

УДК 541.64:535.5:537.2:547.458.82

КОНФОРМАЦИОННЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБАНИЛАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

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

*Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1

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

Поступила в редакцию 08.02.93 г.

Методами вискозиметрии, двойного лучепреломления в потоке, равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления исследованы конформационные, оптические и электрические свойства высокомолекулярной фракции карбанилата целлюлозы в смешанных растворителях, состоящих из неполярного слабопроводящего диоксана и полярного слабопроводящего этилацетата. Обнаружено резкое уменьшение равновесной жесткости полимерных молекул при увеличении доли полярного этилацетата в растворителе. Выявлена немонотонность зависимости оптической анизотропии мономерного звена карбанилата целлюлозы от молярной доли этилацетата в растворителе, что может быть объяснено преимущественной адсорбцией полимерными макромолекулами молекул этилацетата. Величины констант Керра и продольных составляющих дипольных моментов полимера также немонотонно зависят от молярной доли этилацетата в растворителе. Выдвинута гипотеза о частичной экранировке полярными молекулами растворителя диполей полимерной цепи.

ВВЕДЕНИЕ

В недавно опубликованной работе [1] сообщались результаты исследований, проведенных с фракциями карбанилата целлюлозы методами ДЛП в потоке равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ) в неполярном слабопроводящем растворителе диоксане и полярном слабопроводящем этилацетате. Было показано наличие ориентационной корреляции между полярными звеньями полимерной цепи и дипольными молекулами этилацетата. Аналогичные результаты были раньше получены для *пара*-ароматических ПА [2], *пара*-ароматических полиэфиров [3] и карбанилата целлюлозы [4] в различных растворителях. В настоящей работе предпринята попытка более детального изучения и обсуждения этой корреляции с использованием методов вискозиметрии, ДЛП и ЭДЛ. С этой целью фракция карбанилата целлюлозы с $M = 1.95 \times 10^5$ и степенью замещения 2.3 (ММ мономерного звена $M_0 = 435$) была исследована перечисленными выше методами в смешанных растворителях, состоящих из диоксана и этилацетата в различных пропорциях. Значения плотности ρ , вязкости η_0 и показателя преломления n использованных растворителей при различных молярных долях f этилацетата представлены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования ДЛП проводили в титановом динамооптиметре с внутренним ротором, высотой 3.21 см и с зазором между статором и ротором 0.022 см. Для стабилизации температуры использовали принудительное водяное терmostатирование. Источником света служил Не–Не-лазер (длина световой волны $\lambda = 6328 \text{ \AA}$). Применяли компенсационную методику с фотоэлектрической схемой регистрации [5]. Для увеличения чувствительности установки использовали модуляцию эллиптичности поляризации света. Измерения характеристических вязкостей, необходимо дополняющие данные ДЛП, проводили в капиллярных вискозиметрах с временем истечения растворителей 40 - 90 с.

Равновесное и неравновесное ЭДЛ изучали в прямоугольно-импульсных и синусоидально-импульсных электрических полях по методике, подробно описанной в работах [6, 7]. Ячейкой Керра служила стеклянная трубка с титановыми электродами длиной 8 см и зазором 0.08 см между ними. Источником света служил Не–Не-лазер. Использовали компенсационную методику с фотоэлектрической схемой регистрации. Для повышения чувствительности, как и в измерениях ДЛП, применяли модуляцию эллиптичности поляризации света.

Все измерения проводили при 20°C. Показатели преломления и использованных растворителей определяли на призменном рефрактометре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости ДЛП Δn от напряжения сдвига Δt ($\Delta t = g(\eta - \eta_0)$, где g — градиент скорости, η и η_0 — вязкости раствора и растворителя соответственно) для карбанилата целлюлозы в различных растворителях. По полученным экспериментальным кривым могут быть определены величины оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ карбанилата целлюлозы в различных растворителях. Результаты измерений представлены в табл. 2. Как видно, $\Delta n/\Delta t$ карбанилата целлюлозы резко уменьшается при увеличении молярной доли этилацетата в смешанном растворителе. Напомним, что подобный результат был отмечен также в работах [1, 4], где было установлено, что величина оптического коэффициента сдвига карбанилата целлюлозы уменьшается при замене неполярного растворителя полярным. Это уменьшение может быть следствием по крайней мере двух причин: во-первых, возможным изменением жесткости макромолекул карбанилата целлюлозы при замене одного растворителя другим, а во-вторых, изменением

оптической анизотропии мономерного звена Δa исследуемого полимера.

Для более детального изучения этого вопроса были определены характеристические вязкости $[\eta]$ карбанилата целлюлозы в различных растворителях (табл. 2). Как следует из табл. 2, значения $[\eta]$ резко уменьшаются при добавлении в растворитель полярного этилацетата, причем нельзя не заметить особенно резкого изменения $[\eta]$ при очень незначительных добавках этилацетата. Принимая во внимание, что для изучаемого образца карбанилата целлюлозы $M = 1.95 \times 10^5$, можно оценить число сегментов Куна, содержащихся в его макромолекуле, которое для растворов в диоксане оказывается порядка 10. Это позволяет считать, что конформации молекул данного полимера близки к гауссовому клубку и для них значение $[\eta]$ (при постоянстве M) пропорционально $A^{3/2}$ [5], где A — длина сегмента Куна. Учитывая, что для карбанилата целлюлозы в диоксане число мономерных звеньев S в сегменте Куна равно 50 [8], можно рассчитать величину S карбанилата целлюлозы во всех использованных растворителях по пропорции, представленной выше. Значения S , вычисленные таким образом, приведены в табл. 2. Как видно, S резко уменьшается с увеличением доли полярного этилацетата в растворителе. Значение S карбанилата целлюлозы в этилацетате оказалось равным 31. Приве-

Таблица 1. Характеристики использованных растворителей

f	η_0 , мПа с	ρ , г/см ³	n	ϵ	$K_p \times 10^{12}$	${}_m K_s \times 10^{12}$	${}_m K_p \times 10^{12}$
					$\text{г}^{-1} \text{см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$		
0	1.26	1.034	1.4212	2.25	0.37	0.99	0.99
0.017	1.23	1.029	1.4208	2.3	0.57	1.51	1.28
0.034	1.205	1.025	1.4201	2.4	0.7	1.81	1.57
0.063	1.17	1.023	1.4190	2.55	0.98	2.46	2.06
0.091	1.08	1.016	1.4179	2.7	1.21	2.94	2.53
0.224	0.96	0.997	1.4091	3.35	2.47	5.47	4.78
0.469	0.79	0.957	1.3968	4.6	4.65	9.29	8.93
1	0.44	0.901	1.3712	6	9.41	17.91	17.91

Таблица 2. Конформационные, оптические, динамические и электрические свойства карбанилата целлюлозы в смешанных растворителях

f	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	S	$\Delta n/\Delta t \times 10^{10}$, г ⁻¹ см ² с ²	$\Delta a \times 10^{25}$, см ³	$\tau \times 10^6$, с	F	$K \times 10^{10}$, г ⁻¹ см ⁵ (300 В) ⁻²	μ_0^* , Д
0	2.1	50	-129	-34	19.6	0.53	-65	0.98
0.017	1.1	32	-109	-45	13	0.41	-30	0.9
0.034	1.1	32	-127	-52	12.2	0.42	-26	0.77
0.063	1.1	32	-110	-45	7.5	0.67	-20	0.71
0.091	1.2	34	-104	-40	7	0.72	-27	0.81
0.224	1.3	36	-97	-35	8.5	0.58	-35	0.89
0.469	1.35	37	-71	-26	9	0.46	-48	1.12
1	1.05	31	-47	-20	6	0.32	-57	1.6

*1 Д = $1 \times 10^{-18} z^{1/2} c^{5/2} c^{-1}$.

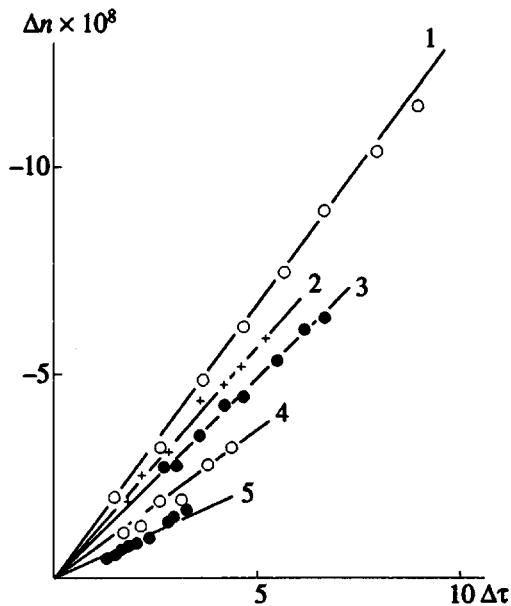


Рис. 1. Зависимость ДЛП Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ карбанилата целлюлозы в различных растворителях. Молярные доли этилацетата в растворителе $f = 0$ (1); 0.063 (2); 0.22 (3); 0.47 (4) и 1.0 (5).

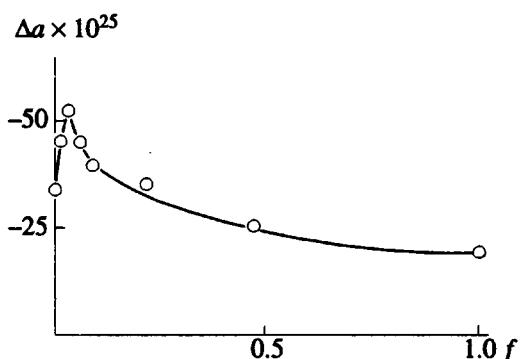


Рис. 2. Зависимость оптической анизотропии мономерного звена карбанилата целлюлозы Δa от молярной доли f этилацетата в растворителе.

денная величина хорошо коррелирует с $S = 34$, определенной ранее методами молекулярной гидродинамики [8]. Это обстоятельство подтверждает правильность предложенного выше пропорционального расчета для определения S карбанилата целлюлозы в различных растворителях.

Используя экспериментальные значения $\Delta n/\Delta\tau$, а также найденные выше значения S и принимая во внимание, что макромолекулы изучаемого полимера находятся в конформации гауссова клубка, можно по соотношению [5]

$$\frac{\Delta n}{\Delta\tau} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2^2)^2}{n} \Delta a S \quad (1)$$

определить величину оптической анизотропии мономерного звена Δa карбанилата целлюлозы во всех использованных растворителях. Полученные таким образом значения Δa представлены в табл. 2. Те же данные изображены на рис. 2 в виде зависимости Δa от молярной доли f этилацетата. Из рис. 2 видна ярко выраженная немонотонность зависимости Δa от f , что нуждается в более детальном обсуждении. Тот факт, что при $f \geq 0.05$ отрицательная анизотропия карбанилата целлюлозы уменьшается с ростом доли этилацетата f в растворителе, можно объяснить следующим. Показатель преломления этилацетата меньше чем диоксана, а потому эффект микроформы, приводящий к уменьшению отрицательной оптической анизотропии карбанилата целлюлозы, должен увеличиваться с возрастанием доли этилацетата в смешанном растворителе. Неожиданным выглядит рост отрицательного Δa при малых f . Столь необычное поведение можно объяснить, вспомнив о возможности преимущественной (избирательной) адсорбции полимерными клубками в растворе одного из компонентов смешанного растворителя, явления, которое часто приходится учитывать при изучении светорассеяния полимерных растворов в смешанных растворителях [9].

В самом деле, преимущественность контактов полимер–этилацетат должна приводить к уменьшению локального инкремента показателя преломления полимер–смешанный растворитель, а значит, и к ослаблению эффекта микроформы, что, в свою очередь, вызовет увеличение измеряемой отрицательной оптической анизотропии мономерного звена карбанилата целлюлозы.

При дальнейшем добавлении этилацетата роль эффекта микроформы возрастает вследствие уменьшения η растворителя (табл. 1) и величина отрицательной оптической анизотропии Δa карбанилата целлюлозы падает.

Преимущественность контактов полимер–этилацетат подтверждается методами молекулярной гидродинамики. Хорошо известен факт, что растворимость эфиров целлюлозы, в том числе и карбанилата целлюлозы, повышается с увеличением температуры или полярности растворителя [5]. Это сопровождается уменьшением равновесной жесткости цепи и соответственно падением характеристической вязкости. Из результатов настоящей работы видно, что при постоянстве температуры незначительная добавка полярного этилацетата существенно уменьшает $[\eta]$ и S . Такое уменьшение S вызвано тем, что полярные молекулы этилацетата ослабляют взаимодействия и разрывают связи между боковыми радикалами молекулярной цепи, которые, затормаживая внутримолекулярные вращения, обеспечивают повышенную жесткость молекул эфиров целлюлозы.

Результаты, полученные в синусоидально-импульсных электрических полях, иллюстрируют

рис. 3, на котором представлены зависимости ЭДЛ Δn_v от квадрата напряженности электрического поля E^2 для карбанилата целлюлозы в этилацетате. Аналогичные зависимости были получены для карбанилата целлюлозы во всех использованных растворителях. Это позволяет по соотношению

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

рассчитать величину удельной постоянной Керра K_v карбанилата целлюлозы при фиксированной частоте v и концентрации раствора с исхода из разности ЭДЛ раствора Δn_v и чистого растворителя Δn_0 .

На рис. 4 представлены зависимости отношения $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ ($K_{v \rightarrow 0}$ – равновесное значение константы Керра) от $\lg v$ для карбанилата целлюлозы в некоторых из использованных растворителей. Видно, что все дисперсионные кривые спадают практически до нуля в радиочастотном диапазоне. Это свидетельствует о том, что ЭДЛ в растворах карбанилата целлюлозы во всех использованных растворителях происходит по механизму крупномасштабного движения из-за наличия у его макромолекул постоянного dipольного момента. Кроме того, дисперсионные кривые смещаются в область более высоких частот при увеличении доли этилацетата в растворителе. По полученным дисперсионным кривым можно определить время релаксации τ карбанилата целлюлозы во всех растворителях ($\tau = 1/2\pi\nu_m$, где ν_m – частота, при которой $K_v/K_{v \rightarrow 0} = 0.5$). Времена релаксации τ , полученные таким образом, представлены в табл. 2. Видно, что τ уменьшается при возрастании этилацетата. Времена релаксации τ следует сопоставить с ММ, вязкостью растворителя η_0 и характеристической вязкостью полимера $[\eta]$:

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

Здесь F – модельный коэффициент, характеризующий размеры и конформацию макромолекул. Значения F для карбанилата целлюлозы во всех использованных растворителях представлены в табл. 2. Монотонная зависимость величины F от молярной доли этилацетата f отсутствует. Видно, что значения F несколько превышают предельно допустимую величину 0.42 для кинетически жесткой сферической глобулы, что, видимо, связано с проявлением кинетической гибкости макромолекул карбанилата целлюлозы при достаточно высоких M . На это указывалось и ранее [4, 10].

Результаты, полученные в прямоугольно-импульсных электрических полях, иллюстрирует рис. 5, на котором представлены зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности поля E^2 для карбанилата целлюлозы в смешанном растворителе с молярной долей этилацетата $f = 0.224$. Аналогичные зависимости наблюдали для карбанилата целлюлозы во всех растворителях. Прямая 4

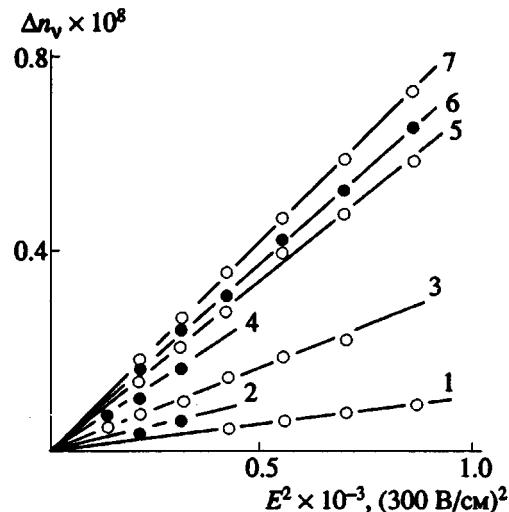


Рис. 3. Зависимость ЭДЛ Δn_v от квадрата напряженности синусоидально-импульсного поля E^2 для карбанилата целлюлозы в этилацетате при частоте $v = 0$ (1); 6.4 (2); 13 (3); 38 (4); 56 (5); 178 Гц (6); 7 – этилацетат. Концентрация раствора $c = 0.13 \times 10^{-2}$ г/см³.

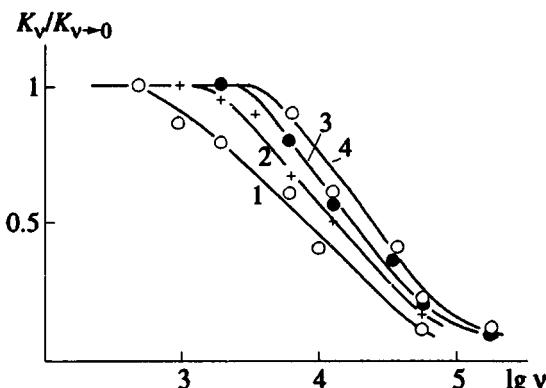


Рис. 4. Зависимость относительной постоянной Керра $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ для карбанилата целлюлозы в смешанных растворителях при молярной доле этилацетата $f = 0$ (1); 0.034 (2); 0.047 (3); 1 (4). Концентрация растворов $c \times 10^2 = 0.1$ (1,3); 0.19 (2) и 0.13 г/см³ (4).

на рис. 5 соответствует ЭДЛ чистого растворителя. Используя эту зависимость, можно по соотношению

$$K_p = \Delta n_0 / \rho E^2 \quad (4)$$

рассчитать удельную постоянную Керра растворителя. Здесь Δn_0 – ЭДЛ растворителя, ρ – его плотность. Значения K_p представлены в табл. 1. Видно, что K_p возрастает при увеличении f этилацетата.

Для количественной интерпретации данных, полученных методом равновесного ЭДЛ, необходимо выбрать множитель внутреннего поля.

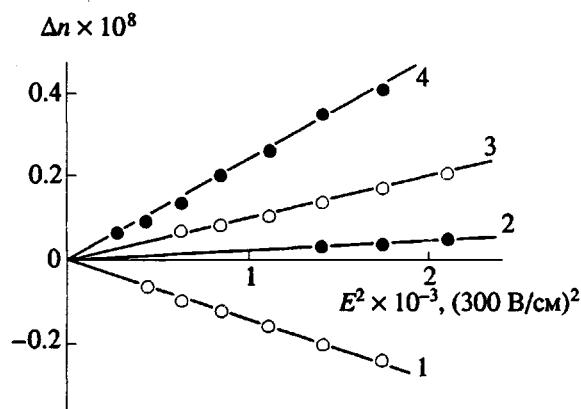


Рис. 5. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для карбанилата целлюлозы в смешанном растворителе с молярной долей этилацетата $f = 0.224$. Концентрации растворов $c \times 10^2 = 0.12$ (1); 0.06 (2); 0.038 (3) и 0 г/см 3 (4).

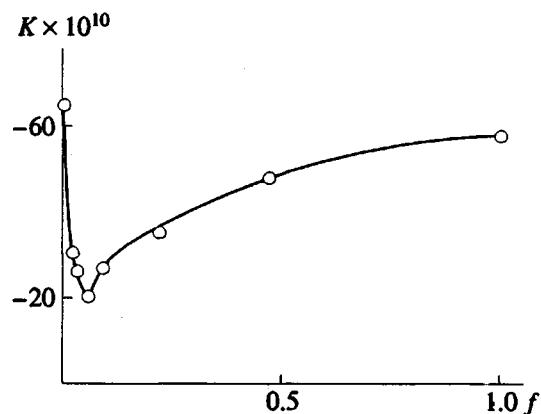


Рис. 6. Зависимость постоянной Керра карбанилата целлюлозы от молярной доли этилацетата f в растворителе.

В работах [11, 12] было показано, что при обсуждении результатов ЭДЛ, полученных в полярных растворителях или разбавленных растворах полимеров в этих растворителях, разумно использовать множитель внутреннего поля по Онзагеру. В соответствии с этим выражение для молярной постоянной Керра полярной жидкости может быть записано в виде [12]

$$\text{„}K = 2K_p M n(2\epsilon + n^2)^2 / 2\epsilon^2(n^2 + 2)^4. \quad (5)$$

Здесь M – молекулярная масса жидкости, n – ее показатель преломления, ϵ – ее диэлектрическая проницаемость. В табл. 1 представлены значения „ K , вычисленные по соотношению (5) исходя из экспериментально определенных величин K_p , n и ϵ [13]. Эти значения полезно сравнить с теми же величинами, рассчитанными исходя из „ K_1 этилацетата и „ K_2 диоксана с использованием принципа аддитивности молярных постоянных Керра:

$$\text{„}K_p = f \text{„}K_1 + (1 - f) \text{„}K_2. \quad (6)$$

Значения „ K_p представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что „ K , достаточно хорошо коррелирует с „ K_p , что подтверждает принцип аддитивности молярных постоянных Керра, полученных с использованием множителя внутреннего поля по Онзагеру. Отметим, что для неполярного диоксана множители Онзагера и Лоренца эквивалентны, и формула (5) переходит в известное соотношение Дебая.

Еще раз обратимся к рис. 5. Используя экспериментальные зависимости ЭДЛ Δn от E^2 для раствора карбанилата целлюлозы, можно по уравнению

$$K_c = (\Delta n - \Delta n_0) / cE^2 \quad (7)$$

рассчитать удельную постоянную Керра K_c полимера исходя из разности ЭДЛ Δn раствора и Δn_0 растворителя при фиксированной концентрации c раствора. В табл. 2 представлены значения K для карбанилата целлюлозы во всех использованных растворителях, полученные экстраполяцией K_c на область бесконечного разбавления:

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c. \quad (8)$$

Те же данные приведены на рис. 6 в виде зависимости K от молярной доли этилацетата f . Здесь видна ярко выраженная немонотонность изменения K от f . Сначала (при малых f) K резко уменьшается в ~3 раза, а затем плавно растет, достигая значения K в этилацетате, которое близко к величине K полимера в диоксане. Столь необычный характер изменения константы Керра при увеличении доли этилацетата в растворителе может быть связан, во-первых, с изменением жесткости макромолекул карбанилата целлюлозы, во-вторых, с изменением оптической анизотропии мономерного звена полимера Δa и, в-третьих, с возможным изменением дипольного момента изучаемых полимерных молекул при вариации состава растворителя. Описанные выше результаты исследований свидетельствуют о том, что первые две из перечисленных возможностей осуществляются.

Чтобы ответить на вопрос, меняется ли дипольная структура изучаемых макромолекул карбанилата целлюлозы при вариации состава растворителя, следует вспомнить, что ММ полимера достаточно высока и его молекулы находятся в конформации гауссова клубка. Поэтому ЭДЛ в растворах карбанилата целлюлозы определяется лишь продольной составляющей дипольного момента мономерного звена $\mu_{0\parallel}$, тогда как перпендикулярная составляющая $\mu_{0\perp}$ в этой области ММ не играет существенной роли [14]. Заметим, что этим объясняется совпадение знаков K и Δa (табл. 2).

Величину продольной составляющей диполя мономерного звена карбанилата целлюлозы $\mu_{0\parallel} = \mu_0 \cos \vartheta$ (ϑ – угол, образуемый диполем мономерного звена и касательной к контуру цепи) во

всех использованных растворителях можно определить по соотношению [14]

$$K = (PQ)^2 2\pi N_A ((n^2+2)^2 S^2 \mu_{0\parallel}^2 \Delta a / (135kT)^2 M_0), \quad (9)$$

где PQ – множитель внутреннего поля по Онзагеру ($PQ = \frac{\epsilon(n^2+2)}{2\epsilon+n^2}$).

В табл. 2 представлены значения $\mu_{0\parallel}$ карбанилата целлюлозы, рассчитанные по выражению (9). Те же данные приведены на рис. 7 в виде зависимости $\mu_{0\parallel}$ от молярной доли этилацетата f . На рисунке видна немонотонность в зависимости $\mu_{0\parallel}$ от f . Вместе с тем нельзя не заметить, что при $f \geq 0.1$ $\mu_{0\parallel}$ нарастает практически линейно с увеличением f . Подобное поведение $\mu_{0\parallel}$ карбанилата целлюлозы можно объяснить наличием ориентационной корреляции между полярными связями полимерной цепи и дипольными молекулами растворителя [1, 4], приводящей к образованию эффективного "электрооптического" дипольного момента, который возрастает пропорционально увеличению доли полярной компоненты в растворителе.

Уменьшение $\mu_{0\parallel}$ карбанилата целлюлозы в области малых f может быть вызвано частичной экранировкой дипольных моментов мономерных звеньев цепи полярными молекулами растворителя. Хорошо известно, что два диполя стремятся ориентироваться антипараллельно, если их центры находятся на оси, нормальной к направлению диполей. В этой связи, если бы форма макромолекулы могла быть представлена идеальным червеобразным цилиндром с диполем, направленным вдоль его оси, можно было бы ожидать, что при некотором значении f постоянная Керра обратится в нуль за счет полной компенсации макромолекулярного диполя диполями молекул растворителя.

Реальная полимерная цепь карбанилата целлюлозы, содержащая в каждом повторяющемся звене массивный боковой радикал, по форме далека от тела с осевой симметрией, а наличие нормальных составляющих $\mu_{0\perp}$ диполей мономерных звеньев лишает ее дипольную структуру осевой симметрии. Эти обстоятельства приводят к возникновению дополнительных взаимодействий полимер–растворитель (как дипольных, так и стерических, дисперсионных и т.д.) следствием чего дипольная компенсация не является полной и K хотя и уменьшается, но не достигает нуля.

Значения $\mu_{0\parallel}$ карбанилата целлюлозы в диоксане и этилацетате хорошо коррелируют с теми же величинами, определенными в работах [1, 4].

Результаты настоящей работы показывают, что процесс возникновения ориентационной дипольной корреляции между полярными связями полимерной цепи и диполями молекул раствори-

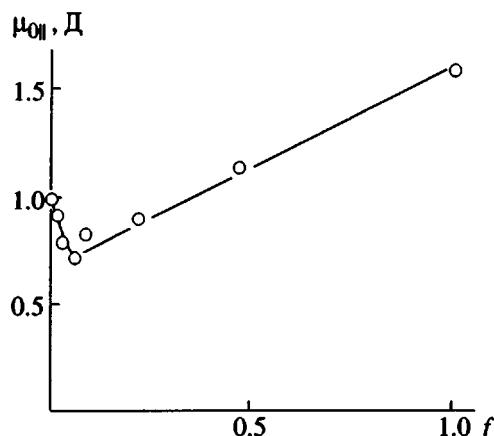


Рис. 7. Зависимость продольной составляющей дипольного момента мономерного звена карбанилата целлюлозы $\mu_{0\parallel}$ от молярной доли этилацетата f в растворителе.

теля является достаточно сложным явлением и, по всей видимости, индивидуален для каждой конкретной пары полимер–растворитель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков Н.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1624.
2. Лезов А.В., Цветков Н.В., Трусов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1887.
3. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Степанова А.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 391.
4. Цветков В.Н., Марченко Г.Н., Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2391.
5. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
6. Цветков В.Н., Коломиец 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. Андреева Л.Н., Лавренко П.Н., Уринов Э.У., Кученко Л.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 4. С. 326.
9. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
10. Погодина Н.В., Поживилко К.С., Даутценберг Х., Линов К.И., Филиппов Б., Рюмцев Е.И., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 851.
11. Цветков Н.В. // Вестн. ЛГУ. Серия 4. 1990. Вып. 4. № 25. С. 22.
12. Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 3. С. 664.
13. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977.
14. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 995.

Conformational, Optical, and Electric Properties of Solutions of Cellulose Carbanilate in Mixed Solvents

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

*Institute of Physics (Petrodvorets Branch), St. Petersburg State University,
ul. Pervogo maya 100, Petrodvorets, 198904 Russia

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – The conformational, optical, and electric properties of high-molecular-mass fractions of cellulose carbanilate (CC) were investigated in two-component mixed solvents consisting of low-conducting components of different polarity: nonpolar (dioxane) and polar (ethyl acetate). Investigations included viscosity, flow birefringence, and equilibrium and nonequilibrium electric birefringence measurements. It was found that the equilibrium rigidity of polymer molecules drastically decreased with an increase in the content of the polar component (ethyl acetate). The dependence of optical anisotropy of the monomer unit of CC on the molar fraction of ethyl acetate in the solvent was shown to be nonmonotonic. The nonmonotonicity can be interpreted as being caused by weak adsorption of ethyl acetate by the polymer. The dependences of the Kerr constant and longitudinal component of the dipole moment of the monomer unit on the molar fraction of ethyl acetate in the mixed solvent also were nonmonotonic. Experimental results were explained on the basis of the concept of partial shielding of dipole moments of polymer chains by the molecules of the polar solvent.