

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:535.5:547.458.82

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

РАВНОВЕСНЫЙ И НЕРАВНОВЕСНЫЙ ЭФФЕКТ КЕРРА В РАСТВОРАХ АЦЕТОЦИННАМАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ДИОКСАНЕ

Исследовано электрическое двойное лучепреломление в растворах фракций и образцов смешанного эфира — ацетоциннамата целлюлозы в интервале ММ от $7,7 \cdot 10^3$ до $900 \cdot 10^3$ в диоксане. С применением синусоидально-импульсных полей в интервале частот от 50 до 10^6 Гц изучена дисперсия электрического двойного лучепреломления и определены времена релаксации макромолекул эфира целлюлозы. По зависимости равновесного значения константы Керра K от M найдена длина сегмента Куна $A = 300 \cdot 10^{-8}$ см. Для трех высокомолекулярных образцов изученного эфира целлюлозы измерено двойное лучепреломление в потоке и определена величина оптического коэффициента сдвига в гауссовой области. С использованием полученных экспериментальных данных рассчитано значение продольной составляющей дипольного момента мономерного звена полимера, равное 0,44 Д. Дан сравнительный анализ результатов изучения двойного лучепреломления в потоке и электрического двойного лучепреломления в растворах трех типов ароматических эфиров целлюлозы.

Равновесное и неравновесное электрическое двойное лучепреломления (ЭДЛ, эффект Керра) — метод, позволяющий определять конформационные, динамические и электрооптические (дипольные) характеристики жесткокцептных полимерных молекул в разбавленных растворах [1].

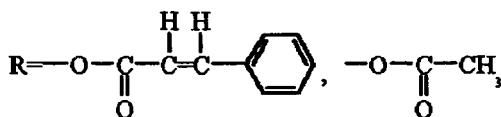
Изучение кинетических свойств полимеров методом неравновесного ЭДЛ является продуктивным вне зависимости от выбора растворителя: полярного или неполярного, проводящего или непроводящего [2—4]. Проблемы возникают при анализе равновесных электрооптических характеристик полимеров в разбавленных растворах. В этом случае растворитель должен удовлетворять более жестким требованиям: отсутствие постоянного дипольного момента у его молекул и по возможности наименьшая проводимость. В противном случае интерпретация полученных данных существенно усложняется неопределенностью в выборе множителя «внутреннего поля» [5] и возможным влиянием ориентационной корреляции между полярными связями полимерной цепи и дипольными молекулами растворителя [3, 4].

В настоящей работе представлены результаты исследования равновесного и неравновесного ЭДЛ в растворах ацетоциннамата целлюлозы (АЦЦ)

Времена релаксации, константы Керра, коэффициенты F и оптические коэффициенты сдвига АЦЦ различных ММ

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$M \cdot 10^{-3}$	$\tau \cdot 10^6$, с	F	$K \cdot 10^{10}$, $\text{г}^{-1} \cdot \text{см}^5/(300 \text{ В})^2$	$(\Delta n/\Delta \tau) \cdot 10^{10}$, $\text{г}^{-1} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^2$
1	6,5	878	160	0,91	-17	-153
2	5	652	200	0,42	-17,7	-151
3*	4,5	578	110	0,59	-15	-143
4	3	365	35	0,79	-18,2	—
5	2,5	297	37	0,50	-14,1	—
6*	2,2	257	60	0,24	-17	—
7	1,2	129	13	0,3	-6,8	—
8	0,2	16,8	1,3	0,06	-3	—
9*	0,15	12,1	1,4	0,04	-2,2	—
10	0,1	7,7	0,63	0,04	-0,9	—

* Нефракционированные образцы.



(R — боковой радикал в глюкозидном цикле) в стократном интервале ММ в неполярном, слабопроводящем растворителе — диоксане.

Изученные образцы и фракции в среднем имели степень замещения $\gamma = 200$ по коричной кислоте и $\gamma = 60$ по уксусной.

Измерения ЭДЛ проводили в прямоугольно-импульсных и синусоидально-импульсных полях различной частоты ν с использованием модуляции эллиптичности поляризации света по методике, описанной в работах [6, 7]. Источником света служил Не—Не-лазер (длина волны 632,8 нм), а ячейкой Керра — стеклянная трубка с титановыми электродами длиной 3 см и зазором 0,3 мм между ними. Измерения выполняли при 20°, однако ввиду сравнительно плохой растворимости АЦЦ растворы готовили при 70°.

ММ вычисляли с использованием величин характеристических вязкостей полимеров $[\eta]$ по соотношению [8]

$$M = 559,8 [\eta]^{1,14} \quad (1)$$

Величины $[\eta]$ и M представлены в таблице.

На рис. 1 приведены зависимости ЭДЛ Δn , от квадрата эффективной напряженности синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для образца раствора АЦЦ 3 (концентрации $c = 0,4 \cdot 10^{-2}$ г/см³). Аналогичные зависимости были получены и для других изученных образцов. По ним, используя соотношение

$$K_\nu = (\Delta n_\nu - \Delta n_0) / cE^2 \quad (2)$$

(Δn_0 — ЭДЛ растворителя) можно определить удельную постоянную K , АЦЦ при фиксированной частоте ν и концентрации c раствора.

На рис. 2 представлены зависимости отношения K , к той же величине, определенной при низких частотах $K_{\nu \rightarrow 0}$ (т. е. равновесному значению), от $Ig\nu$ для изученных АЦЦ. Видно, что во-первых, все они спадают практически до нуля, а во-вторых, проявляют резкое смещение в область

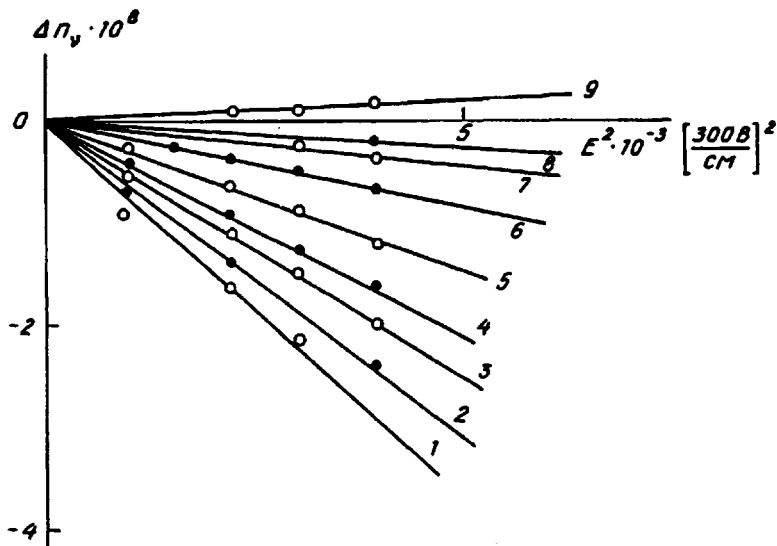


Рис. 1. Зависимость ЭДП ΔP_y от квадрата эффективной напряженности синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для образца АЦЦ 3 ($c = 0,4 \cdot 10^{-2}$ г/см³) при $\nu = 50$ (1), 100 (2), 500 Гц (3); 1 (4), 2 (5, 6), 10 (7), 20 (8), 50 кГц (чистый диоксан) (9)

высоких частот при уменьшении ММ полимера. Указанные обстоятельства однозначно свидетельствуют о том, что основным механизмом, ответственным за наблюдаемое ЭДП в растворах АЦЦ, является вращение его макромолекул преимущественно как целое под действием приложенного электрического поля за счет постоянных дипольных моментов полимерной цепи. По полученным дисперсионным кривым можно вычислить «средние» времена релаксации τ , исходя из половины спада зависимости $K_1 / K_{\nu=0}$ от $\lg \nu$. Определенные таким образом величины τ представлены в таблице.

Используя значения τ , M и $[\eta]$, можно по соотношению

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

рассчитать величину коэффициента F , характеризующего размеры и конформацию макромолекул. Здесь $\eta_0 = 1,26 \cdot 10^{-2}$ П (вязкость растворителя), R и T имеют свои обычные значения. Значения F для изученных образцов и фракций АЦЦ приведены в таблице. Как видно, величины F для АЦЦ проявляют тенденцию к увеличению с возрастанием ММ, что свидетельствует об изменении формы макромолекул от палочкообразной к конформации гауссова клубка. Для образцов АЦЦ 2—7 значения F в пределах погрешности, с которой они получены, лежат в области от 0,13 для кинетически жесткой палочки до 0,42 для кинетически жесткой сферической глобулы. Завышенная величина F для образца 1 может быть связана как со значительной полидисперсностью по τ этого образца (рис. 2), так и с проявлением внутримолекулярной подвижности (кинетической гибкости) эфиров целлюлозы при больших ММ, на что указывалось в работах [4, 9].

Нельзя не обратить внимание на явно заниженные значения F для трех наиболее низкомолекулярных образцов АЦЦ. Следует напомнить, что аналогичный результат был получен в работах [2, 10] для полибутилизоцианата в области молекулярных длин, меньших сегмента Куна. Качественно это свойство коэффициента F согласуется с данными, получаемыми методом ДЛП, где для коротких цепей величина характеристического угла ориентации $[\chi/g]$, а следовательно, и коэффициента G , аномально возрастает ($G = 1/12 F$). Эти результаты можно найти в работах [1, 11—14].

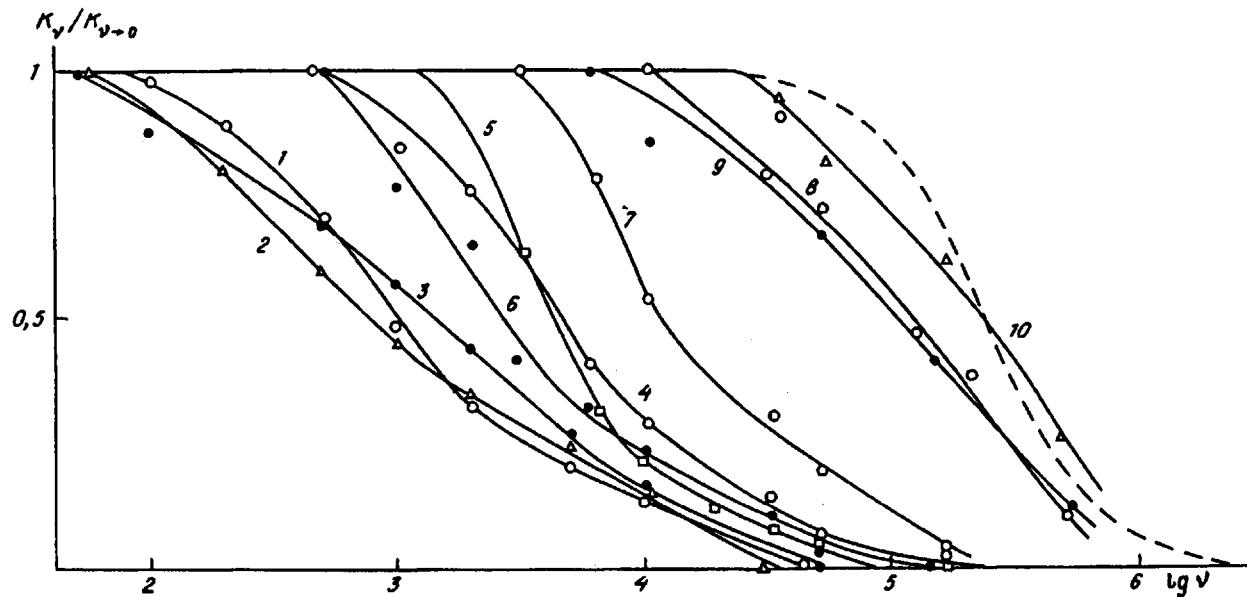


Рис. 2. Зависимость отношения констант Керра $K_v / K_{v=0}$ от $\lg v$. Концентрации растворов $c[\eta] \leq 0,5$. Штриховая линия — дисперсионная зависимость Дебая для монодисперсного образца при $\tau = 0,63 \cdot 10^{-6}$ с. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

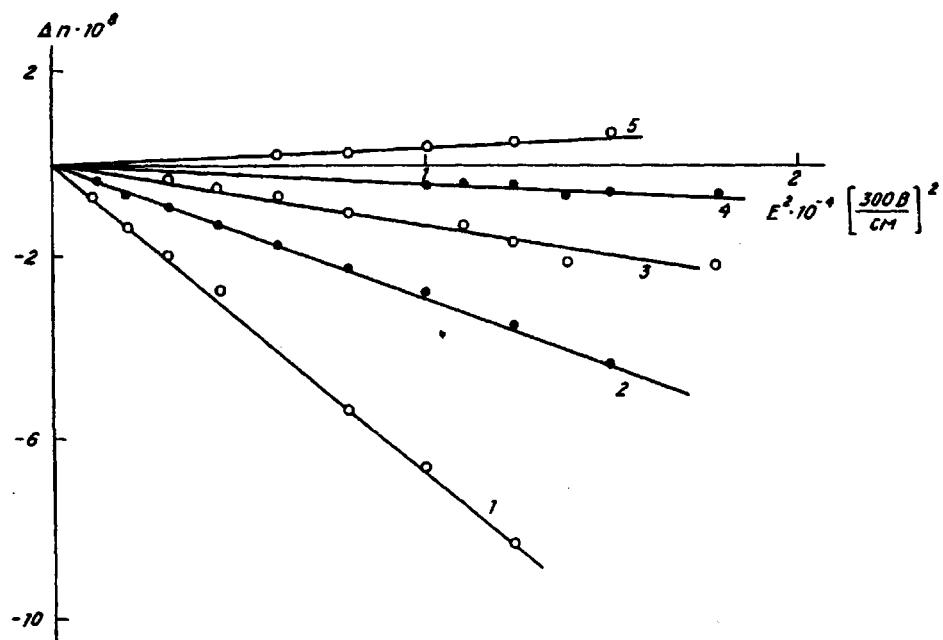


Рис. 3. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля E^2 для образца АЦЦ 1 при концентрации $c \cdot 10^2 = 0.32$ (1); 0.16 (2); 0.08 (3) и $0.04 \text{ г}/\text{см}^3$ (4); 5 — чистый диксан

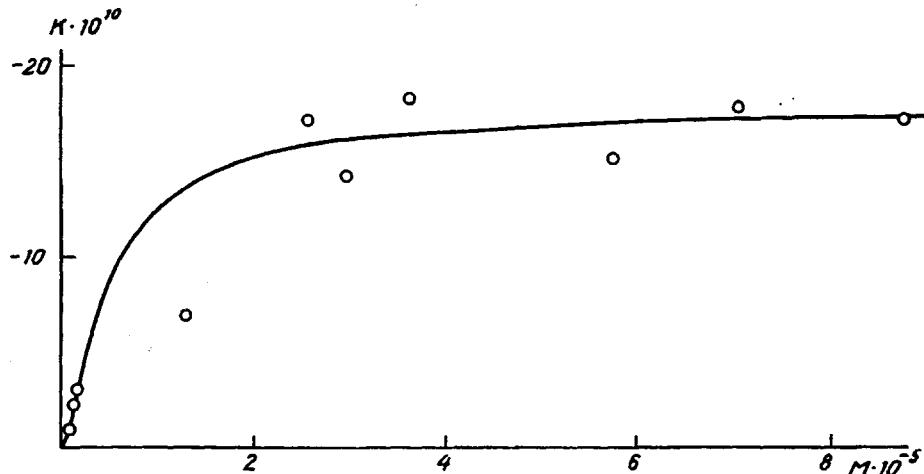


Рис. 4. Зависимость константы Керра K от M для АЦЦ. Точки — экспериментальные данные. Кривая — теоретическая зависимость, рассчитанная по уравнению (5) при $A = 300 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $K_\infty = 18 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^5/(300 \text{ В})^2$

Конечно, существенные поправки в определяемые по половине спада дисперсионной кривой времена релаксации τ и особенно в характеристические углы ориентации $[\chi/g]$, а следовательно, и в значения F и G , может вносить полидисперсность изучаемых образцов по коэффициентам вращательной диффузии D , (последняя в свою очередь в низкомолекулярной области полимер-гомологического ряда определяется в основном полидисперсностью по ММ). Однако, если обратиться к рис. 2, можно видеть, что дисперсионные зависимости для образцов АЦЦ 8—10 незначительно шире дисперсионной кривой Дебая (штриховая линия), построенной для моно-

дисперсного образца. Представляется маловероятным, что учет столь небольшой полидисперсности низкомолекулярных образцов АЦЦ может скорректировать значения τ в сторону их уменьшения в 3 раза.

Скорее можно ожидать, что резкое отклонение величин F , получаемых из экспериментальных данных в области низких ММ, от их теоретических значений объясняется неправомерностью применения макроскопических гидродинамических моделей к цепным молекулам, размеры которых сравнимы с размерами молекул растворителя. Кроме того, реальная конфигурация полимерной цепи, имеющей длинные боковые радикалы, далека от формы цепного ожерелья или изогнутого цилиндра — молекулярных моделей, обычно используемых в теоретических расчетах [15—17].

Равновесный эффект Керра изучался с применением прямоугольно-импульсных электрических полей. На рис. 3 представлены зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для образца АЦЦ 1 при различных концентрациях с раствором полимера. Аналогичные зависимости были получены и для других АЦЦ, из которых по соотношению

$$K_c = (\Delta n - \Delta n_0) / cE^2 \quad (4)$$

может быть рассчитана удельная постоянная Керра K_c полимера, исходя из разности ЭДЛ Δn раствора и Δn_0 чистого растворителя. Экстраполяция значения K_c на область бесконечного разбавления приводит к характеристическим значениям константы Керра K , которые для изученных АЦЦ представлены в таблице. Те же данные изображены точками на рис. 4 в виде зависимости от ММ. Как видно из приведенных результатов, значения K для АЦЦ, оставаясь отрицательными во всей области изменения ММ, монотонно возрастают с увеличением длины цепи в области малых ММ, достигая предельного значения в области больших ММ.

Для количественной интерпретации результатов, полученных методом равновесного ЭДЛ в растворах АЦЦ, их следует сопоставить с теоретической молекулярно-массовой зависимостью K для кинетически жестких червобразных цепей, описываемой выражением [18]

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

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

Здесь $\langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2$ — отношение четвертого к квадрату второго момента функции 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 продольно-дипольной и поперечно-дипольной жесткостями (при совпадении продольной и поперечной жесткости $\alpha = 1$); K_∞ — предельное значение константы Керра в гауссовой области.

Обратимся еще раз к рис. 4. Для большинства ранее изучавшихся эфиров целлюлозы [1] длина сегмента Куна A лежит в пределах от $200 \cdot 10^{-8}$ до $300 \cdot 10^{-8}$ см, что позволяет оценить величину $x = 2L/A$ (L — контурная длина цепи, равная $M\lambda/M_0$, где $\lambda = 5,15 \cdot 10^{-8}$ см — длина проекции мономерного звена в направлении контура цепи, $M_0 = 446,2$ — ММ мономерного звена) для наиболее низкомолекулярной фракции АЦЦ, оказавшейся $x \sim 0,5$ —1. Тот факт, что K этой фракции того же знака, что и K для всех наиболее высокомолекулярных АЦЦ и совпадает со знаком ДЛП, свидетельствует о том, что вклад второго члена в квадратных скобках в уравнении (5) несуществен и его можно не учитывать. Из рис. 4

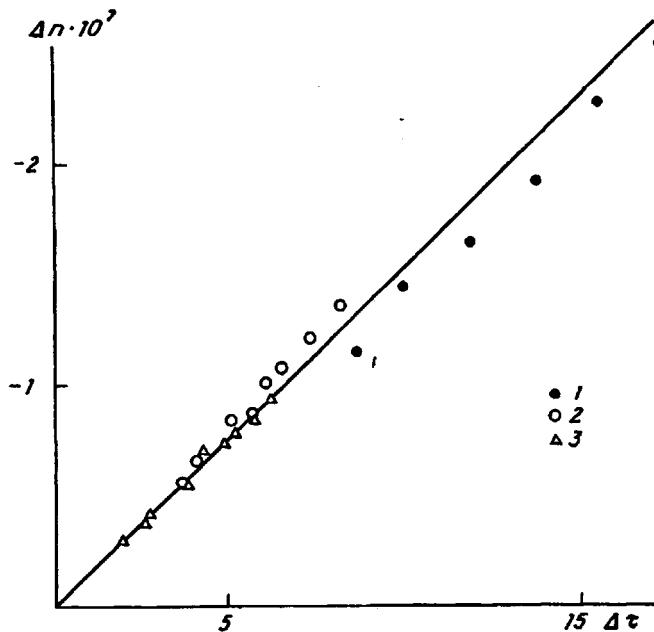


Рис. 5. Зависимость ДЛП Δn от напряжения сдвига $\Delta \tau$ для образца АЦЦ 1 при концентрации $c \cdot 10^2 = 0,16$ (1); $0,08$ (2) и $0,04$ $\text{г}/\text{см}^3$ (3)

видно, что экспериментальные точки достаточно хорошо соответствуют теоретической кривой при значениях $A = 300 \cdot 10^{-8}$ см и $K_\infty = -18 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^5 / (300 \text{ В})^2$. Полученное таким образом значение A хорошо коррелирует с той же величиной, определенной ранее для различных эфиров целлюлозы [1].

Чтобы получить сведения о дипольной структуре изучаемого полимера, следует сравнить значение K_∞ с величиной $(\Delta n / \Delta \tau)_\infty$ — оптического коэффициента сдвига АЦЦ в гауссовой области.

С этой целью нами были проведены измерения ДЛП для трех наиболее высокомолекулярных образцов АЦЦ. Исследования ДЛП были выполнены в титановом динамооптиметре с внутренним ротором при 20° . Высота ротора составляла 3,21 см, его диаметр $2r = 3,53$ см, зазор между ротором и статором $\Delta r = 0,024$ см. В качестве источника света использовали Не—Нелазер. Для повышения чувствительности установки применяли модуляцию эллиптичности поляризации света. Измерения вязкостей растворов (необходимо дополняющие измерения ДЛП) проводили в капиллярном вискосизметре с временем течения растворителя 50 с.

На рис. 5 представлена зависимость ДЛП Δn от величины напряжения сдвига $\Delta \tau$ для образца АЦЦ 1 при различных концентрациях с растворами полимера. Видно, что величина $\Delta n / \Delta \tau$ не проявляет монотонной зависимости от c . Аналогичные данные были получены и для двух других высокомолекулярных АЦЦ (таблица).

Сопоставляя выражение для константы Керра K_∞ полимера в гауссовой области [18] с известным соотношением оптического коэффициента сдвига $(\Delta n / \Delta \tau)_\infty$ также в гауссовой области [1], несложно получить уравнение

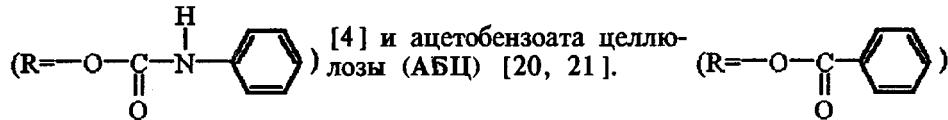
$$\frac{S\mu_{0||}^2}{M_0} = \frac{K_\infty}{(\Delta n / \Delta \tau)_\infty} \cdot \frac{6kT}{N_A B}, \quad (6)$$

где k , T и N_A имеют свои обычные значения; S — число мономерных звеньев в сегменте Куна; $\mu_{0||} = \mu_0 \cos \vartheta$ — продольная составляющая диполя

мономерного звена полимера вдоль по контуру цепи; B — множитель внутреннего поля по Лоренцу $\left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2$ (совпадающий с множителем по Онзагеру для неполярного диоксана [19]).

Подставляя в выражение (6) найденное значение K_∞ , а также $(\Delta n / \Delta t)_\infty = -149 \cdot 10^{-10}$ и $S = A/\lambda = 58$ можно рассчитать величину $\mu_{0||} = 0,44 \cdot 10^{-18} \text{ г}^{1/2} \cdot \text{см}^{5/2} \cdot \text{с}^{-1} = 0,44 \text{ Д}$.

Результаты, полученные методами ДЛП и равновесного ЭДЛ, интересно сравнить с аналогичными данными для других, изучавшихся ранее ароматических эфиров целлюлозы: карбанилата целлюлозы (КЦ)



Величина оптического коэффициента сдвига АЦЦ в гауссовой области $(\Delta n / \Delta t)_\infty$ оказалась близкой к величине $(\Delta n / \Delta t)_\infty$ для КЦ, и в 2 раза большей, чем для АБЦ. Этот результат не является неожиданным, если учесть, что макромолекула КЦ содержит в боковом радикале помимо бензольного кольца жесткую (сопряженную) сильно анизотропную амидную группу, а АЦЦ — столь же жесткую и анизотропную связь $C=C$, вклады которых в явлении ДЛП будут аналогичны и приведут к возрастанию отрицательной оптической анизотропии макромолекул этих полимеров по сравнению с АБЦ, у которого эти группы отсутствуют.

Интерес представляет также сравнение величин продольных составляющих дипольных моментов мономерных звеньев, указанных выше эфиров целлюлозы. Наибольшее значение $\mu_{0||} = 0,95 \text{ Д}$ имеет КЦ, что неудивительно, так как его боковой радикал содержит высокополярную амидную группу. АЦЦ имеет промежуточное значение $\mu_{0||} = 0,44 \text{ Д}$, а АБЦ — наименьшее $\mu_{0||} = 0,21 \text{ Д}$. Исходя из дипольного строения боковых радикалов АЦЦ и АБЦ значения $\mu_{0||}$ для них на первый взгляд не должны различаться. В самом деле оба полимера содержат в боковых цепях сложноэфирные группы, которые и должны определять величину и направление дипольного момента, вносимого радикалом в суммарный диполь макромолекулы. Однако уместно напомнить, что бензольное кольцо является сильным акцептором электронов. Это может приводить к перераспределению электронной плотности сложноэфирной группы, следствием чего будет уменьшение её дипольного момента, а также понижение энергии торможения внутримолекулярных вращений вокруг сложноэфирных связей [22], приводящее к ослаблению корреляции между направлением диполя бокового радикала эфиров целлюлозы и направлением основной цепи. Понятно, что указанные эффекты должны наиболее отчетливо проявляться для АБЦ, в котором бензольное кольцо непосредственно примыкает к сложноэфирной группе по сравнению с АЦЦ, фенильный радикал которого удален от группы ОСО двумя углеродными атомами. Поэтому наименьшее значение $\mu_{0||}$ для АБЦ из трех обсуждавшихся выше эфиров целлюлозы не является случайным.

Список литературы

1. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 380 с.
2. Лезов А. В., Цветков Н. В., Трусов А. А., Цветков В. Н.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 3. С. 659.
3. Лезов А. В., Цветков Н. В., Трусов А. А.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1887.

4. Цветков В. Н., Марченко Г. Н., Лезов А. В., Цветков Н. В.//Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 4. С. 925.
5. Buckingham A. D.//Molecular Electro-Optics/Ed. by O'Konski Ch. N. Y., 1976. Р. 27.
6. Цветков В. Н., Коломиц И. П., Лезов А. В., Степченков А. С.//Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
7. Лезов А. В., Цветков Н. В.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
8. Бушин С. В., Безрукова М. А., Астапенко Э. П., Диденко С. А., Хрипунов А. И., Цветков В. Н.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2054.
9. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Даутценберг Х.//Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 11. С. 851.
10. Рюмцев Е. И. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1975. 416 с.
11. Tsvetkov V. N., Pogodina N. V., Starchenko L. V.//Europ. Polym. J. 1983. V. 19. № 9. Р. 837.
12. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N.//Advances in Polymer Science. 1981. V. 39. Р. 95.
13. Старченко Л. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1983. 179 с.
14. Погодина Н. В., Богатова И. Н.//Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 403.
15. Hearst J. E.//Chem. Phys. 1963. V. 38. № 5. Р. 1062.
16. Broersma S.//J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 6. Р. 1626.
17. Hagerman P. J., Zimm B. H.//Biopolymers. 1981. V. 20. № 7. Р. 1481.
18. Цветков В. Н.//Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 945.
19. Цветков Н. В., Трусов А. А., Цветков В. Н.//Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 3. С. 664.
20. Бушин С. В., Безрукова М. А., Диденко С. А., Хрипунов А. И., Цветков В. Н.//Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 107.
21. Цветков Н. В., Лезов А. В., Марченко Г. П., Диденко С. А., Цветков В. Н.//Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 139.
22. Цветков В. Н., Бушин С. В., Андреева Л. Н., Смирнов И. П., Беляева Е. В., Билибин А. Ю., Степанова А. Р.//Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 64.

Институт физики Санкт-Петербургского
государственного университета

Поступила в редакцию
18.12.91

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

**EQUILIBRIUM AND NONEQUILIBRIUM KERR EFFECT
IN SOLUTIONS OF CELLULOSE ACETOCINNAMATE
IN DIOXANE**

S u m m a r y

Electrical birefringence in solutions of fractions and samples of cellulose acetocinnamate mixed ester in dioxane has been studied for the $M = 7.7 \cdot 10^3 - 900 \cdot 10^3$ range. The dispersion of electrical birefringence was studied in the $50 - 10^6$ Hz frequencies range using the sinusoidal-impulse fields, and relaxation times of cellulose ester macromolecules were found. From the dependence of the equilibrium value of the Kerr constant K on M the length of the Kuhn segment was determined $A = 300 \cdot 10^{-8}$ cm. For three high-molecular samples of the polymer under study flow birefringence was measured and the value of the optical shear coefficient in Gaussian region was found. From obtained experimental data the value of the longitudinal component of the dipole moment of the repeating unit of the polymer was calculated $\mu_{0||} = 0.44$ D. Results of the study of flow birefringence and electrical birefringence in solutions of three types of aromatic cellulose esters are comparatively analysed.