

УДК 541.64:537.5:547.458.82

ОПТИЧЕСКИЕ, ДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБАНИЛАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ДИОКСАНЕ И ЭТИЛАЦЕТАТЕ

© 1993 г. Н. В. Цветков, С. А. Диденко, В. Н. Цветков

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 08.02.93 г.

Изучено ДЛП в потоке, равновесное и неравновесное электрическое двулучепреломление (ЭДЛ) в растворах карбанилата целлюлозы в диоксане и этилацетате в двадцатикратном интервале ММ. Определены значения оптической анизотропии мономерного звена $\Delta\alpha$ карбанилата целлюлозы в диоксане ($-40 \times 10^{-25} \text{ см}^3$) и этилацетате ($-18 \times 10^{-25} \text{ см}^3$). По данным, полученным методом неравновесного ЭДЛ для низкомолекулярных фракций карбанилата целлюлозы в диоксане, определена длина сегмента Куна $A = (250 \pm 50) \times 10^{-8} \text{ см}$. По зависимости константы Керра от длины цепи для карбанилата целлюлозы в диоксане найдена длина сегмента Куна $A = (225 \pm 25) \times 10^{-8} \text{ см}$. Показано, что нормальная составляющая дипольного момента мономерного звена карбанилата целлюлозы не вносит заметного вклада в наблюдаемое ЭДЛ. Определены значения продольных составляющих дипольных моментов мономерных звеньев μ_{on} карбанилата целлюлозы в диоксане (0.9 Д) и в этилацетате (1.3 Д). Указано на наличие ориентационной корреляции между полярными связями полимерной цепи и дипольными молекулами этилацетата.

ВВЕДЕНИЕ

ДЛП в потоке, а также равновесное и неравновесное электрическое двулучепреломление (ЭДЛ) являются эффективными методами исследования структурных свойств макромолекул в разбавленных растворах. Совместное применение этих двух методов позволяет судить как о равновесной и кинетической гибкости изученных полимерных цепей, так и об их оптическом (оптическая анизотропия) и электрическом (дипольные моменты) строении. При этом следует иметь в виду, что данные, полученные методом ДЛП, как правило слабо зависят от полярного строения молекул растворителя, в то время как дипольные свойства растворителя могут играть решающую роль при изучении электрооптических характеристик полимерных молекул [1 - 3].

В настоящей работе методы ДЛП и равновесного и неравновесного ЭДЛ применены для исследования оптических, электрических и конформационных свойств карбанилата целлюлозы

(боковой радикал R: $-\text{O}-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_4-$) в разбавлен-

ных растворах в неполярном слабопроводящем растворителе диоксане и полярном слабопроводящем этилацетате. Степени замещения изученных образцов лежат в пределах от 2 до 2.7.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДЛП измеряли в титановом динамооптиметре с внутренним ротором. Зазор между статором и ротором составлял 0.22 мм, высота ротора

3.21 см. Источником света служил Не-Не-лазер (длина волны $\lambda = 632.8 \text{ нм}$). Применили фотозелектрическую схему регистрации [4]. Для повышения чувствительности установки использовали принцип модуляции эллиптичности поляризации света. Измерения характеристической вязкости, необходимо дополнющие исследования ДЛП, проводили в капиллярных вискозиметрах с временем истечения диоксана 50 с и этилацетата 90 с.

Равновесное и неравновесное ЭДЛ изучали в прямоугольно импульсных и синусоидально импульсных электрических полях по компенсационной методике [5, 6]. Источником света служил Не-Не-лазер. Ячейки Керра представляли собой стеклянные трубы с вваренными в них титановыми электродами. Длина электродов l и зазор между ними Δl составляли соответственно 3 см и 0.3 мм при изучении ЭДЛ в растворах в неполярном диоксане и 8 см и 0.8 мм при исследовании ЭДЛ в растворах в этилацетате. Для повышения чувствительности применяли метод модуляции эллиптичности поляризации света.

Характеристическую вязкость $[\eta]$, ДЛП и ЭДЛ измеряли при 20°C.

Значения ММ полимеров M вычисляли исходя из величин характеристической вязкости $[\eta]$ в диоксане по соотношению [4]

$$M = 1 \times 10^3 [\eta]. \quad (1)$$

Значения характеристической вязкости карбанилата целлюлозы в диоксане и этилацетате приведены в таблице.

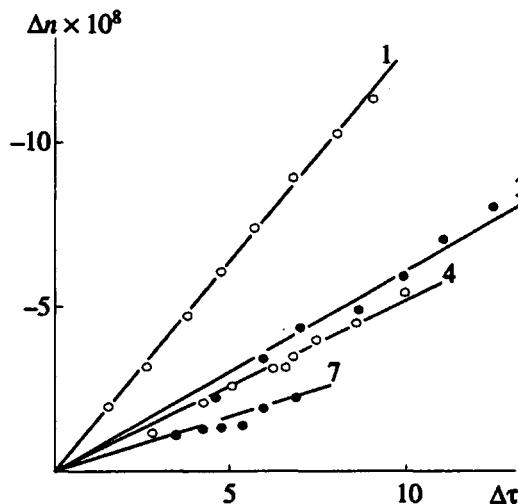


Рис. 1. Зависимость ДЛП Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для некоторых образцов карбанилата целлюлозы в диоксане. Номера прямых соответствуют номерам образцов в таблице. Концентрации растворов $c \times 10^2 = 0.1$ (1); 0.4 (3); 0.33 (4) и $1.1 \text{ г}/\text{см}^3$ (7).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости ДЛП Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$ (где g – градиент скорости потока, η и η_0 – вязкости раствора и растворителя соответственно) для карбанилата целлюлозы в диоксане. Как видно, в области использованных градиентов скорости g Δn линейно зависит от $\Delta\tau$. Это позволяет определить величины оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ карбанилата целлюлозы в диоксане и этилацетате, значения которых даны в таблице.

Как видно из данных таблицы, величины $\Delta n/\Delta\tau$ карбанилата целлюлозы как в диоксане, так и в этилацетате отрицательны и проявляют резкую

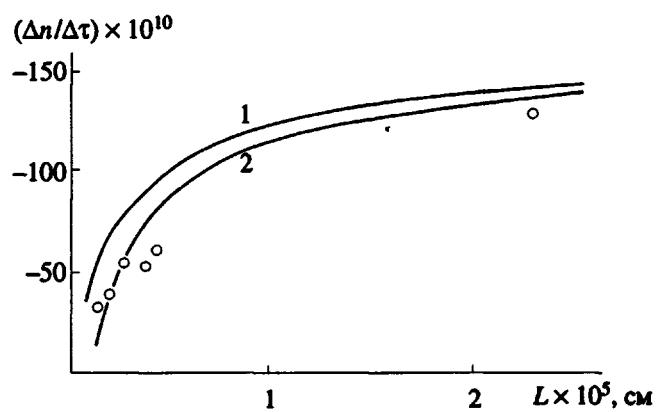


Рис. 2. Зависимость оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ от длины цепи L для карбанилата целлюлозы в диоксане. Точки – экспериментальные данные. Кривая 1 – теоретическая зависимость по соотношениям (2) и (3) при $A = 250 \times 10^{-8} \text{ см}$, $\Delta a = -40 \times 10^{-25} \text{ см}^3$; 2 – та же зависимость с дополнительным множителем b по соотношениям (4) и (5) при $A/d = 3$.

зависимость от ММ полимеров. На рис. 2 представлена зависимость оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ от длины цепи для карбанилата целлюлозы в диоксане. Для количественной интерпретации данных, полученных методом ДЛП, их следует сравнить с теоретическими зависимостями для кинетически жестких червеобразных цепей [4]

$$\frac{\Delta n}{\Delta\tau} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{\langle h^4 \rangle}{\langle h^2 \rangle^2} \frac{3}{5} \Delta a S \frac{f(x)}{1 - 0.8f(x)/x}, \quad (2)$$

где

$$f(x) = 1 - (1 - e^{-x})/x. \quad (3)$$

Таблица. Оптические, электрические и динамические свойства карбанилатов целлюлозы в диоксане и этилацетате

Образец, №	$[\eta] \times 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$(\Delta n/\Delta\tau) \times 10^{10}$, $\text{см}^{-1} \text{см}^2$	$K \times 10^{10}$, $\text{г}^{-1} \text{см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$	$\tau \times 10^6$, с	F	$[\eta] \times 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$(\Delta n/\Delta\tau) \times 10^{10}$, $\text{см}^{-1} \text{см}^2$	$K \times 10^{10}$, $\text{г}^{-1} \text{см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$	$\tau \times 10^6$, с	F
	диоксан					этилацетат				
1	2.1	-129	-65	19.6	0.52	1.05	-47	-57	6	0.32
2	0.54	-	-	3.3	0.22	-	-	-	-	-
3	0.35	-61	-43	2	0.15					
4	0.3	-52	-26	1.7	0.18	0.12	-15	-31	0.6	0.05
5	0.21	-55	-24	0.84	0.14	0.17	-	-8	0.39	0.1
6	0.19	-38	-18.5	0.4	0.22					
7	0.1	-34	-2.2	0.22	0.12	0.05	-6	-	-	-

Здесь n – показатель преломления растворителя, $\langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2$ – отношение четвертого к квадрату второго момента функции распределения по длинам векторов h , соединяющих концы цепи, учитывающее полидисперсность по конформациям, Δa – анизотропия мономерного звена полимера, S – число мономерных звеньев в сегменте Куна, x – приведенная длина цепи ($x = 2L/A$, где L – контурная длина цепи, A – длина сегмента Куна).

На рис. 2 представлена теоретическая зависимость $\Delta n/\Delta t$ по соотношениям (2) и (3) (кривая 1) при значениях $A = 250 \times 10^{-8}$ см [7] и $\Delta a = -40 \times 10^{-25}$ см³ [3]. Видно, что экспериментальные точки лежат существенно ниже кривой 1. Это означает, что начальный наклон зависимости $\Delta n/\Delta t$ от L оказывается существенно меньше теоретически предсказываемого для кинетически жестких червеобразных цепей. К аналогичному выводу приводит сравнение экспериментальных данных с теорией для кинетически гибких червеобразных цепей Нода–Хирста [4], так как в области $x \leq 2.5$ кривые в обеих теориях практически совпадают. Следует напомнить, что подобный результат наблюдали и раньше для эфиров целлюлозы [4, 8], в том числе и для карбанилата [9]. Это может свидетельствовать о том, что для полимеров с умеренно высокой равновесной жесткостью цепи существенную роль в явлении ДЛП играет величина гидродинамического диаметра молекулы d , неучтенная в выражениях (2), (3). В работе [4] было предложено принимать во внимание конечность d , вводя в выражение для $\Delta n/\Delta t$ дополнительный множитель b

$$b = \frac{g(x) - 2(d/A)^2}{g(x) + 2(d/A)^2}, \quad (4)$$

где

$$g(x) = x - 1 + e^{-x}. \quad (5)$$

Экспериментальные точки зависимости $\Delta n/\Delta t$ от L удается более или менее удовлетворительно совместить с теоретической кривой 2 при выборе $A = 250 \times 10^{-8}$ см, $\Delta a = -40 \times 10^{-25}$ см³ и $A/d = 3$. Хотя A и Δa имеют вполне разумные значения, величина d явно завышена, что отмечалось и раньше [4]. Практически это означает, что для полимеров с умеренно высокой равновесной жесткостью и значительным диаметром цепи, использование зависимости $\Delta n/\Delta t$ от L в области малых L для определения структурных характеристик макромолекул затруднительно.

Используя значение $\Delta n/\Delta t$ высокомолекулярной фракции карбанилата целлюлозы в этилацетате, а также величину $A = 175 \times 10^{-8}$ см ($S = 34$), полученную методами молекулярной гидродинамики [7], определили значение Δa карбанилата целлюлозы в этилацетате, оказавшееся равным -18×10^{-25} см³. Величина Δa для карбанилата целлюлозы в этилацетате получилась в 2 раза меньше, чем то же значение, определенное выше в

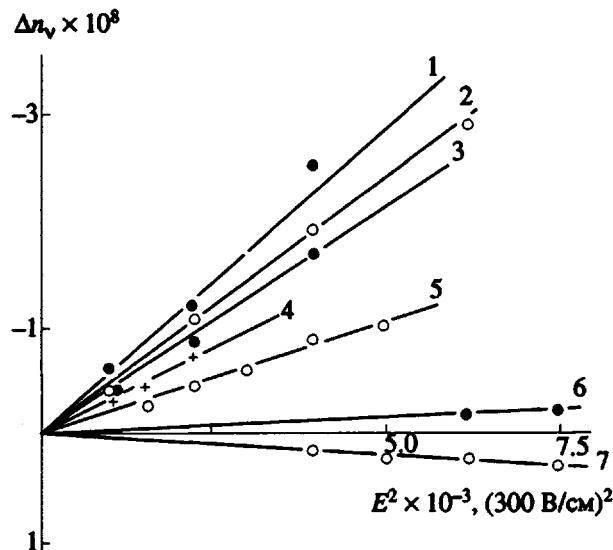


Рис. 3. Зависимость ЭДЛ Δn_v от квадрата напряженности синусоидально-импульсного поля E^2 для карбанилата целлюлозы (образец 1) в диоксане. Концентрация раствора $c = 0.1 \times 10^{-2}$ г/см³. Частоты синусоидально-импульсного поля $\nu = 0.5$ (1); 1 (2); 3 (3); 6.4 (4); 10.4 (5) и 56 кГц (6); 7 – растворитель диоксан.

диоксане. Этот факт в свою очередь не является неожиданным, так как показатель преломления n в диоксане равен 1.42, а этилацетата 1.37. Поэтому в явлении ДЛП для карбанилата целлюлозы в этилацетате существенную роль играет эффект микроформы, приводящий к уменьшению отрицательной оптической анизотропии макромолекул. Вместе с тем значения Δa как в диоксане, так и в этилацетате достаточно велики, что связано с наличием сильно анизотропного бокового заместителя в глюкозидном цикле, ось наибольшей поляризуемости которого направлена под значительным углом к основной цепи. Это приводит в итоге к большой отрицательной оптической анизотропии исследуемых полимерных молекул.

Результаты, полученные в синусоидально-импульсных электрических полях, иллюстрирует рис. 3, на котором представлены зависимости ЭДЛ Δn_v от квадрата напряженности поля E^2 при различных частотах ν для карбанилата целлюлозы (образец 1) (концентрация раствора $c = 0.1 \times 10^{-2}$ г/см³). Аналогичные зависимости наблюдали и для всех других карбанилатов целлюлозы как в диоксане, так и в этилацетате. Исходя из них можно по соотношению

$$K_v = (\Delta n_v - \Delta n_0)/cE^2 \quad (6)$$

рассчитать величину удельной постоянной Керра K_v полимера при фиксированной частоте поля ν и концентрации раствора c , используя разность ЭДЛ раствора Δn_v и растворителя Δn_0 .

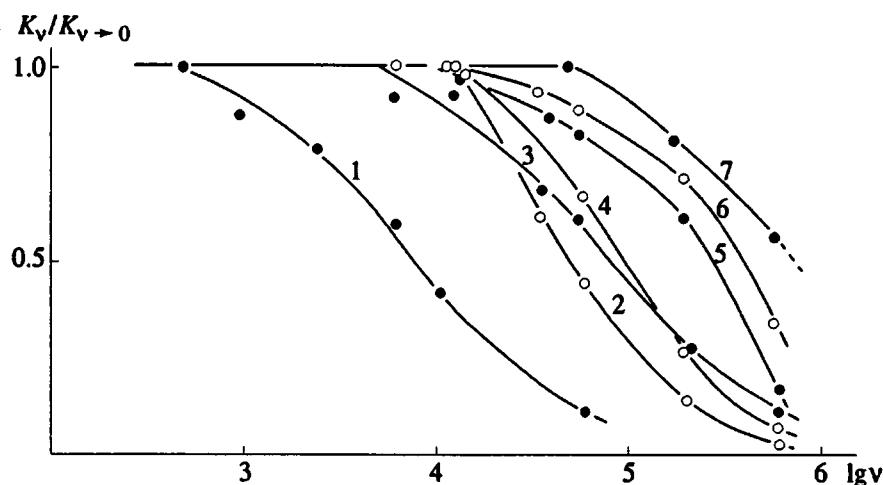


Рис. 4. Зависимость отношения $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ от $\lg v$ для карбанилата целлюлозы в диоксане. Номера кривых соответствуют номерам таблицы.

На рис. 4 приведены зависимости отношения $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ ($K_{v \rightarrow 0} = \lim_{v \rightarrow 0} K_v$ – равновесное значение константы Керра) от $\lg v$ для карбанилата целлюлозы в диоксане. Как видно из приведенных кривых, все они спадают практически до нуля с ростом v и обнаруживают резкое смещение в область низких частот при увеличении ММ полимера. Эти факты однозначно свидетельствуют о том, что ЭДЛ в растворах карбанилата целлюлозы в диоксане происходит по механизму крупномасштабного вращения вследствие наличия у макромолекул постоянного дипольного момента. Аналогичные результаты были получены и для карбанилата целлюлозы в этилацетате. По зависимостям $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ от $\lg v$ можно определить величину времени релаксации τ исходя из половины спада дисперсионной кривой. Значения τ для карбанилата целлюлозы в диоксане и этилацетате представлены в таблице.

Как видно из данных таблицы, величины τ резко возрастают с увеличением ММ, что характерно для жесткоцепных полимеров. Значения τ следует сопоставить с величинами характеристических вязкостей $[\eta]$, молекулярных масс M и вязкостей растворителей η_0 :

$$\tau = M[\eta]\eta_0/2FRT. \quad (7)$$

Здесь F – модельный коэффициент, характеризующий конформацию и размеры макромолекулы, R и T имеют свои обычные значения. Величины F для карбанилата целлюлозы приведены в таблице. Значения F возрастают с увеличением ММ, что свидетельствует об изменении конформации макромолекул карбанилата целлюлозы от палочкообразной к клубообразной. Видно, что величины F для карбанилата целлюлозы, (образцы 2 - 7) в диоксане лежат в пределах, предсказываемых теорией от 0.13 (для кинетически жесткой прямой палочки) до 0.42 (для сферической глобулы). Это

позволяет обработать данные, полученные методом неравновесного ЭДЛ для карбанилата целлюлозы в диоксане, с привлечением теории вращательного трения кинетически жестких червеобразных цепей. В области $0.1 \leq x \leq 5$ результаты этой теории могут быть выражены в виде

$$\tau = \tau_B f(x), \quad (8)$$

$$\tau_B = \frac{(6kT)^{-1}\pi\eta_0 L^3}{\ln(L/d) - 0.877 + 7[1/\ln((2L)/d) - 0.28]^2}.$$

Здесь τ_B – время релаксации прямого цилиндра длиной L и диаметром d по Броэрсма [10]; $f(x)$ – функция, учитывающая равновесную гибкость цепи [11]

$$f(x) = (1.012 - 0.24813x + 0.03703x^2 - 0.0019177x^3)(1 - 0.06469x + 0.01153x^2 - 0.0009893x^3). \quad (9)$$

На рис. 5 показаны зависимости $\tau^{1/3}$ от контурной длины цепи L для карбанилата целлюлозы в диоксане. Кривая 1 – время релаксации прямого цилиндра $\tau_B^{1/3}$ по соотношению (8) при $d = 15 \times 10^{-8}$ см [4]. Зависимости 2 и 3 – $\tau^{1/3}$ от L для червеобразной цепи по соотношениям (8), (9) при $A = 300 \times 10^{-8}$ см (2) и 200×10^{-8} см (3) и том же диаметре. Из рис. 5 видно, что экспериментальные точки группируются между кривыми 2 и 3, что позволяет определить длину сегмента Куна $A = (250 \pm 50) \times 10^{-8}$ см. Полученное таким образом значение A хорошо коррелирует с той же величиной, определенной методами молекулярной гидродинамики [4, 7].

Равновесное ЭДЛ изучали в прямоугольно импульсных электрических полях. На рис. 6 представлены зависимости ЭДЛ ΔI от квадрата напря-

женности электрического поля E^2 для растворов карбанилата целлюлозы (образец 4) в диоксане. Аналогичные результаты были получены и для других образцов карбанилата целлюлозы как в диоксане, так и в этилацетате. Используя их, можно по соотношению

$$K_c = (\Delta n - \Delta n_0)/cE^2 \quad (10)$$

рассчитать величину удельной постоянной Керра K_c карбанилата целлюлозы при фиксированной концентрации c , исходя из разности ЭДЛ Δn раствора и Δn_0 растворителя. В таблице приведены значения K для карбанилата целлюлозы в диоксане и этилацетате, полученные путем экстраполяции K_c на область бесконечного разбавления

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c. \quad (11)$$

Из данных таблицы видно, что значения K для карбанилата целлюлозы как в диоксане, так и в этилацетате во всем диапазоне изменения M отрицательны и совпадают по знаку с величиной оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$. Кроме того, величина K для карбанилата целлюлозы резко возрастает при увеличении M полимера.

На рис. 7 приведена зависимость K от длины полимерной цепи L для карбанилата целлюлозы в диоксане. Для количественной интерпретации данных, полученных методом равновесного ЭДЛ, их следует сопоставить с теорией эффекта Керра в растворах кинетически жестких червеобразных цепей. Результаты этой теории могут быть представлены в виде [12]

$$\frac{K}{K_\infty} = \frac{3\langle h^4 \rangle f_1(x)}{5\langle h^2 \rangle^2 f_2(x)} \left[1 - \frac{3f_1^2(\alpha x)}{5f_1(x)\alpha^2 f_2(\alpha x)} \operatorname{tg}^2 \vartheta \right]; \quad (12)$$

$$f_1(x) = x - 1 + e^{-x}; \quad f_2(x) = x^2 - 0.8f_1(x).$$

Здесь ϑ – угол наклона дипольного момента мономерного звена по отношению к контуру цепи, α – коэффициент, учитывающий возможные различия между продольно дипольной и поперечно дипольной жесткостями ($\alpha = S_{||}/S_{\perp}$, где $S_{||}$ – продольно дипольная а S_{\perp} – поперечно дипольная жесткость), K_∞ – предельное значение константы Керра в гауссовой области

$$K_\infty = \frac{B 2\pi N_A (n^2 + 2)^2 S_{||}^2 \mu_0^2 \Delta a}{135 (kT)^2 M_0}. \quad (13)$$

В этом выражении $\mu_{||} = \mu_0 \cos \vartheta$ – продольная составляющая дипольного момента мономерного звена вдоль по контуру цепи, M_0 – ММ мономерного звена, B – множитель внутреннего поля

$$\left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \text{ по Лоренцу или } P^2 Q^2 = \left(\frac{\epsilon (n^2 + 2)}{2\epsilon + n^2} \right)^2$$

по Онзагеру. Для неполярного диоксана эти два множителя эквивалентны (так как $\epsilon = n^2$) [13], а

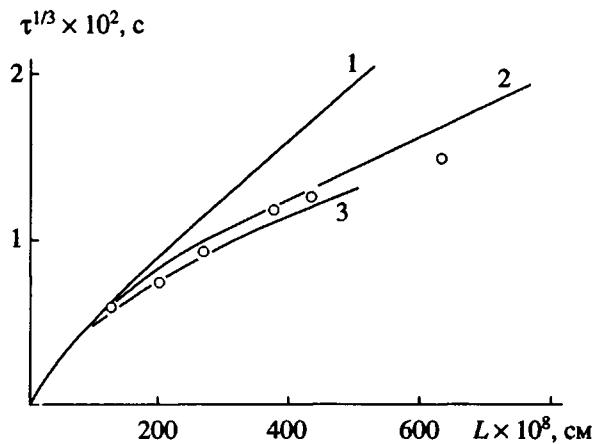


Рис. 5. Зависимость корня кубического из времени дисперсионной релаксации $\tau^{1/3}$ от длины цепи L для карбанилата целлюлозы в диоксане. Точки – экспериментальные данные. Кривые – теоретические зависимости: 1 – время релаксации прямого цилиндра диаметром $d = 15 \times 10^{-8}$ см по соотношению (8); 2, 3 – время релаксации червеобразной цепи того же диаметра и длиной сегмента Куна $A = 300 \times 10^{-8}$ см и 200×10^{-8} см соответственно.

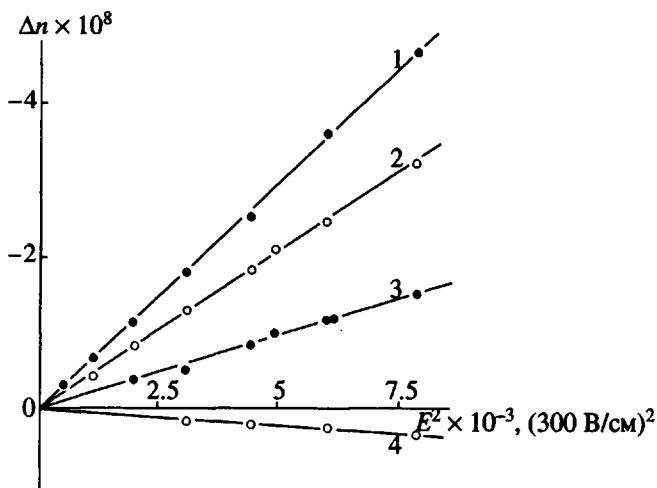


Рис. 6. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для карбанилата целлюлозы (образец 4) в диоксане. Концентрации растворов $c \times 10^2 = 0.33$ (1); 0.17 (2); 0.08 (3); 0 г/см³ (4).

для полярного этилацетата следует использовать множитель внутреннего поля по Онзагеру [13, 14].

Для сопоставления экспериментальной зависимости K от L с теоретической (соотношение (12)) необходимо задать четыре величины: K , A , ϑ и α . Анализ данных, приведенных на рис. 7, показывает, что экспериментальные точки удовлетворительно согласуются с теоретической зависимостью при $K_\infty = -75 \times 10^{-10} \text{ Г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ и $A = 200 \times 10^{-8}$ см или 250×10^{-8} см. Это позволяет определить длину сегмента Куна $A = (225 \pm 25) \times 10^{-8}$ см

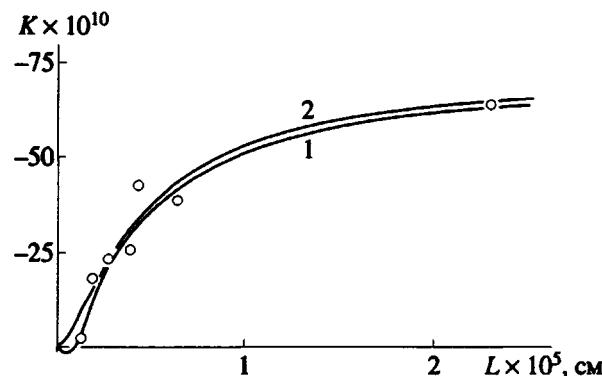


Рис. 7. Зависимость константы Керра K от длины цепи L для карбанилата целлюлозы в диоксане. Точки – экспериментальные данные. Кривые – теоретические зависимости, рассчитанные по соотношению (12) при $K_\infty = -75 \times 10^{-10} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ и $A = 250 \times 10^{-8} \text{ см}$, $\vartheta = 0$ (1); $A = 200 \times 10^{-8} \text{ см}$, $\vartheta = 70^\circ$, $\alpha = 3$ (2).

по результатам равновесного ЭДЛ. Полученное таким образом значение A хорошо коррелирует с той же величиной, найденной выше методом неравновесного ЭДЛ, а также согласуется с результатами гидродинамических исследований.

Вместе с тем нельзя не обратить внимания на то, что в выборе ϑ и α существует заметный произвол. В самом деле, экспериментальные точки вполне удовлетворительно совмещаются с теоретической кривой при $\vartheta = 0$ (рис. 7, кривая 1), и в то же время соответствуют кривой при $\vartheta = 70^\circ$ (рис. 7, кривая 2), правда при выборе довольно большой величины $\alpha = 3$. Фактически это означает, что второй член в выражении (12) мал по сравнению с первым, или иными словами это указывает на то, что нормальная составляющая дипольного момента мономерного звена карбанилата целлюлозы $\mu_{0\perp} = \mu_0 \sin \vartheta$ не вносит заметного вклада в наблюдаемое ЭДЛ. Последнее может быть следствием как малости ϑ , так и достаточно большой величины α .

Напомним, что подобные результаты наблюдались и ранее для некоторых сложнозамещенных эфиров целлюлозы: ацетобензоата [15] и ацетоцианамата [16], исследования равновесного ЭДЛ которых были так же, как и для карбанилата целлюлозы, проведены в неполярном диоксане.

Используя найденные выше значения K_∞ , S и Δa для карбанилата целлюлозы в диоксане, можно по соотношению (13) рассчитать величину $\mu_{0\parallel}$. Она оказалась равной $= 0.9 \times 10^{-18} \text{ Г}^{1/2} \text{ см}^{5/2} \text{ с}^{-1} = 0.9 \text{ Д}$. Это значение хорошо согласуется с результатами диэлектрических измерений в растворах карбанилата целлюлозы в диоксане [17].

По данным, полученным в настоящей работе, можно также определить величину $\mu_{0\parallel}$ карбанилата целлюлозы в этилацетате, которая оказа-

лась равной 1.3 Д. Это значение согласуется с ранее полученным в работе [3].

Величина μ_c карбанилата целлюлозы в этилацетате в ~1.5 раза больше, чем $\mu_{0\parallel}$ карбанилата целлюлозы в диоксане. Подобный результат отмечался и в работе [3]. Этот факт, вероятно, является следствием ориентационной корреляции между полярными связями полимерной цепи и дипольными молекулами растворителя, что приводит к образованию эффективного электрооптического диполя. Более подробному изучению этого явления будет посвящена следующая работа.

Авторы выражают глубокую признательность Л.Н. Андреевой за предоставление фракций карбанилата целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Степанова А.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 35. № 2. С. 391.
- Лезов А.В., Цветков А.В., Трусов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1887.
- Цветков В.Н., Марченко Г.Н., Лезов А.В., Цветков Н.В. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 4. С. 925.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
- Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
- Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
- Андреева Л.Н., Лавренко П.Н., Уринов Э.У., Куценко Л.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 4. С. 326.
- 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.
- Андреева Л.Н., Елоховский В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 2. С. 111.
- Broersma S. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 6. P. 1626.
- Hageman P.J., Zimm B.H. // Biopolymers. 1981. V. 20. № 7. P. 1481.
- Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 995.
- Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 3. С. 664.
- Цветков Н.В. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. Вып. 4. 1990. № 25. С. 22.
- Цветков Н.В., Лезов А.В., Марченко Г.Н., Диденко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 141.
- Цветков Н.В., Марченко Г.Н., Диденко С.А., Хрипунов А.К., Лезов А.В., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 98.
- Рюмцев Е.И., Андреева Л.Н., Алиев Ф.М., Куценко Л.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1368.

Optical Dynamic, and Electric Properties of Solutions of Cellulose Carbanilate in Dioxane and Ethyl Acetate

N. V. Tsvetkov, S. A. Didenko, and V. N. Tsvetkov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr., St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – Flow birefringence, equilibrium and nonequilibrium electric birefringence in solutions of cellulose carbanilate (CC) in dioxane and ethyl acetate were studied over a wide range of molecular masses. The values of optical anisotropy $\Delta\alpha$ of the monomer unit of cellulose carbanilate in dioxane and in ethyl acetate were found to be $-40 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ and $-18 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$, respectively. From the measurements of nonequilibrium electric birefringence of low-molecular-mass fractions in a dioxane solution of cellulose carbanilate, we estimated the length of the Kuhn statistical segment A to be $(250 \pm 50) \times 10^{-8} \text{ cm}$. Calculations based on the dependence of the Kerr constant on the chain length gave, for the length of the Kuhn statistical segment of cellulose carbanilate in dioxane solution, the value of $(225 \pm 25) \times 10^{-8} \text{ cm}$. It was shown that the contribution of the transverse component of the dipole moment of the monomer unit in electric birefringence is small. The values of longitudinal components of dipole moments of cellulose carbanilate monomer unit in dioxane and ethyl acetate solutions were found to be 0.91 and 1.3 D, respectively. The results obtained suggest that there is a correlation between the orientations of the polar bonds of the polymer chain and orientations of dipole moments of ethyl acetate molecules.