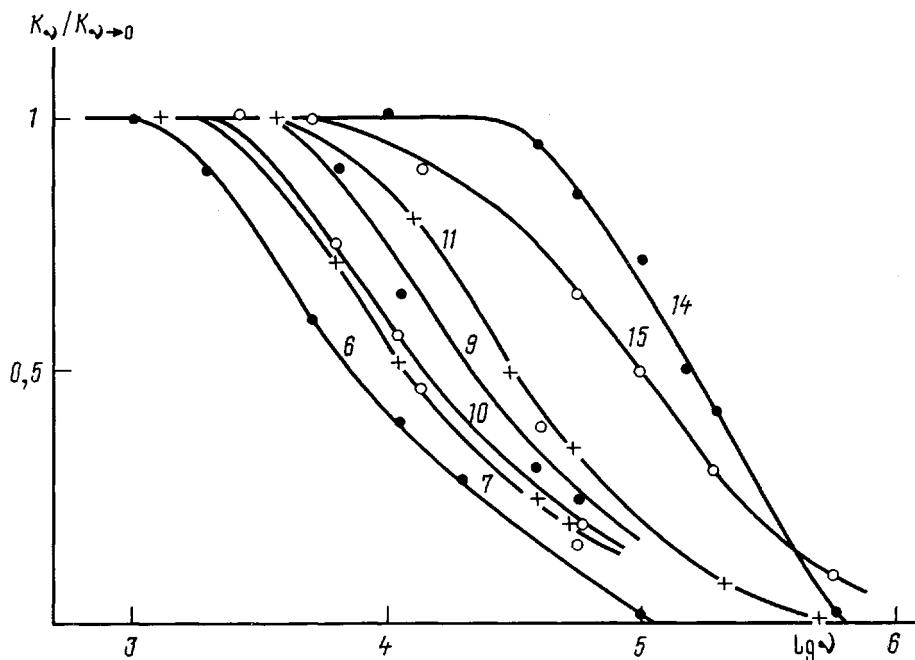


Рис. 2. Зависимость относительной постоянной Керра $K_0/K_{0\rightarrow 0}$ от $\lg \nu$ для различных образцов АВЦ. Концентрации растворов $c \cdot 10^2=0,85$ (6); 2,2 (7); 2,1 (9, 11); 2,4 (10); 6 (14); 2,7 г/см³ (15). Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

ской глобулы. Заниженное значение F для образца 15 не случайно. Оно свидетельствует о значительной полидисперсности нефракционированного образца 15 по сравнению с другими (фракциями). Это же иллюстрирует весь ход дисперсионной кривой 15 на рис. 2, соответствующей этому образцу.

Учитывая разумные значения коэффициентов F в таблице и тенденцию их к уменьшению с уменьшением M , можно сделать вывод о том, что по крайней мере в области $M \leq 1,5 \cdot 10^5$ полимерные цепи АБЦ ведут себя в электрическом поле как кинетически жесткие дипольные молекулы. Это позволяет полученные методом нестационарного ЭДЛ результаты обсуждать с привлечением современной теории вращательного трения кинетически жестких червеобразных цепей. В области приведенных длин полимера $0,1 \leq x \leq 5$, где $x = 2L/A$ (L – контурная длина цепи, A – длина сегмента Куна), результаты этой теории могут быть представлены в виде [10]

$$\tau = \tau_s f(x), \quad \tau_s = \frac{(6kT)^{-1} \pi \eta_0 L^3}{\ln(L/d) - 0.877 + 7 \{ (1/\ln(2L/d)) - 0.28 \}^2} \quad (4)$$

Здесь τ_s – время вращательной релаксации палочкообразного цилиндра длиной L и диаметром d по Броэрзма [11], $f(x)$ – функция, учитывающая равновесную гибкость полимера [12].

$$f(x) = (1.012 - 0.24813x + 0.03703x^2 - 0.0019177x^3) \times \\ \times (1 - 0.06469x + 0.01153x^2 - 0.0009893x^3) \quad (5)$$

На рис. 3 представлены зависимости τ от контурной длины цепи $L = \lambda M/M_c$ (где $\lambda = 5,15$ Å – длина глюкозидного цикла в направлении цепи). По полученной зависимости может быть оценена длина сегмента Куна макромолекул АБЦ $A = 300 \pm 100$ Å (величина гидродинамического диаметра d молекулы АБЦ принята равной 17 Å [6]). Оцененное таким образом значение A удовлетворительно коррелирует с той же величиной, определенной методами молекулярной гидродинамики ($A = 210$ Å [6]).

Равновесные электрооптические свойства растворов изучали с применением прямоугольно-импульсных полей. На рис. 4 приведены зависимости ДЛП Δn растворов от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для образца 6 при различных концентрациях с полимера. Аналогичные зависимости наблюдали и для других образцов АБЦ. По ним может быть вычислена удельная постоянная Керра K_c полимера

$$K_c = \frac{\Delta n - \Delta n_0}{cE^2} \quad (6)$$

В таблице приведены значения постоянных Керра K изученных полимеров, полученные путем экстраполяции K_c к области бесконечного разбавления

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c = \lim_{v \rightarrow 0, c \rightarrow 0} K_v \quad (7)$$

Эти же значения K представлены на рис. 5 (точки) в зависимости от M исследуемых образцов АБЦ в диоксане. Экспериментальные точки располагаются на графике со значительным разбросом, который, однако, не связан с погрешностями в электрооптических измерениях, а отражает специфику исследуемых образцов – плохую их растворимость и отклонения их степеней замещения от среднего значения.

Вместе с тем из приведенных данных видно следующее. Во-первых, полученные значения K во много раз меньше величин K для большинства исследованных ранее эфиров целлюлозы [1]. Во-вторых, имеет место сильная зависимость K от M , и наконец (что особенно важно), отрицательный

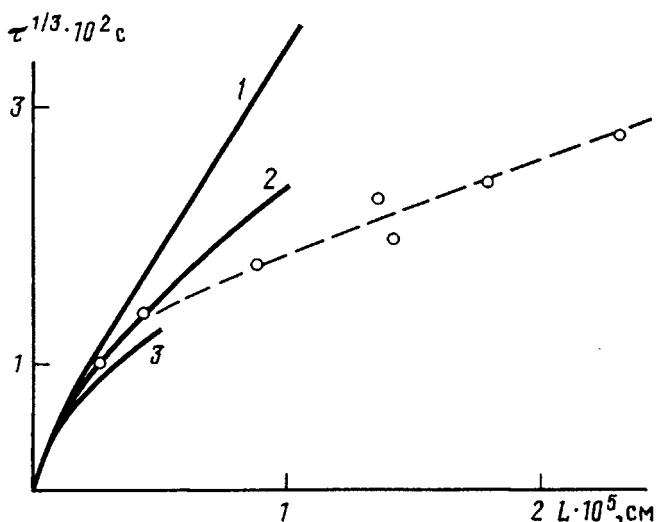


Рис. 3. Зависимость корня кубического из времени дисперсионной релаксации $\tau^{1/3}$ от длины цепи L для АБЦ. Точки – экспериментальные данные. Кривые: 1 – $\tau_B^{1/3}$, вычисленная по соотношению (4), $d=17$ Å; 2 и 3 – для червеобразной цепи по формулам (4) и (5) при том же диаметре, $A=400$ (2) и 200 Å (3)

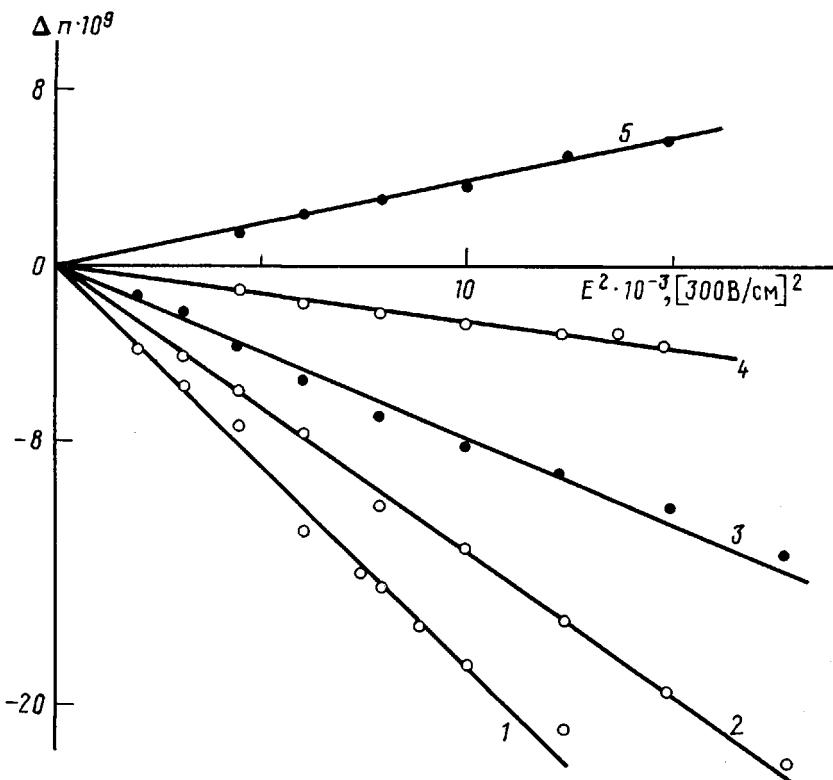


Рис. 4. Зависимость равновесного ЭДЛ $\Delta\pi$ от E^2 для образца б при различных концентрациях σ растворов. $\sigma \cdot 10^3 = 0.85$ (1); 0.58 (2); 0.41 (3); 0.23 (4) и 0 г/см³ (5)

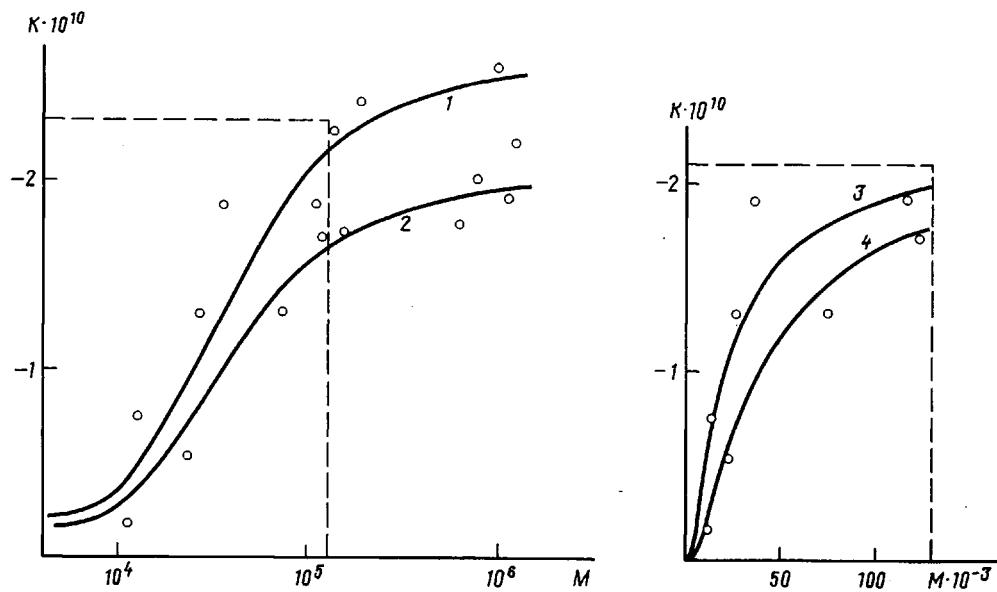


Рис. 5. Зависимость K от M для АБЦ. Точки – экспериментальные данные. Теоретические кривые рассчитаны по уравнению (8). 1, 2; $A = 210 \text{ \AA}$; $K_\infty \cdot 10^{-10} = -2,6 \cdot 10^{-10}$ (1); $-2 \text{ g}^{-1} \cdot \text{см}^5 / (300 \text{ В})^2$ (2). 3, 4; $K_\infty = -2,3 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^5 / (300 \text{ В})^2$; $A = 150$ (3), 270 \AA (4)

знак констант Керра АБЦ во всей широкой области исследуемых ММ сохраняется и совпадает со знаком ДЛП в потоке в растворах этого же полимера [7]. Для количественной интерпретации этих данных их следует сравнить с теоретической зависимостью K от ММ для кинетически жестких червеобразных цепей [13], описываемой выражением

$$\frac{K}{K_\infty} = \frac{3\langle h^4 \rangle}{5\langle h^2 \rangle^2} \frac{f_1(x)}{f_2(x)} \left[1 - \frac{3f_1^2(\alpha x)}{5f_1(x)\alpha^2 f_2(\alpha x)} \operatorname{tg}^2 \vartheta \right] \quad (8)$$

$$f_1(x) = x - 1 + e^{-x}, \quad f_2(x) = x^2 - 0,8f_1(x)$$

Здесь $\langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2$ – отношение четвертого к квадрату второго момента распределения по длинам векторов h , соединяющих концы цепи, учитывающее полидисперсность макромолекул по конформациям; ϑ – угол наклона диполя мономерного звена по отношению к контуру цепи; α – коэффициент, учитывающий возможные различия между продольной – дипольной и поперечной – дипольной жесткостями (при совпадении продольной и поперечной жесткости $\alpha=1$); K_∞ – предельное значение константы Керра в гауссовой области

$$K_\infty = B 2\pi N_A (n^2 + 2)^2 S \mu_{\parallel \perp}^2 (\alpha_1 - \alpha_2) / 135 (kT)^2 M_0$$

В этом выражении S – число мономерных звеньев в сегменте Куна; $\mu_{\parallel \perp} = \mu_0 \cos \vartheta$ – продольная составляющая диполя мономерного звена μ_0 полимера; $\alpha_1 - \alpha_2$ – оптическая анизотропия сегмента Куна, B – множитель внутреннего поля $\left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2$ по Лорентцу или $P^2 Q^2 = \left(\frac{\epsilon(n^2 + 2)}{2\epsilon + n^2} \right)^2$ по Онзагеру.

Онзагеру. Впрочем, как отмечалось в работе [14], для неполярных растворителей ($\epsilon = n^2$) множители внутреннего поля по Лорентцу и Онзагеру совпадают.

Согласно данным о равновесной жесткости молекул АБЦ (полученным выше по кинетике эффекта Керра), для наиболее низкомолекулярного

образца 1б ($M=11,2 \cdot 10^7$) приведенная длина цепи $x \approx 1$, т. е. цепь короче сегмента Куна. То обстоятельство, что при этом знак K для этой фракции совпадает со знаком K для всех других (более высокомолекулярных) образцов, означает, что второй член в уравнении (8) пренебрежимо мал по сравнению с первым [13] и при описании зависимости K от M его можно не учитывать.

Высокомолекулярная область исследованных нами образцов простирается до значений $M > 10^6$, что (согласно сделанной оценке A) соответствует значениям $x \approx 100$, т. е. гауссовой области, в которой K уже достигает предела K_∞ .

Обращаясь к рис. 5 (кривые 1, 2), можно видеть, что точек, удовлетворяющих этому условию, достаточно много, хотя наблюдается их сравнительно большой разброс. Вместе с тем они лежат (в пределах погрешности эксперимента) внутри области, ограниченной кривыми 1 ($K_\infty = -2,6 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^5 / (300 \text{ В})^2$) и 2 ($K_\infty = 2 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^5 / (300 \text{ В})^2$). Это позволяет определить среднее предельное значение константы Керра АБЦ в гауссовой области: $K_\infty = -(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^5 / (300 \text{ В})^2$.

Рассмотрим теперь низкомолекулярную область АБЦ (рис. 5, кривые 3, 4), в которой особенно отчетливо проявляется зависимость K от M . Используя найденное выше среднее значение K_∞ и уравнение (8) (без второго члена в правой части), можно построить две теоретические зависимости K от M при различных A — кривую 3 при $A=150 \text{ \AA}$ и кривую 4 при $A=270 \text{ \AA}$. Как видно из рис. 5, большинство экспериментальных точек лежит в области, ограниченной кривыми 3 и 4. Это позволяет определить среднюю длину сегмента Куна макромолекул АБЦ $A=210 \pm 60 \text{ \AA}$. Значение A , найденное таким образом, удовлетворительно коррелирует с величиной A , оцененной выше по данным неравновесного ЭДЛ, и хорошо согласуется с той же величиной, определенной гидродинамическими методами [6].

Используя определенное выше среднее значение K_∞ АБЦ, а также величины $\alpha_1 - \alpha_2 = -1085 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [7] и $S=A/\lambda=41$, по соотношению (9) можно рассчитать μ_{eff} изученного полимера. Величина продольной составляющей диполя мономерного звена АБЦ оказалась равной $\mu_{\text{eff}}=0,21 \cdot 10^{-18} \text{ г}^{1/2} \text{ см}^{3/2}/\text{с}=0,21D$. Это значение в 5 раз меньше, чем μ_{eff} для карбонилата целлюлозы в диоксане [5] и во много раз меньше, чем для НЦ в полярных растворителях [1]. В первую очередь именно этим объясняются низкие значения констант Керра, полученные для исследованных образцов АБЦ. Указанное обстоятельство свидетельствует о том, что существенную роль в формировании дипольной геометрии молекул эфиров целлюлозы играют не только полярные связи С—О, входящие в основную цепь, но и дипольные моменты боковых радикалов — заместителей в глюкозидных циклах. В частности, различие в значениях μ_{eff} для АБЦ и карбонилата целлюлозы можно объяснить присутствием в боковых заместителях последнего полимера сильно полярных амидных групп.

Другой отмечавшейся выше особенностью АБЦ является отсутствие заметного вклада нормальных составляющих ее мономерных диполей $\mu_{\perp}=\mu_{\text{eff}} \sin \varphi$ (второй член в уравнении (8)) в наблюдаемый эффект Керра. Этой особенностью растворы АБЦ в неполярном диоксане существенно отличаются от растворов НЦ в полярном этилацетате, в которых наблюдалась перемена знака ЭДЛ с уменьшением ММ полимера, что было приписано влиянию нормальных составляющих μ_{\perp} мономерных диполей полимерной цепи [15]. В принципе, исходя из стереохимической структуры мономерного звена НЦ, можно ожидать относительно больших значений μ_{\perp} для этого полимера, поскольку большие диполи замещающих нитрогрупп NO_2 жестко связаны с глюкозиднымициклами и направлены под большими углами к полимерной цепи. Однако, опираясь только на струк-

туру мономерного звена при обсуждении электрооптических характеристик НЦ в этилацетате, следует проявлять известную осторожность, учитывая, что в этом случае речь идет о поведении полимерной молекулы в полярном растворителе, способном вносить существенные корректировки в ее электрооптические свойства [4, 5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 380 с.
2. Buckingham A. D. // Molecular Electro-Optics / Ed. by Ch. O'Konski. N. Y., 1976. Р. 27.
3. Цветков В. Н., Лезов А. В., Андреева Л. Н., Цветков Н. В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 3. С. 672.
4. Лезов А. В., Цветков Н. В., Трусов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1887.
5. Цветков В. Н., Марченко Г. Н., Лезов А. В., Цветков Н. В. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 4. С. 925.
6. Бушин С. В., Безрукова М. А., Астапенко Э. И., Диценко С. А., Хрипунов А. И., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2054.
7. Бушин С. В., Безрукова М. А., Диценко С. А., Хрипунов А. И., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 107.
8. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
9. Лезов А. В., Цветков Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 162.
10. Лезов А. В., Цветков Н. В., Трусов А. А., Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 3. С. 659.
11. Broersma S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 6. Р. 1626.
12. Hagerman P. J., Zimm B. H. // Biopolymers. 1981. V. 20. № 7. Р. 1481.
13. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 995.
14. Цветков Н. В., Трусов А. А., Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 3. С. 664.
15. Коломиец И. П., Погодина Н. В., Лезов А. В., Евлампиева Н. П., Степченкова Т. А., Шипица О. Т., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2494.

Институт физики
при Санкт-Петербургском университете

Поступила в редакцию
17.07.91

N. V. Tsvetkov, A. V. Lezov, G. N. Marchenko,
S. A. Didenko, V. N. Tsvetkov

KERR EFFECT IN SOLUTIONS OF CELLULOSE ACETOBENZOATE IN DIOXANE

Summary

Electrical birefringence in solutions of fractions and samples of cellulose acetobenzoate (CAB) with $M=1.1\cdot10^4-1.3\cdot10^6$ in dioxane has been studied. From the dispersion curves of electrical birefringence obtained in sinusoidal-impulse fields in the 10^3-10^6 Hz frequencies range times of the orientational relaxation τ of CAB molecules were determined. From the $\tau (M)$ dependence using the theory of the rotational friction of kinetically rigid worm-like chains the length of the Kuhn segment was evaluated: $A=(300\pm 100)\cdot10^{-8}$ cm. From measurements in rectangular-impulse fields the equilibrium values of Kerr constants K were determined being negative in all the M range alike the dynamic birefringence case. The discussion of the $K(M)$ dependence from the view-point of the theory of electrical birefringence of worm-like chains permitted to conclude its dependence on the longitudinal components of the monomer units dipoles $\mu_{0\parallel}$ with minimal contribution of normal components. From the $K(M)$ dependences the length of the Kuhn segment was determined: $A=(210\pm 60)\cdot10^{-8}$ cm and $\mu_{0\parallel}=0.21$ D. The obtained data demonstrate the essential role of dipole moments of side groups, substituents in glucoside cycles, in the electrical birefringence phenomenon in solutions of cellulose esters.