

УДК 541.64.535.5:547.458.82

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФЕНИЛАЦЕТАТ-АЦЕТАТА И АЦЕТОЦИННАМАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ДИОКСАНЕ

© 1993 г. Н. В. Цветков, Г. Н. Марченко, М. А. Безрукова, С. А. Диденко, В. М. Денисов,
А. Н. Хрипунов, А. В. Лезов, В. Н. Цветков

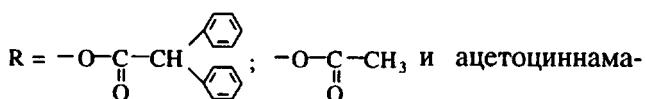
*Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1*

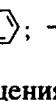
Поступила в редакцию 18.05.92 г.

Изучены динамическое двойное лучепреломление и равновесное и неравновесное электрическое двойное лучепреломление в растворах двух сложнозамещенных эфиров целлюлозы: дифенилацетат-ацетата и ацетоциннамата в диоксане. Обнаружено резкое изменение оптического коэффициента сдвига $\Delta n / \Delta t$ и константы Керра K исследованных полимеров с вариацией их степени замещения γ_1 по фенилсодержащему радикалу. Рассчитаны величины продольной составляющей дипольного момента мономерного звена $\mu_{0\parallel}$ изученных полимеров при различных степенях замещения и выявлена нелинейность изменения $\mu_{0\parallel}$ от γ_1 .

Динамическое (ДЛП) и электрическое (ЭДЛ) двойные лучепреломления являются мощными методами изучения оптических и электрических свойств жесткоцепных полимеров в разбавленных растворах [1]. В ряде работ [2 - 7] было установлено, что константы Максвела и Керра для нитратов целлюлозы проявляют резкую зависимость от степени замещения. Так, например, для нитрата целлюлозы с процентным содержанием азота 10.7% величины оптического коэффициента сдвига в гауссовой области ($\Delta n / \Delta t$)₀ и константы Керра в гауссовой области K_0 имеют положительные по знаку и небольшие по абсолютной величине значения [2, 3]. В то же время для нитратов с большим процентным содержанием азота ($\Delta n / \Delta t$)₀ и K_0 имеют отрицательный знак, а по абсолютной величине K_0 на 2 порядка превосходит K_0 для нитрата с низкой степенью замещения [4 - 7]. В тех же работах было отмечено и резкое возрастание дипольного момента мономерного звена μ_0 нитратов целлюлозы с повышением содержания азота в боковых радикалах, однако к этим данным следует относиться с осторожностью, так как они получены в сильно полярном проводящем растворителе – циклогексаноне, что может вносить существенные корректировки в дипольные характеристики полимерных цепей [8, 9].

В настоящей работе приводятся результаты исследований оптических и электрических свойств двух эфиров целлюлозы – дифенилацетат-ацетата (ДФААЦ): боковой радикал в глюкозидном цикле



та (АЦЦ): $R = -O-C(=O)-CH=CH-\text{C}_6\text{H}_4-$  ; $-O-C(=O)-CH_3$, в зависимости от их степеней замещения.

Синтез смешанных эфиров АЦЦ и ДФААЦ целлюлозы необходимого состава проводили на основе хлопкового линтера стандартной очистки, исходя из соответствующих количеств уксусной, коричной и дифенилуксусной кислот через ангидрид трифтормуксусной кислоты в среде трифтормуксусной кислоты [10].

Для оценки степени замещения в смешанных эфирах целлюлозы анализировали спектры протонного магнитного резонанса. Спектры снимали на спектрометре "Jeol C-60HL" (рабочая частота 60 МГц) для 10%-ных растворов в трифтормуксусной кислоте при 70°C. Сравнивали интегральные интенсивности сигналов, обусловленных 7 протонами глюкопиранозного цикла целлюлозы в области 2.8 - 5.5 м.д., и сигналов заместителей. В случае ДФААЦ целлюлозы фенильные протоны дефенилацетатного (ДФА) заместителя дают сигнал при 7.3 м.д., ацетильный протон этого заместителя – при 5.1 м.д. (попадает в область сигналов глюкопиранозного цикла, и это нужно учитывать), а метильная группа ацетатного (АЦ) заместителя обусловливает пик при 2.1 м.д. Соотношение интенсивностей сигналов в трех областях спектра позволяет количественно определить степени замещения γ (ДФА) = $100 \times 70 \times I_1 / (10 \times I_2 - I_1)$ и γ (АЦ) = $100 \times 70 \times I_3 / (30 \times I_2 - 3 \times I_1)$, где I_1 – интенсивность сигнала фенильных протонов, I_2 – сигналов в области 2.8 - 5.5 м.д. и I_3 – сигнала ацетатной группы.

Для АЦЦ целлюлозы сигналы протонов, относящихся к эфиру коричной кислоты (КК), рас-

Таблица 1. Оптические и электрические свойства ДФААЦ в диоксане

Образец, №	γ_1	γ_2	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	$\Delta n / \Delta \tau \times 10^{10}$, г ⁻¹ см с ²	$K \times 10^{10}$, г ⁻¹ см ⁵ (300 В) ⁻²	$\mu_{\text{оп}} / \text{Д}$	$\tau \times 10^6$, с
1	290	10	2.7	98	4.6	0.37	30
2	290	0	3.2	135	4.8	0.32	98
3	150	40	1.7	93	4.6	0.31	16
4	130	20	2.5	103	4.5	0.27	42
5	115	130	2	78	3.9	0.3	22
6	30	270	2.6	31	1.3	0.24	20
7	5	245	2.6	14	—	—	—
8	0	300	2.2	4	0.15	0.2	—
9	0	240	5	3	0.04	0.12	—

Таблица 2. Оптические и электрические свойства АЦЦ в диоксане

Образец, №	γ_1	γ_2	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	$\Delta n / \Delta \tau \times 10^{10}$, г ⁻¹ см с ²	$K \times 10^{10}$, г ⁻¹ см ⁵ (300 В) ⁻²	$\mu_{\text{оп}} / \text{Д}$	$\tau \times 10^6$, с
1	200	60	6.5	-153	-17	0.45	160
2	140	160	5.5	-79	-9.4	0.45	100
3	50	250	7.2	-35	-1.1	0.2	—
4	0	300	2.2	4	0.15	0.2	—
5	0	240	5	3	0.04	0.12	—

положены в области 6.5 - 8 м.д. Степень замещения определяли аналогично: $\gamma(\text{КК}) = 100 \times I_1 / I_2$ и $\gamma(\text{АЦ}) = 100 \times 7 \times I_3 / 3 \times I_2$, где I_1 - интенсивность сигналов фрагмента  -CH=CH-. Выбор в качестве среды трифтторуксусной кислоты объясняется тем, что этот растворитель не имеет сигналов в интересующей нас области спектра (до 9 м.д.). В табл. 1 и 2 представлены значения степеней замещения изученных образцов по фенилсодержащим γ_1 и по уксусной γ_2 кислотам. В качестве растворителя при исследовании ЭДЛ и ДЛП использовали неполярный, слабопроводящий диоксан.

Измерения ДЛП проводили в титановом динамооптиметре с внутренним ротором высотой 3 см по визуальной методике, подробно описанной в работе [1]. Зазор между статором и ротором составлял 0.029 см. Эллиптический поворотный компенсатор имел разность хода 0.025 λ ($\lambda = 5460 \times 10^{-8}$ см). Изучения равновесного и неравновесного ЭДЛ выполняли с использованием прямоугольно-импульсных и синусоидально-импульсных электрических полей [11, 12]. Ячейкой Керра служила стеклянная трубка с вваренными в нее титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового пучка и зазором 0.03 см между ними. Источником света служил Не-Не - лазер ($\lambda = 6328 \times 10^{-8}$ см), эллиптический компенсатор

имел разность хода 0.01 λ . Для повышения чувствительности установки использовали метод модуляции эллиптичности поляризации света [11]. Измерения ДЛП, ЭДЛ, а также характеристических вязкостей $[\eta]$ проводили при 20°C, однако ввиду сравнительно плохой растворимости изучаемых полимеров растворы готовили при 70°C.

Значения $[\eta]$ для изученных полимеров представлены в табл. 1 и 2. Как видно, величины $[\eta] > 200$ см³/г. Принимая во внимание то обстоятельство, что для изученных ранее эфиров целлюлозы длина сегмента Куна $A = (100 - 300) \times 10^{-8}$ см [1], а проекция мономерного звена в направлении контура цепи составляет 5.15×10^{-8} см, несложно оценить, что при $[\eta] > 200$ число сегментов Куна в молекулах эфиров целлюлозы $L/A \geq 10$ (L - контурная длина цепи). Следовательно, макромолекулы находятся в конформации гауссова клубка.

На рис. 1 представлены зависимости ДЛП Δl от напряжения сдвига $\Delta \tau$ для некоторых образцов ДФААЦ в диоксане. Аналогичные результаты были получены и для других ДФААЦ и АЦЦ. Понимали, что величины оптических коэффициентов сдвига $\Delta n / \Delta \tau$ изученных полимеров, значения которых приведены в табл. 1 и 2.

Для ДФААЦ значения $\Delta n / \Delta \tau$ положительны, а для АЦЦ отрицательны. Этот результат не случаен. Действительно, поляризуемость сильно

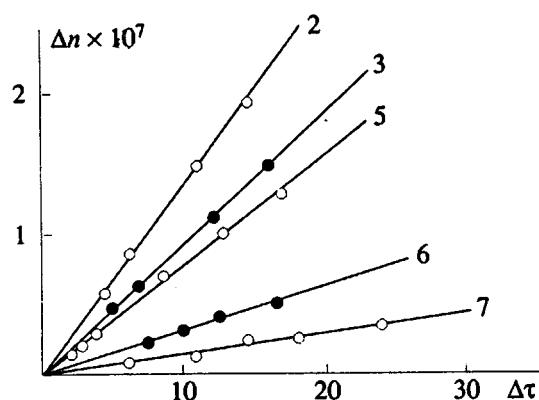


Рис. 1. Зависимость Δn от коэффициента сдвига $\Delta\tau$ для ДФААЦ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Концентрации растворов $c \times 10^2 = 0.19$ (2); 0.42 (3); 0.45 (5); 0.19 (6) и 0.24 г см $^{-3}$ (7).

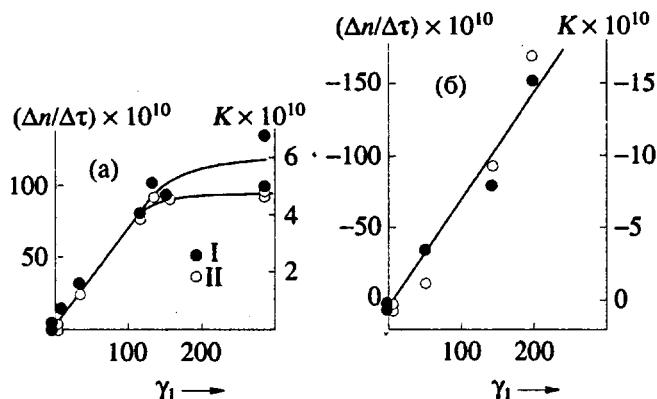


Рис. 2. Зависимости оптического коэффициента сдвига $\Delta n / \Delta\tau$ (I) и константы Керра K (II) для ДФААЦ (а) и АЦЦ (б) от степени замещения γ_1 .

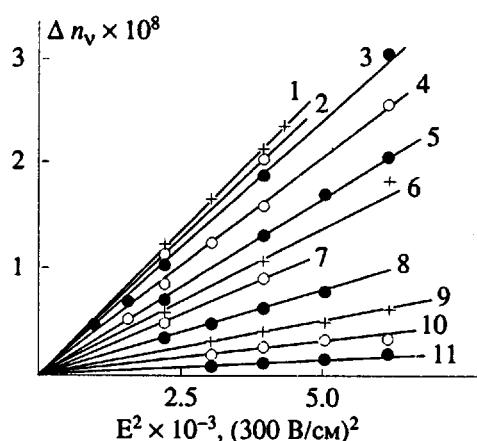


Рис. 3. Зависимость ЭДД Δn_v от квадрата эффективной напряженности синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для ДФААЦ (образец 2). $c = 1.33 \times 10^{-2}$ г см $^{-3}$ при $v = 0$ (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.5 (4); 1 (5); 2 (6); 3.2 (7); 10.5 (8); 58 (9); 190 Гц (10); 11 – чистый диоксан.

анизотропного радикала АЦЦ должна быть больше в направлении его наибольшей протяженности, тогда как анизотропия радикала ДФААЦ имеет отрицательное значение относительно этой оси. Так как радикалы расположены под большими углами к направлению контура целлюлозной цепи, это должно приводить к увеличению положительной оптической анизотропии для ДФААЦ и к возрастанию отрицательной оптической анизотропии для АЦЦ.

Значения $\Delta n / \Delta\tau$ для ДФААЦ и АЦЦ представлены на рис. 2 в виде зависимостей от γ_1 . Видно, что $\Delta n / \Delta\tau$ для ДФААЦ и АЦЦ резко возрастают по абсолютной величине с увеличением содержания ароматических радикалов в боковых заместителях глюкозидных циклов.

Нелинейность зависимости $\Delta n / \Delta\tau$ от γ_1 для ДФААЦ может быть связана как с некоторым изменением жесткости полимерной цепи, так и с неполной эквивалентностью вкладов, вносимых в оптическую анизотропию радикалами, присоединенными к C-2 и C-3 или C-6 углеродному атому в глюкозидном цикле. В самом деле заместитель, присоединенный к атому C-6, отделен от основной цепи дополнительным углеродным спейсером, что может приводить к изменению вносимого им вклада в оптическую анизотропию макромолекулы. Кроме того, из соображений, учитывающих стерические помехи, ясно, что этирификация крупными фенилсодержащими радикалами должна идти легче именно по атому C-6, что в свою очередь и может привести к искривлению зависимости $\Delta n / \Delta\tau$ от γ_1 .

Неравновесное ЭДД изучали с использованием синусоидально-импульсных электрических полей. На рис. 3 приведены зависимости ЭДД Δn_v от квадрата эффективной напряженности синусоидально-импульсного поля E^2 для ДФААЦ (образец 2) при различных частотах v . Аналогичные зависимости были получены и для других изученных полимеров. Используя их, по соотношению

$$K_v = (\Delta n_v - \Delta n_0) / cE^2 \quad (1)$$

можно рассчитать величину удельной постоянной Керра K_v полимера при фиксированной частоте поля v и фиксированной концентрации раствора. Здесь Δn_v и Δn_0 ЭДД раствора и растворителя соответственно.

На рис. 4 показаны зависимости отношения удельной постоянной Керра K_v к той же величине, определенной при низких частотах $K_{v \rightarrow 0}$, от I_{gv} для ДФААЦ. Аналогичные зависимости наблюдались и для АЦЦ. Из приведенных на рис. 4 кривых видно, что, во-первых, все они спадают практически до нуля при увеличении v , а, во-вторых, обнаруживаются смещение в область низких v при увеличении $[η]$ (а значит и ММ) полимеров. Указанные обстоятельства свидетельствуют о преимущественно крупномасштабном характере ориентации изучаемых полимерных

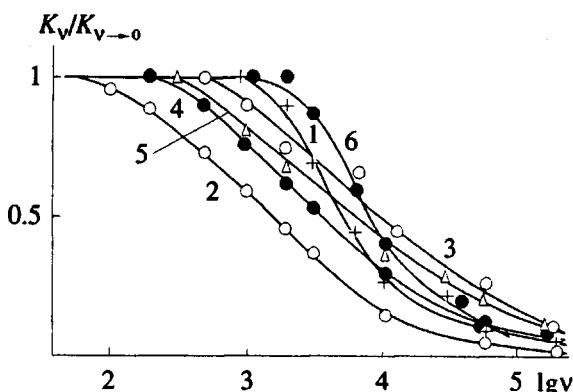


Рис. 4. Зависимости отношения $K_v / K_{v \rightarrow 0}$ от $\lg v$ для ДФААЦ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

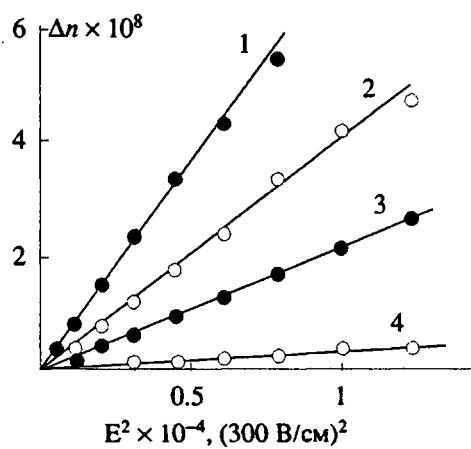


Рис. 5. Зависимости ЭДЛ Δn от напряженности поля E^2 для ДФААЦ (образец 3) при концентрации раствора полимера $c \times 10^2 = 1.86$ (1); 0.93 (2); 0.47 г см⁻³ (3); 4 – чистый диоксан.

молекул в электрическом поле за счет их постоянных дипольных моментов. По полученным кривым могут быть определены “средние” времена релаксации τ , исходя из величин, соответствующих половине спада дисперсионных зависимостей. Полученные таким образом значения τ представлены в табл. 1 и 2.

Для количественного сопоставления величин τ и $[\eta]$ можно воспользоваться результатами работ [13, 14], в которых изучались кинетические свойства двух полимеромологических рядов сложнозамещенных эфиров целлюлозы: ацетобензоата ($\gamma_1 = 245$) и ацетоциннамата ($\gamma_1 = 200$). Для этих полимеров в области $[\eta] > 100$ см³/г связь между τ и $[\eta]$ может быть выражена простым эмпирическим соотношением

$$\tau = 6.3 \times 10^{-10} [\eta]. \quad (2)$$

Нетрудно проверить, что значения τ и $[\eta]$ для изученных в настоящей работе полимеров удов-

летворительно согласуются с выражением (2). Из этого следует, что полученные нами времена релаксации τ количественно коррелируют с величинами $[\eta]$, а значит и с размерами макромолекул.

Равновесное ЭДЛ изучали с использованием прямоугольно-импульсных электрических полей. На рис. 5 представлены зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности поля E^2 для ДФААЦ (образец 3). Как видно, ЭДЛ исследуемого раствора подчиняется закону Керра, а наклон прямых уменьшается с разбавлением. Аналогичные зависимости наблюдались и для других изученных нами образцов. Используя их, можно по соотношению

$$K_c = (\Delta n - \Delta n_0) / cE^2 \quad (3)$$

рассчитать величину удельной постоянной Керра K_c по разности ЭДЛ Δn раствора и Δn_0 растворителя. Экстраполяция значений K_c на область бесконечного разбавления позволяет определить характеристические величины констант Керра $K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c$, которые представлены в табл. 1 и 2.

Те же данные изображены на рис. 2 в виде зависимостей K от γ_1 .

Как видно из рис. 2, K для ДФААЦ и АЦЦ резко возрастают по абсолютной величине с увеличением γ_1 . Подобная зависимость констант Керра от степени замещения может быть вызвана, с одной стороны, возрастанием оптической анизотропии макромолекул с увеличением γ_1 , что было обнаружено выше, а с другой – возможным изменением дипольного момента молекулярной цепи.

Чтобы ответить на вопрос, меняется ли дипольный момент полимерных молекул изучаемых образцов с изменением степени замещения, следует напомнить, что согласно проведенным выше оценкам для этих объектов $L/A \geq 10$, т.е. макромолекулы находятся в конформации гауссова клубка. Сопоставляя выражения для оптического коэффициента сдвига в гауссовой области ($\Delta n / \Delta \tau$)_∞ и константы Керра в гауссовой области K_∞ , нетрудно получить соотношение

$$\mu_{0\parallel} = \sqrt{\frac{K_\infty 6kT M_0}{(\Delta n / \Delta \tau)_\infty N_A B S}}, \quad (4)$$

где $\mu_{0\parallel}$ – продольная составляющая дипольного момента мономерного звена вдоль по контуру цепи, M_0 – молекулярная масса мономерного звена, S – число мономерных звеньев в сегменте Куна, B – множитель внутреннего поля $(\frac{\epsilon + 2}{3})^2$ по Лорентцу (совпадающий с множителем по Онзагеру для неполярного диоксана [15]).

В табл. 1 и 2 представлены значения $\mu_{0\parallel}$ для ДФААЦ и АЦЦ (при вычислениях в выражении (4) S выбрано равным 50, что соответствует сред-

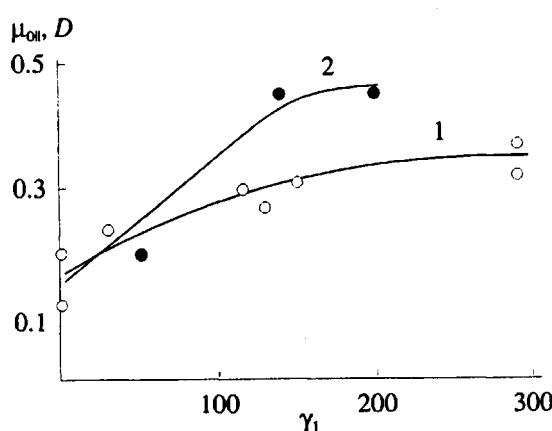


Рис. 6. Зависимость продольной составляющей дипольного момента мономерного звена $\mu_{0\parallel}$ ДФААЦ (1) и АЦЦ (2) от степени замещения γ_1 .

ней величине для большинства эфиров целлюлозы [1]. На рис. 6 приведены те же данные в виде зависимости от степени замещения γ_1 . $\mu_{0\parallel}$ для изучаемых эфиров целлюлозы возрастает при увеличении γ_1 , что особенно заметно для АЦЦ. Это свидетельствует о том, что дипольный момент, вносимый находящейся в боковом радикале глюкозидного цикла сложноэфирной группой в продольную составляющую дипольного момента мономерного звена целлюлозной цепи, существенно зависит от всего стереохимического строения бокового заместителя. В самом деле, из полученных в настоящей работе результатов следует, что наличие в заместителе фенильных радикалов приводит к увеличению продольной составляющей диполя мономерного звена полимерной цепи вносимого группой ОСО, а наличие алкильных радикалов, наоборот, – к уменьшению $\mu_{0\parallel}$.

Нельзя не обратить внимание на нелинейный характер зависимости $\mu_{0\parallel}$ от γ_1 . Этот факт также не представляется случайным. Если два одинаковых радикала присоединены к C-2 и C-3 углеродным атомам в глюкозидном цикле, то в силу симметрии их расположения они не могут вносить вклада в $\mu_{0\parallel}$, поскольку их дипольные моменты в направлении цепи должны взаимно компенсироваться [16]. К тому же результату должен приводить и случай, когда к атомам C-2 и C-3 присоединены разные радикалы, в силу равной вероятности их нахождения у C-2 или C-3 атомов углерода и взаимной компенсации в среднем по всей цепи вносимых ими вкладов в продольные составляющие дипольных моментов макромолекул. Нескомпенсированный вклад в $\mu_{0\parallel}$ следует ожидать от радикала, находящегося у атома C-6, однако, как отмечалось выше, в силу стерических особенностей этерификация крупными фенилсодержащими радикалами должна идти прежде все-

го по атому C-6. Этим, по всей видимости, и объясняется замедление роста $\mu_{0\parallel}$ при увеличении γ_1 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
2. Погодина Н.В., Тарабукина Е.В., Старченко Л.В., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2219.
3. Погодина Н.В., Поживилко К.С., Евлампиева Н.П., Мельников А.Б., Бушин С.В., Диденко С.А., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1252.
4. Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Штенникова И.Н., Пекер Т.В., Цветкова Н.В. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 5. С. 1173.
5. Погодина Н.В., Поживилко К.С., Мельников А.Б., Диденко С.А., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2454.
6. 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.
7. Коломиец И.П., Лезов А.В., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2415.
8. Лезов А.В., Цветков Н.В., Трусов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1887.
9. Цветков В.Н., Марченко Г.Н., Лезов А.В., Цветков Н.В. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 4. С. 925.
10. Хрипунов А.К., Козьмина О.П., Штенникова И.Н., Охрименко Г.И. // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43. № 11. С. 2581.
11. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1372.
12. Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
13. Цветков В.Н., Марченко Г.Н., Цветков Н.В., Лезов А.В., Диденко С.А. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 3. С. 672.
14. Цветков Н.В., Марченко Г.Н., Диденко С.А., Хрипунов А.Н., Лезов А.В., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 98.
15. Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 3. С. 664.
16. Погодина Н.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1975.

Effects of the Degree of Substitution on the Optical and Electrical Properties of Cellulose Diphenylacetooacetate and Acetocinnamate in Dioxane

N. V. Tsvetkov, G. N. Marchenko, M. A. Bezrukova, S. A. Didenko, V. M. Denisov,
A. N. Khripunov, A. V. Lezov, and V. N. Tsvetkov

Institute of Physics, St. Petersburg State University, Ul'yanovskaya Ul. 1, Peterhof, 198904 Russia

Abstract – The dynamic birefringence and equilibrium and nonequilibrium electric birefringences in dioxane solutions of two cellulose esters, diphenylacetooacetate and acetocinnamate, were studied. The optical shear coefficient $\Delta n/\Delta t$ and the Kerr constant K of the polymers were found to vary sharply upon changing the degree of their substitution γ_1 with respect to the phenyl-containing radical. The longitudinal component of the dipole moment of a monomer unit $\mu_{0\parallel}$, calculated as a function of γ_1 , exhibited nonlinear behavior.