

УДК 541.64:535.3:547.458.82

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ БОКОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ¹

© 1995 г. Н. В. Цветков*, А. К. Хрипунов**, Э. П. Астапенко**, С. А. Диценко**

*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

Поступила в редакцию 28.11.94 г.

Методами двойного лучепреломления в потоке и равновесного электрического двойного лучепреломления исследованы ацетат целлюлозы, бутират целлюлозы и смешанные эфиры ацетомиристината целлюлозы различного состава в широком наборе растворителей. Определены величины оптической анизотропии макромолекулярных цепей эфиров целлюлозы с алифатическими боковыми заместителями. Показано, что они определяются оптической анизотропией бокового радикала, в то время как оптическая анизотропия целлюлозной цепи вместе с присоединенными к ней сложноэфирными группами близка к нулю. Обнаружено совпадение знаков двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле для изученных эфиров целлюлозы, что указывает на крупномасштабный характер переориентации их молекул как в механическом сдвиговом, так и в электрическом полях. Установлено, что величина продольной составляющей дипольного момента мономерного звена эфиров целлюлозы с алифатическими боковыми радикалами определяется дипольной архитектурой их основной цепи с присоединенными к ней сложноэфирными группами.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из обширных классов жесткоцепных полимеров являются эфиры целлюлозы (ЭЦ). Исследования этих полимеров методами молекулярной гидродинамики и оптики проводятся достаточно давно и позволили получить ценные сведения о структурных и конформационных свойствах производных полисахаридов [1]. К основной целлюлозной цепи могут быть присоединены различные боковые радикалы, существенно меняющие характеристики полимерных молекул [2], что стимулирует дальнейшие исследования этих соединений.

В последние годы повышенный интерес к некоторым ЭЦ связан с их способностью образовывать полимерные моно- и мультислои (пленки Ленгмюра-Блодже (ЛБ)) [3], которые можно с успехом использовать в молекулярной электронике.

Практическую ценность имеют смешанные эфиры ЭЦ, в которых помимо функционально важных группировок (как правило ароматических, способных к сцинцилляции [4] или придающих ЭЦ способность образовывать ЖК-фазы [5]) содержатся алифатические радикалы, присутствующие которых существенно улучшает растворимость ЭЦ.

Кроме того, ЭЦ с различными алифатическими боковыми заместителями сами по себе представляют большой практический интерес, так как они способны образовывать ЛБ-пленки [6].

Настоящая работа посвящена исследованию методами молекулярной оптики ряда алифатических эфиров целлюлозы: ацетата целлюлозы (АЦ), бутирата целлюлозы (БЦ) и образцов ацетомиристинатов целлюлозы (АМЦ) различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА И ИЗУЧЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Образцы АЦ, БЦ и АМЦ получали методом смешанных ангидридов [7] через ангидрид трифтормукусной кислоты и карбоновые кислоты требуемого строения. Исследованные в работе ЭЦ имели степени замещения $\gamma = 240$ (АЦ) и 275 (БЦ). Для смешанных АМЦ степени замещений по миристиновой кислоте γ_1 и по уксусной кислоте γ_2 представлены в табл. 1.

ДЛП изучали в титановом динамооптиметре с внутренним ротором высотой 3.21 см. Зазор между статором и ротором составлял 0.022 см. Для повышения чувствительности использовали компенсационный метод с фотоэлектрической

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5778) и Международного научного фонда (грант R5Z000).

Таблица 1. Оптические и электрооптические свойства смешанных АМЦ различной степени замещения по миристиновой γ_1 и уксусной γ_2 кислотам в тетрахлорметане (ТХМ), тетрахлорэтане (ТХЭ) и диоксане (ДО)

Образец, №	γ_1	γ_2	Растворитель	[η], см ³ /г	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \times 10^{10}$, г ⁻¹ см с ²	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см ³	$\Delta a \times 10^{25}$, см ³	$K \times 10^{10}$, г ⁻¹ см ⁵ (300 В) ⁻²
1	290	10	ТХМ	195	-17.6	-223	-4.5	-0.17
2	275	25	ТХМ	160	-18	-228	-4.6	-0.29
3	250	50	ТХМ	160	-17.1	-217	-4.3	-0.26
4	200	100	ТХМ	135	-19	-240	-4.8	-0.22
5	150	150	ТХЭ	190	-12.1	-150	-4.3	-
			ДО	330	-5.5	-72	-1.4	-
6	100	200	ТХЭ	230	-8.1	-100	-3.0	-
			ДО	430	-	-	-	-
7	55	245	ТХЭ	230	-5.3	-66	-1.8	-
			ДО	370	-	-	-	-
8	10	290	ТХЭ	330	-2	-25	-0.6	-
			ДО	430	-	-	-	-

схемой регистрации и с модуляцией эллиптичности поляризации света [1]. В качестве источника света применяли Не–Не-лазер (длина волны $\lambda = 632.8$ нм). Эллиптический поворотный компенсатор имел разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.0366$. Измерения производили при $T = 21^\circ\text{C}$, для чего использовали принудительное водяное охлаждение прибора.

Вязкостные свойства полимерных растворов изучали в капиллярных вискозиметрах с временем течения растворителей 60 - 90 с при $T = 21^\circ\text{C}$.

Равновесное электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) исследовали с помощью компенсационной фотоэлектрической методики, подробно описанной в работе [8]. Для повышения чувствительности установки, как и в случае ДЛП, применяли модуляцию эллиптичности поляризации света. Измерения ЭДЛ проводили в стеклянной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см и зазором 0.03 см между ними. Источником света служил Не–Не-лазер, эллиптический поворотный компенсатор имел разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.01$. Для изучения ЭДЛ использовали прямоугольно-импульсные электрические поля, напряженностью до 4×10^4 В/см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока g для образца АМЦ со степенью замещения $\gamma_1 = 290$ по миристиновой кислоте и $\gamma_2 = 10$ по уксусной кислоте в α -бромнафталине при различных концентрациях с раствора полимера. Видно, что для изучаемой полимерной системы ДЛП растворителя Δn_1 составляет существенную часть от суммарного ДЛП Δn_{12} раствора и это обстоятельство

следует учесть. Для вычисления ДЛП Δn_2 полимера по экспериментально получаемым величинам Δn_{12} раствора и Δn_1 растворителя можно воспользоваться формулами Садрона для двухкомпонентной системы, в которой одной из составляющих является низкомолекулярная жидкость [9]

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\varphi_2 &= \operatorname{tg} 2\varphi_{12} - \Delta n_1 / \Delta n_{12} \cos 2\varphi_{12} \\ \Delta n_2 &= \Delta n_{12} \cos 2\varphi_{12} / \cos 2\varphi_2, \end{aligned} \quad (1)$$

где φ_{12} – угол ориентации в растворе, φ_2 – угол ориентации, соответствующий полимеру. Дальнейшие вычисления Δn_2 удобно проводить с помощью метода векторных диаграмм [9]. Однако в том случае, когда угол ориентации φ_{12} для раствора мало отличается от 45° (для АМЦ в использованной области градиентов скорости $|\varphi_{12} - 45^\circ| < 5^\circ - 7^\circ$)

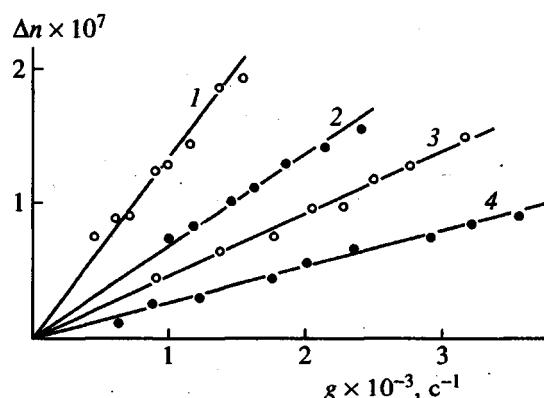


Рис. 1. Зависимость ДЛП Δn от градиента скорости потока g для растворов АМЦ в α -бромнафталине. Концентрация растворов $c \times 10^2 = 0.67$ (1); 0.33 (2); 0.18 г/см³ (3). 4 – растворитель.

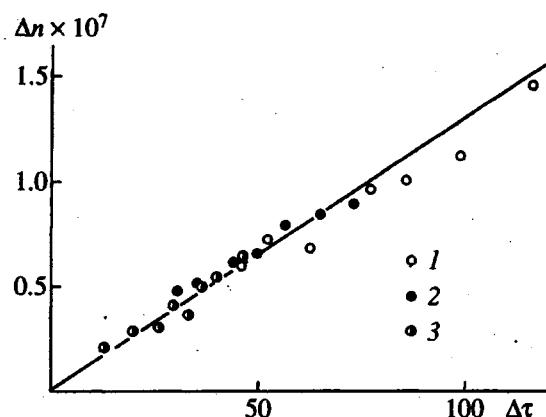


Рис. 2. Зависимость ДЛП Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для растворов АМЦ в α -бромнафталине. Концентрация растворов $c \times 10^2 = 0.67$ (1); 0.33 (2); 0.18 г/см³ (3).

выражения (1) существенно упрощаются и для Δn_2 могут быть записаны в виде

$$\Delta n_2 = \Delta n_{12} - \Delta n_1 \quad (2)$$

Ошибка при использовании соотношения (2) для определения Δn_2 при указанных выше условиях не превосходит 3 - 4%, что лежит в пределах погрешности эксперимента.

На рис. 2 представлены зависимости ДЛП полимера Δn , вычисленные по соотношению (2), от напряжения сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$ (η и η_0 - вязкость

раствора и растворителя соответственно) при различных концентрациях с раствора полимера. Экспериментальные точки группируются около одной прямой, что указывает на отсутствие концентрационной зависимости оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ для изучаемого полимера в использованной области концентраций. По полученной экспериментальной зависимости можно определить величину $\Delta n/\Delta\tau$ для АМЦ в α -бромнафталине, значение которой представлено в табл. 2.

Введение алифатических боковых заместителей в целлюлозную цепь существенно улучшает растворимость полученных ЭЦ и заметно расширяет круг возможных растворителей. В растворах полимеров в растворителях с разными показателями преломления существенную роль в ДЛП могут играть эффекты микро- и макроформы [9]. Хорошая растворимость изученных нами полимеров в различных растворителях позволяет исследовать величину наблюдаемого ДЛП как функцию показателя преломления растворителя n_s (величины n_s приведены в табл. 2) с целью получения значения собственной оптической анизотропии макромолекул. Прежде чем переходить к решению поставленной задачи, необходимо определить величину показателей преломления изученных полимеров. С этой целью мы измерили инкременты показателей преломления $\partial n/\partial c$ АМЦ, БЦ и АЦ в некоторых из использованных нами растворителях с помощью интерференционного

Таблица 2. Оптические и электрооптические свойства ацетомиристината, ацетата и бутират целлюлозы в различных растворителях

Растворитель	n_s	$\partial n/\partial c$	$[\eta]$, см ³ /г	$\Delta n/\Delta\tau \times 10^{10}$, г ⁻¹ см с ²	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см ³	$\Delta a \times 10^{25}$, см ³	$K \times 10^{10}$, г ⁻¹ см ⁵ (300 В) ⁻²
Ацетомиристинат целлюлозы							
Дихлорметан	1.4237	-	195	-14	-190	-3.8	-
Трихлорметан	1.4464	0.0310	200	-16.3	-210	-4.2	-1.5
Тетрахлорметан	1.4631	0.0185	195	-17.6	-223	-4.5	-0.17
Пентахлорэтан	1.5042	0.021	162	-15.8	-194	-4.5	-
<i>n</i> -Хлортолуол	1.5199	-	190	-14.1	-171	-3.6	-
<i>o</i> -Дихлорбензол	1.5518	-	230	-15.6	-164	-3.1	-53
α -Бромнафталин	1.6582	0.11	150	+13.2	+142	+3.6	-
Бутират целлюлозы							
Диоксан	1.4224	0.057	295	7	90	1.8	0.2
Трихлорметан	1.4464	-	140	< 0.1	< 1	< 0.03	-
Тетрахлорэтан	1.4942	-0.007	130	-3.8	-47.3	-1.6	-
Ацетат целлюлозы							
Диоксан	1.4224	-	500	3	39	0.78	0.04
Трихлорметан	1.4464	0.035	360	-0.67	8.4	-0.21	-0.9
Тетрахлорэтан	1.4942	-0.02	300	-4.6	-57	-1.6	-2.3
Анилин	1.5850	-0.09	480	22.5	260	5.3	-

диффузометра [9]. Значения dn/dc для изученных полимеров в различных растворителях представлены в табл. 2. Те же данные приведены на рис. 3 в виде зависимости dn/dc от показателя преломления растворителя n_s . Экспериментальные точки группируются около одной прямой, что позволяет определить показатель преломления всех трех полимеров $n_k = 1.480 \pm 0.005$.

Используя построения, проиллюстрированные рис. 1 и 2, мы определили величины оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ для АМЦ, БЦ и АЦ в различных растворителях, которые представлены в табл. 2. Видно, что значения $\Delta n/\Delta t$ для изученных полимеров резко и немонотонно зависят от величины показателя преломления растворителя n_s , причем эти зависимости сопровождаются переменой знака ДЛП исследованных ЭЦ. Этот факт является яркой иллюстрацией роли эффектов формы в явлении ДЛП.

Как отмечалось выше, подобная зависимость $\Delta n/\Delta t$ от n_s может быть вызвана проявлениями эффектов как микро-, так и макроформы. Следует иметь в виду, что изученные полимеры относятся к классу полужестких цепных молекул, а характерная длина сегмента Куна для различных ЭЦ, как правило, лежит в пределах $A = (200 - 300) \times 10^{-8}$ см. Учитывая это обстоятельство, а также значения характеристических вязкостей $[\eta]$ изученных полимеров (используя которые можно оценить молекулярную массу макромолекул) несложно по известным соотношениям [9] оценить вклады, вносимые в ДЛП эффектами микро- и макроформы. Оказывается, что для всех исследованных нами ЭЦ величина эффекта макроформы составляет 2 - 3% от величины эффекта микроформы, а потому в дальнейшем обсуждении ее можно не учитывать.

Принимая во внимание то обстоятельство, что значения характеристических вязкостей большинства изученных ЭЦ $[\eta] \geq 200 \text{ см}^3/\text{г}$, можно считать, что их макромолекулы находятся в конформации гауссова клубка и величина оптического коэффициента сдвига для них определяется простым соотношением Куна [1, 9]

$$\Delta n/\Delta t = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (3)$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – оптическая анизотропия сегмента Куна.

Вычисленные таким образом величины $\alpha_1 - \alpha_2$ для АМЦ, БЦ и АЦ в различных растворителях представлены в табл. 2. Как и значения оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$, величины $\alpha_1 - \alpha_2$ для исследованных ЭЦ резко и немонотонно зависят от показателя преломления растворителя n_s , что, как отмечалось выше, связано прежде всего с проявлением эффекта микроформы в наблюдаемом ДЛП.

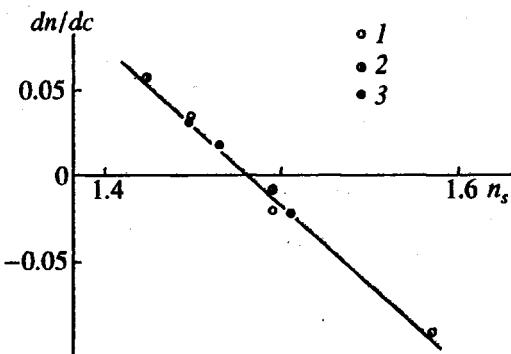


Рис. 3. Зависимость инкремента показателя преломления dn/dc от показателя преломления растворителя n_s для АЦ (1), БЦ (2) и АМЦ (3).

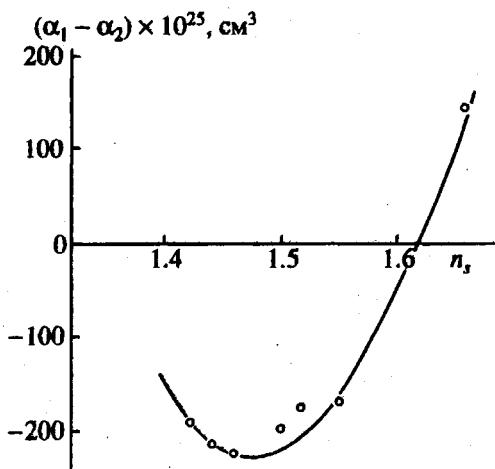


Рис. 4. Зависимость оптической анизотропии сегмента Куна макромолекул АМЦ $\alpha_1 - \alpha_2$ от показателя преломления растворителя n_s . Точки – экспериментальные данные. Кривая – теоретическая зависимость, вычисленная по соотношениям (4) и (5) при $L_2 - L_1 = 0.8$; $S = 50$; $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = -225 \times 10^{-25} \text{ см}^3$.

На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость (точки) величины $\alpha_1 - \alpha_2$ от n_s для АМЦ. Видно, что эта зависимость сопровождается переменой знака наблюдаемого эффекта и имеет характерный параболический вид. Полученные экспериментальные величины $\alpha_1 - \alpha_2$ следует сопоставить с величиной собственной сегментной анизотропии цепи $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ и сегментной анизотропией, вызванной влиянием эффекта микроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ [9]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)_i + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}, \quad (4)$$

где

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} = [(n_k^2 - n_s^2)^2 / (4\pi n_s)^2] \times (M_0 S / \rho N_A) (L_2 - L_1)_s \quad (5)$$

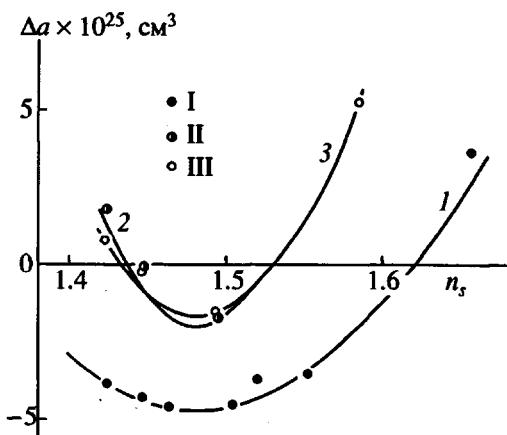


Рис. 5. Зависимость оптической анизотропии мономерного звена макромолекул АМЦ (I), БЦ (II) и АЦ (III) от показателя преломления растворителя n_s . Точки — экспериментальные данные. Кривые — теоретические зависимости, вычисленные по соотношениям (6) при $L_2 - L_1 = 0.8$ (I), 2π (II), 2π (III) и $\Delta a_i \times 10^{25} = -4.7$ (I), -2 (II), -1.65 см³ (III).

Здесь M_0 — молекулярная масса мономерного звена полимера, S — число мономерных звеньев в сегменте Куна, ρ — плотность полимера (для ЭЦ можно принять $\rho \approx 1$ г/см³), N_A — число Авогадро, $(L_2 - L_1)_s$ — функция, учитывающая анизотропию формы сегмента. Экспериментальные точки на рис. 4 наилучшим образом согласуются с теоретической зависимостью (соотношения (4), (5)) при выборе параметров $(\alpha_2 - \alpha_1)_s = -225 \times 10^{-25}$ см³, $S = 50$ (выбрано как среднее значение для большинства ЭЦ) и $(L_2 - L_1)_s = 0.8$. То обстоятельство, что теоретическая кривая достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными, свидетельствует о том, что соотношения (4), (5), по крайней мере качественно, правильно описывают зависимость $\alpha_1 - \alpha_2$ для АМЦ как функцию n_s . Вместе с тем величина $(L_2 - L_1)_s = 0.8$ представляется явно заниженной даже с учетом наличия в боковых цепях АМЦ длинных алифатических заместителей. Это свидетельствует о том, что выражения (4) и (5) вряд ли могут претендовать на строгое количественное описание эффекта микроформы для молекул, структурные единицы которых имеют сложную архитектуру и сильно отличаются по форме от эллипсоидов или цилиндров.

Для БЦ и АЦ величина $\alpha_1 - \alpha_2$ также резко зависит от n_s (табл. 2). Построение, представленное на рис. 4, для этих двух полимеров осложняется тем обстоятельством, что значения характеристических вязкостей $[\eta]$ для них оказываются заметно меньше в полярных растворителях, чем в неполярном диоксане. Так как ЭЦ являются жесткоцепными полимерами, изменение вязкости в их растворах, связанные с объемными эффектами, крайне незначительны. В то же время хорошо

известно [1, 10, 11], что для ЭЦ в полярных растворителях величина равновесной жесткости, а значит и $[\eta]$, оказывается меньше, чем в неполярных, за счет ослабления взаимодействий между боковыми заместителями. Предполагая, что конформации изученных нами ЭЦ близки к конформации гауссова клубка, можно по известному соотношению Флори $[\eta] = \Phi_0(LA)^{3/2}/M$ (Φ_0 — коэффициент Флори, L — контурная длина цепи, A — длина сегмента Куна, M — молекулярная масса полимера) рассчитать по пропорции равновесную жесткость полимеров в полярных растворителях, исходя из их значений $[\eta]$ и считая величины L , Φ_0 и M постоянными. При этом мы предполагаем, что для всех изученных в работе ЭЦ в неполярных растворителях (ДО для АЦ и БЦ и тетрахлорметан для АМЦ) величина $S = 50$.

Учитывая сказанное выше, несложно, исходя из величины $\alpha_1 - \alpha_2$ и S , рассчитать значения оптической анизотропии мономерного звена Δa для ЭЦ в различных растворителях. Эти значения приведены в табл. 2. Те же данные представлены на рис. 5 в виде зависимости Δa от n_s . Как и величины $\alpha_1 - \alpha_2$, значения Δa проявляют резко выраженную параболическую зависимость от n_s . Экспериментальные точки рис. 5 следует сопоставить с теоретической зависимостью для Δa , которая может быть получена из соотношений (4), (5)

$$\Delta a = \Delta a_i + \Delta a_{fs},$$

$$\Delta a_{fs} = ([n_k^2 - n_s^2]^2 / [4\pi n_s]^2) \times (M_0 / \rho N_A) (L_2 - L_1)_s, \quad (6)$$

где Δa_i — собственная оптическая анизотропия мономерного звена полимера, Δa_{fs} — анизотропия мономерного звена, связанная с эффектом микроформы. Отметим, что выражение (6) в явном виде не зависит от величины S (от S зависит функция $L_2 - L_1$, однако в первом приближении этой зависимостью можно пренебречь и считать $L_2 - L_1 = \text{const}$ для каждого ЭЦ).

Для АЦ и БЦ теоретические зависимости наилучшим образом совмещаются с экспериментальными точками рис. 5 при выборе максимально возможной величины функции асимметрии сегмента $L_2 - L_1 = 2\pi$. Тот факт что величина $L_2 - L_1$ для АЦ и БЦ оказывается заметно большей, чем для АМЦ, качественно соответствует большей асимметричности формы (отношение длины к эффективному диаметру) сегментов АЦ и БЦ, чем АМЦ.

Представленные на рис. 5 построения позволяют определить собственные значения оптической анизотропии мономерного звена полимеров, которые для АМЦ, БЦ и АЦ оказались равными $\Delta a_i \times 10^{25} \text{ см}^3 = -4.7; -2; -1.65$ соответственно. Значения Δa для алифатических ЭЦ невелики по

абсолютной величине и отрицательны. Последнее обстоятельство объясняется тем, что алифатические заместители присоединены к основной полимерной цепи под значительным углом $\theta \approx 60^\circ$, а поэтому вносят отрицательный вклад в оптическую анизотропию макромолекул.

На рис. 6 представлены значения Δa в виде зависимости от числа v -атомов углерода в боковом заместителе, присоединенных к сложноэфирной группе. Видно, что Δa монотонно возрастает при увеличении v . Полученные значения Δa можно сопоставить с величиной оптической анизотропии мономерного звена, считая, что последняя определяется главным образом оптической анизотропией метиленовой цепочки, присоединенной к сложноэфирной группе в боковом заместителе. Тогда для Δa ЭЦ с алифатическими боковыми радикалами можно использовать выражение для оптической анизотропии червеобразной цепи в осях первого элемента, учитя, что угол наклона первого элемента боковой цепочки по отношению к основной цепи $\theta \approx 60^\circ$:

$$\Delta a = (1/6) \beta A (1 - e^{-3x}) ((3 \cos^2 \theta - 1)/2) 3 = \\ = -(1/16) n \Delta b (1 - e^{-6v/n}) \quad (7)$$

Здесь β – оптическая анизотропия единицы длины алкильной цепи, x – число персистентных длин, укладывающихся в длине бокового радикала, n – число валентных связей в сегменте Куна для алифатической цепи, Δb – анизотропия, приходящаяся на одну валентную связь в алифатической цепи, v – число валентных связей C–C в боковом радикале, следующих за сложноэфирной группой.

Экспериментальные данные наилучшим образом совмещаются с теоретической зависимостью (7) при выборе $\Delta b = 3.8 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ и $n = 20$. Эти значения хорошо согласуются с величинами Δb и n для полиэтиленовой цепи [1]. Полученный результат количественно свидетельствует о том, что для ЭЦ с алифатическими боковыми радикалами оптическая анизотропия определяется лишь боковыми заместителями макромолекулы, тогда как оптическая анизотропия целлюлозной цепи с присоединенными к ней сложноэфирными группами близка к нулю.

В ряде работ [2, 12, 13] указывалось, что для ЭЦ оптические свойства макромолекул существенно зависят от их степени замещения (или от строения боковых радикалов). Подобное поведение оптических характеристик можно ожидать и для смешанных АМЦ, так как оптическая анизотропия АМЦ с $\gamma_1 = 290$ по миристиновой кислоте существенно больше соответствующей величины для АЦ. Для экспериментальной проверки этого предположения мы исследовали ряд АМЦ различного состава, степени замещения которых γ_1 по миристиновой и γ_2 по уксусной кислоте представлены в табл. 1.

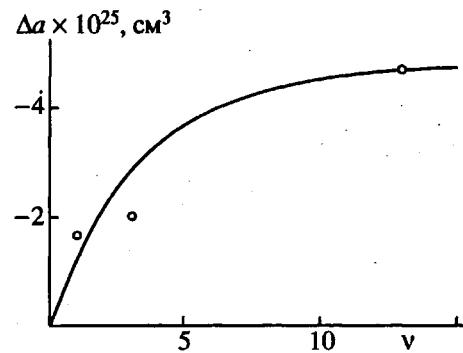


Рис. 6. Зависимость оптической анизотропии мономерного звена Δa ЭЦ от числа v атомов углерода в боковом радикале (присоединенных к сложноэфирной группе). Точки – экспериментальные данные. Кривая – теоретическая зависимость, вычисленная по соотношению (7) при $\Delta b = 3.8 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, $n = 20$.

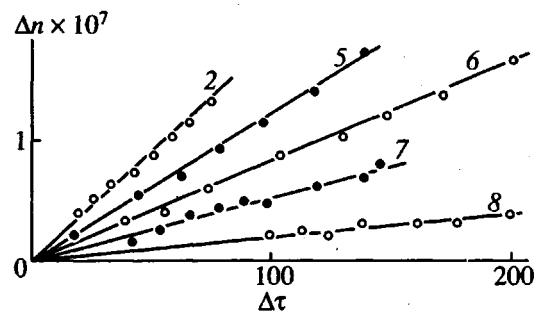


Рис. 7. Зависимость ДЛП Δn от напряжения сдвига $\Delta \tau$ для макромолекул АМЦ различного состава. Номера прямых соответствуют номерам образцов в табл. 2. Концентрация растворов $c \leq 1 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$.

Как уже отмечалось выше, существенное влияние на оптические свойства ЭЦ оказывает эффект микроформы. Чтобы избежать этого влияния, мы проводили сравнительные исследования ДЛП растворов АМЦ в растворителях с показателем преломления n_s , близким к показателю преломления n_k .

На рис. 7 представлены зависимости ДЛП Δn от напряжения сдвига $\Delta \tau$ для некоторых АМЦ. Видно, что наклоны экспериментальных прямых существенно уменьшаются с ростом γ_2 и уменьшением γ_1 АМЦ. Величины оптического коэффициента сдвига $\Delta n / \Delta \tau$, определенные по наклонам прямых (рис. 7), не обнаруживают концентрационной зависимости в использованной области концентраций c , и потому в табл. 1 представлены средние (по концентрациям) значения $\Delta n / \Delta \tau$ для АМЦ.

Как следует из данных табл. 1, отрицательная величина оптического коэффициента сдвига $\Delta n / \Delta \tau$ АМЦ резко и монотонно возрастает с увеличением доли γ_1 миристиновых заместителей в

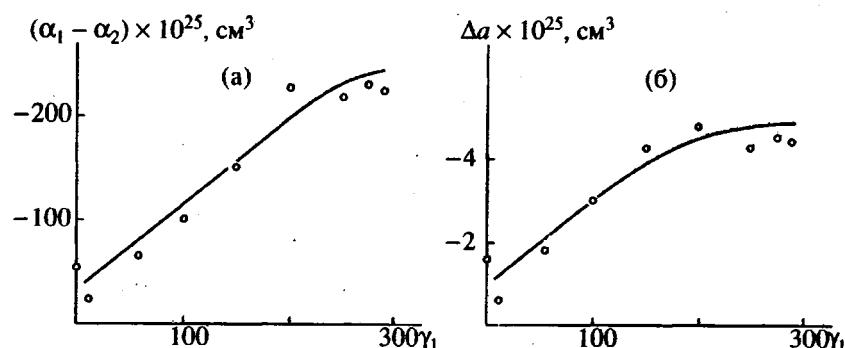


Рис. 8. Зависимость оптической анизотропии сегмента Куна $\alpha_1 - \alpha_2$ (а) и оптической анизотропии мономерного звена Δa (б) для АМЦ от степени замещения γ_1 по миристиновому радикалу.

боковых группах макромолекул. Так как значение характеристических вязкостей изученных ЭЦ [η], представленные в табл. 1, достаточно велики, можно считать, что молекулы изученных АМЦ находятся в конформации гауссова клубка, а потому ДЛП в их растворах описывается соотношением Куна (3). Используя выражение (3), по экспериментальным значениям $\Delta n/\Delta t$ можно рассчитать величину оптической анизотропии сегмента Куна ($\alpha_1 - \alpha_2$) АМЦ, которые представлены в табл. 1. Учитывая, что показатели преломления использованных растворителей n , близки к показателю преломления полимеров n_k , полученные величины $\alpha_1 - \alpha_2$ можно считать значениями собственной оптической анизотропии сегмента Куна макромолекул АМЦ.

Как видно из данных табл. 1, значения $\alpha_1 - \alpha_2$ для АМЦ отрицательны и нарастают по абсолютной величине с увеличением доли γ_1 миристиновых заместителей в молекуле, так как они вносят больший отрицательный вклад в явление ДЛП, чем заместители уксусной кислоты. Эти же результаты наглядно иллюстрирует рис. 8а, на котором представлена зависимость $\alpha_1 - \alpha_2$ от γ_1 для АМЦ. К сожалению, нам не удалось подобрать растворитель с показателем степени n_s , близким к n_k , в котором растворялись бы все изученные АМЦ вне зависимости от их состава. АМЦ с большим содержанием заместителей уксусной кислоты удалось растворить лишь в тетрахлорэтане – достаточно полярном растворителе. Как уже отмечалось выше, использование полярного растворителя для ЭЦ может существенно изменить равновесную жесткость полимерной цепи, а следовательно, отразится и на величине оптической анизотропии сегмента Куна $\alpha_1 - \alpha_2$. Учесть изменение равновесной жесткости цепи можно по предложенному выше методу пропорциональности, исходя из значений характеристических вязкостей полимера [η] в полярном и неполярном растворителе (полагая, что в неполярном ДО $S = 50$ для всех АМЦ). Подобные расчеты были сделаны, исходя из величин [η], представленных в табл. 1, что позволило опреде-

лить величины оптической анизотропии мономерного звена АМЦ, которые также приведены в табл. 1. Эти же результаты иллюстрирует рис. 8б. Из рис. 8б и табл. 1 видно, что отрицательная величина оптической анизотропии мономерного звена Δa АМЦ нарастает симбатно с увеличением числа длинных боковых радикалов в макромолекуле.

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ в растворах исследованных ЭЦ, иллюстрирует рис. 9, на котором приведена зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для раствора одного из АМЦ в тетрахлорметане. Аналогичные зависимости наблюдались и для других изученных ЭЦ во всех использованных растворителях. По полученным экспериментальным зависимостям можно определить величину удельной константы Керра K ЭЦ при концентрации c раствора по соотношению

$$K_c = (\Delta n_{12} - \Delta n_1) / c E^2, \quad (8)$$

исходя из разности ЭДЛ Δn_{12} раствора и Δn_1 растворителя.

В области использованных концентраций с величиной K_c для исследованных ЭЦ не проявляется концентрационной зависимости, поэтому характеристическое значение константы Керра K

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c \quad (9)$$

было получено усреднением K_c при различных c . Значения константы Керра K для некоторых из исследованных ЭЦ представлены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 и 2 видно, что значения K для изученных ЭЦ с алифатическими боковыми заместителями невелики по абсолютной величине. Значительно большие величины K , полученные при использовании полярных растворителей, следует приписать ориентационной корреляции между полярными связями полимерной цепи и дипольными молекулами растворителя, приводящей к образованию эффективного "электрооптического" диполя и, как следствие этого, к существенному возрастанию K [2, 10, 11, 14]. Анализируя данные табл. 1 и 2, нетрудно видеть, что знаки ЭДЛ и ДЛП для всех изученных ЭЦ совпадают.

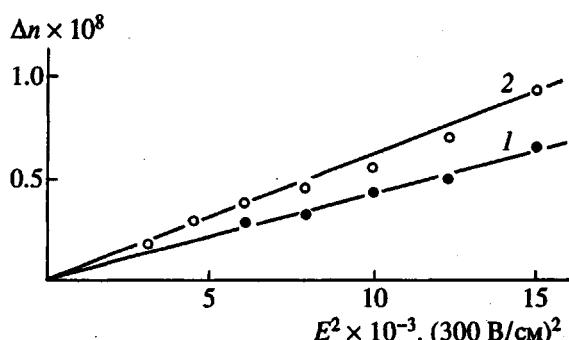


Рис. 9. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для АМЦ ($\gamma_1 = 290$, $\gamma_2 = 10$) в тетрахлорметане (1) при концентрации $c = 1.1 \times 10^{-2}$ г/см³. Прямая 2 – тетрахлорметан.

ют. Это указывает на идентичный характер переориентации их макромолекул в механических и электрических полях, происходящей по механизму крупномасштабного движения, вне зависимости от полярных свойств растворителей, что характерно для жесткоцепных полимеров [1, 2].

Используя величины K и $\Delta n/\Delta t$, можно оценить величину продольной составляющей диполя мономерного звена ЭЦ $\mu_{0\parallel}$ по соотношению

$$\mu_{0\parallel} = ((K/\Delta n/\Delta t)(6kT/N_A B)(M_0/S))^{1/2}, \quad (10)$$

где B – множитель внутреннего поля по Лоренцу или Онзагеру. Оценка по соотношению (10) для анализа дипольной структуры макромолекул имеет смысл лишь в случае использования неполярных растворителей, для которых множители внутреннего поля по Лоренцу и Онзагеру совпадают [15]. Полученные таким образом значения $\mu_{0\parallel}$ в неполярных растворителях для всех исследованных ЭЦ с алифатическими боковыми заместителями близки между собой и составляют

$\mu_{0\parallel} \approx 0.1 - 0.2$ Д. Этот факт свидетельствует о том, что дипольная структура всех изученных ЭЦ определяется их основной цепью (с присоединенными сложноэфирными группами) и не зависит от длины алифатического заместителя, который не содержит полярных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsvetkov V.N. Rigid-chain Polymers. New York: Consultants Bureau, 1989. P. 490.
2. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
3. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
4. Жарков А.В., Хрипунов А.К., Кленкова Н.И. А.с. 695341 СССР // Б.И. 1979. № 40. С. 193.
5. Arai K., Satoh H. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. P. 387.
6. Kaaguchi T., Nakahara H., Fukuda K. // Thin Solid Films. 1985. V. 133. P. 29.
7. Хрипунов А.К., Козьмина О.П., Штеникова И.Н., Охрименко Г.И. // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43. № 11. С. 2581.
8. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
9. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. С. 719.
10. Цветков Н.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1675.
11. Цветков Н.В., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1675.
12. Цветков Н.В., Марченко Г.Н., Безрукова М.А., Диденко С.А., Денисов В.М., Хрипунов А.К., Лезов А.В., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 303.
13. Цветков Н.В., Куценко Л.И., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 37. № 8. С. 1300.
14. Tsvetkov V.N., Lesov A.V., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N. // Europ. Polym. J. 1990. V. 26. № 10. P. 1103.
15. Цветков Н.В. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4, Физика, Химия. 1990. Вып. 4. № 25. С. 22.

Optical and Electrooptical Properties of Cellulose Esters with Aliphatic Side Groups

N. V. Tsvetkov*, A. K. Khripunov**, E. P. Astapenko**, and S. A. Didenko**

* Institute of Physics, St. Petersburg State University
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198904 Russia

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

Abstract – Cellulose acetate, cellulose butyrate, and cellulose acetate-myristate of various compositions were studied in various solvents using birefringence in flow and equilibrium electrostatic birefringence. The optical anisotropies of macromolecular cellulose esters with aliphatic substituents were determined. These anisotropies were found to depend primarily on the anisotropy of the corresponding aliphatic group, whereas the anisotropy of the cellulose backbone with the attached ester groups is almost zero. The birefringences in flow and in the electrostatic field are found to have the same sign for all of the cellulose esters studied. This indicates that macromolecules experience large-scale reorientation in both the hydrodynamic and electric fields. The axial component of the dipole moment of the monomer unit of the cellulose esters with aliphatic side chains is governed by the dipole structure of their backbone chain with the attached ester groups.