

УДК 541.64:535.3

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ МОЛЕКУЛ ОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗЫ В ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 1995 г. И. Н. Штеникова, Г. Ф. Колбина

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

Поступила в редакцию 26.08.94 г.

Измерено двойное лучепреломление в потоке ряда фракций оксипропилцеллюзы в воде, этаноле и тетрахлорэтане. Большая положительная величина оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$ в воде и этаноле значительно превышает величину $[n]/[\eta]$ в тетрахлорэтане. В соответствии с теорией, этот эффект частично обусловлен наличием в растворах оксипропилцеллюзы в воде и этаноле оптического эффекта формы. Анализ эффекта и сопоставление его величины с теоретическим значением позволяет установить, что наблюдается эффект микроформы. Сопоставление величин $[n]/[\eta]$ в воде и этаноле свидетельствует о возможном влиянии воды как растворителя на конформацию мономерного звена молекул оксипропилцеллюзы, увеличивающем ее оптическую анизотропию.

Влияние природы растворителя на гидродинамические характеристики молекул оксипропилцеллюзы (ОПЦ) исследовано на примере растворов ОПЦ в воде, этаноле и в ДМАА. Было установлено, что такие параметры молекулы, как ММ, размеры (характеристическая вязкость), равновесная жесткость молекулы, практически совпадают как в водных, так и в органических растворителях [1]. Исследовали также [2] ДЛП фракций ОПЦ в органических растворителях: тетрахлорэтане (ТХЭ) и ДМАА. Показано, что в широкой области ММ в растворах ОПЦ в этих растворителях ДЛП достаточно велико и отражает высокую степень внутримолекулярной ориентационной упорядоченности молекул ОПЦ.

В настоящей работе для выяснения влияния природы водных и органических растворителей на оптическую анизотропию молекул ОПЦ использован метод ДЛП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для пяти фракций ОПЦ, растворы которых в ТХЭ и ДМАА исследовали ранее [2], измерили ДЛП Δn в воде. Аналогичные измерения выполнены также для четырех фракций в этаноле. Использовали тот же (что и в предыдущей работе [2]) динамооптиметр с внутренним ротором; зазор между ротором и статором 0.0315 см; высота прибора по ходу луча 4 см [2]. Результаты измерений зависимости $\Delta n = f(g)$, выполненных на установке с визуальной фиксацией Δn в области градиентов скорости $g \leq 2000 \text{ c}^{-1}$, приведены на рис. 1. Экстраполяцией на нулевой градиент скоп-

рости ($g \rightarrow 0$) и нулевую концентрацию раствора ($c \rightarrow 0$) получили динамооптические по-

$$\text{стационарные } [n] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{g c \eta_s} \quad (\eta_s - \text{вязкость раствори-})$$

(рителя), характеризующие для каждой фракции ОПЦ величину ДЛП. Отношение $[n]$ к характеристической вязкости $[\eta]$ этой фракции дает оптический коэффициент сдвига $[n]/[\eta]$, определяемый оптическими и гидродинамическими параметрами молекулы. В табл. 1 приведены измеренные величины $[n]/[\eta]$, а также ранее определенные значения ММ [1, 2] и оптические коэффициенты сдвига в ТХЭ [2]. Для измерений $[n]$ и $[\eta]$ в качестве растворителей использовали бидистиллированную воду и абсолютизированный этиловый спирт. Было показано [1], что величины $[\eta]$, определенные в бидистиллированной воде и в однократно дистиллированной воде, совпадают. Пропроверено также совпадение величин $[n]$. В связи с этим в экспериментах растворителем служила однократно дистиллированная вода. Характеристики растворителей даны в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Явление ДЛП (эффект Максвелла) определяется гидродинамическими (ее ММ, характеристической вязкостью, коэффициентом вращательной диффузии) и оптическими параметрами макромолекулы – разностью поляризуемостей молекулы, существенно зависящей от тонкой химической структуры молекулы (от строения мономерных звеньев, их оптической анизотропии и

степени ориентационной упорядоченности мономерных звеньев в макромолекулярном клубке) [3].

Особенности растворителя – например его способность стабилизировать спиральную конформацию молекулы или, напротив, разрушать ее [4], способность макромолекулы ориентировать молекулы растворителя вдоль своей оси [5] исследовали для ряда полимеров. При этом была установлена высокая чувствительность эффекта Максвелла к специальному влиянию природы растворителя на величину наблюдаемого ДЛП и оптическую анизотропию молекулы в целом.

Для эфиров целлюлозы на примере карбоксиметилцеллюлозы [6, 7] и сульфоэфира целлюлозы [8] была показана зависимость конформационных характеристик молекул и оптической анизотропии от ионной силы растворителя при использовании водно-щелочных, водно-солевых и смешанных растворителей (кароксен с разным содержанием воды).

Результаты измерения ДЛП растворов ОПЦ в воде и этаноле приведены на рис. 1. Зависимости $\Delta n = f(g, c)$ показывают, что функции $\Delta n(g)$ линейны в широком диапазоне значений g . Это означает, что растворы ОПЦ в воде и этаноле мономолекулярны. Кроме того, такой характер зависимостей характерен для жесткоцепных недеформируемых молекул, каковыми являются молекулы эфиров целлюлозы. Знак ДЛП молекул ОПЦ в этих растворителях положителен, что наблюда-

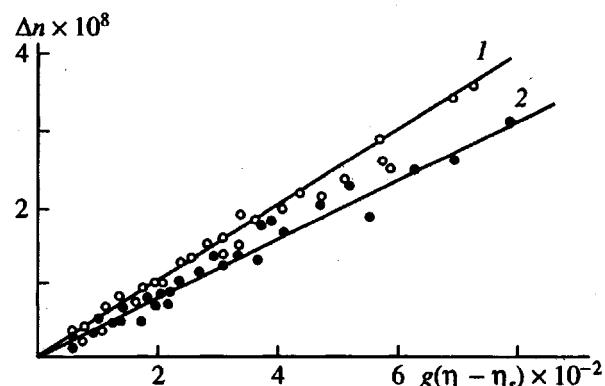


Рис. 1. Зависимость величины ДЛП Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_s)$ для растворов фракций ОПЦ в воде (1) и этаноле (2).

ется для тех молекул, у которых поляризуемость вдоль основной цепи молекулы α_1 больше, чем в перпендикулярном направлении α_2 . Величина оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$ в разных растворителях неодинакова: она максимальна в воде и минимальна в ТХЭ.

Экспериментальные и теоретические исследования показали [9], что динамооптическая постоянная $[n]$ определяется тремя составляющими. Величина $[n]_s$ – это часть ДЛП, обусловленная собственной оптической анизотропией молекул $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$; экспериментально она может быть определена в растворителе, в котором показатели

Таблица 1. Оптические характеристики фракций оксипропилцеллюлозы в воде и этаноле

Фракция, №	$M_{SD} \times 10^{-5}$	$[n] / [\eta] \times 10^{10}$	$[n]_f + [n]_{fs} / [\eta] \times 10^{10}$	$M_{SD} \times 10^{-5}$	$[n] / [\eta] \times 10^{10}$	$[n]_f + [n]_{fs} / [\eta] \times 10^{10}$	$[n] / [\eta] \times 10^{10}$	M_0
	вода			этанол			ТХЭ	
1	4.15	54.0	13	–	–	–	41.7	380
2	2.96	54.0	12.3	–	–	–	41.7	330
3	0.79	50.0	15	0.79	40.0	5.0	35.0	304
4	–	–	–	0.53	38.0	5.4	32.6	370
5	–	–	–	0.45	44.0	6.0	38.0	372
6	0.36	42.0	13	0.36	35.0	5.0	29.0	372
7	0.24	42.5	17.5	–	–	–	21.0	381

Таблица 2. Оптические характеристики макромолекул оксипропилцеллюлозы и используемых растворителей

Растворитель	n_s	$\Delta n / \Delta c$	$\left(\frac{[n]}{[\eta]} \right) \times 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	S	$\Delta a \times 10^{25}$
Вода	1.330	0.102 ± 0.004	50 - 54	–	35	12.4
Этанол	1.361	0.098 ± 0.007	44 - 40	–	36	–
Диметилацетамид	1.437	0.0423 ± 0.003	35.7	450	46.6 - 40.8	9.9
Тетрахлорэтан	1.429	0.019 ± 0.002	41.7	505	45	11.3

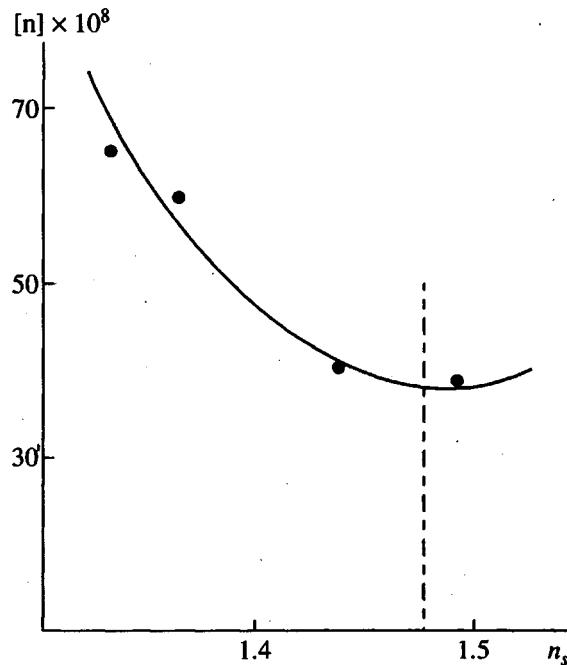


Рис. 2. Зависимость динамооптической постоянной $[n]$ фракции 3 ОПЦ от показателя преломления растворителя.

преломления полимера n_k и растворителя n_s совпадают. Величина $[n]_f$ – вторая часть ДЛП, называемая эффектом макроформы, зависит от ММ, разности показателей преломления полимера и растворителя и асимметрии формы молекулы в целом. Третий компонент ДЛП – $[n]_{fs}$ – эффект микроформы, также зависящий от разности $n_k - n_s$, но его отличает от $[n]_f$ зависимость от асимметрии формы макромолекулярного сегмента $(L_2 - L_1)_s$ и степени равновесной жесткости молекулы S , характеризуемой числом мономерных звеньев в сегменте.

Теоретически работами Цветкова [9] было установлено и экспериментально подтверждено [10], что эти три компонента наблюдаемого ДЛП могут быть выражены следующим образом:

$$[n] = [n]_e + [n]_f + [n]_{fs}, \quad (1)$$

$$\frac{[n]_e}{[\eta]} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45n_s kT} (\alpha_1 - \alpha_2)_e, \quad (2)$$

$$\frac{[n]_f}{[\eta]} = \frac{0.058(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2}{\pi\rho^2 R T n_s^3} \Phi \frac{M}{[\eta]}, \quad (3)$$

$$\frac{[n]_{fs}}{[\eta]} = \frac{(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2}{180\pi R T n_s \rho} M_0 S (L_2 - L_1)_s. \quad (4)$$

Кроме упомянутых выше величин, в этих формулах использованы следующие обозначения: ρ – плотность полимера, Φ – константа Флори, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолют-

ная температура, M_0 – ММ мономерного звена, $(L_2 - L_1)_s$ – фактор формы, функция, зависящая от осевого отношения ρ сегмента и характеризующая асимметрию формы сегмента [9], k – константа Больцмана.

В соответствии с формулами (2) – (4) минимальное значение ДЛП для растворов в ТХЭ обусловлено тем, что разность показателей преломления полимера n_k и растворителя n_s практически равна нулю (табл. 2). Величина ДЛП, измеряемая для растворов в ТХЭ, определяется, таким образом, собственной оптической анизотропией молекул ОПЦ. Большая величина оптического коэффициента сдвига в воде и этаноле обусловлена дополнительным вкладом, вносимым в ДЛП эффектами макро- и микроформы. Поскольку инкременты показателя преломления системы полимер–растворитель [1] равны $\Delta n/\Delta c = 0.102 \pm 0.004$ в воде и 0.098 ± 0.007 в этаноле, экспериментально определенная и представленная в табл. 1 разность величин $\left(\frac{[n]}{[\eta]} \right)_{\text{эксп}}$ и величины собственной анизотропии $\left(\frac{[n]}{[\eta]} \right)_e$

$$\left(\frac{[n]}{[\eta]} \right)_{\text{эксп}} - \left(\frac{[n]}{[\eta]} \right)_e = \frac{[n]_f}{[\eta]} + \frac{[n]_{fs}}{[\eta]}$$

составляют суммарный эффект формы молекул ОПЦ в воде и этаноле.

Вопрос о роли эффекта формы, его величине и природе является одним из фундаментальных в теории эффекта Максвелла [9]. Экспериментально была доказана существенно различная природа этого эффекта для гибкоцепных и жесткоцепных полимерных молекул. Так, было установлено, что величина $[n]_f$ определяется асимметрией молекулы и ее размером (ММ) [3], а величина $[n]_{fs}$ – асимметрией и ММ сегмента молекулы: $(L_2 - L_1)_s$ и $M_s = M_0 S$. Для целого ряда систем полимер–растворитель, в том числе и для эфиров целлюлозы, зависимости (3) – (4) получили хорошее экспериментальное подтверждение [10]. Общие закономерности выполняются и в данном эксперименте: суммарная величина оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$ возрастает с увеличением $n_k^2 - n_s^2$; кроме того, соблюдается параболическая зависимость динамооптической постоянной $[n]$ от показателя преломления растворителя, которая следует из формул (3) – (4). На рис. 2 представлено изменение суммарного ДЛП $[n]$ молекул ОПЦ от n_s : экспериментальная кривая имеет параболическую форму, минимум этой параболы соответствует величине $n_s \approx 1.47$, т.е. минимальной величине инкремента показателя преломления $\Delta n/\Delta c$.

системы полимер–растворитель в ТХЭ (табл. 2). Следовательно, ДЛП, наблюдаемое в ТХЭ, определяется собственным ДЛП молекул ОПЦ.

Количественное сопоставление экспериментальных данных с формулами (3) – (4) приводит к следующим результатам.

Оценка эффекта макроформы по формуле (3) показывает, что величина $[n]_f/[\eta]$ и в воде, и в этаноле составляет от 3 до 7% измеряемого ДЛП. Это соответствует и теоретическим представлениям [9], и экспериментальным данным [10], согласно которым для молекул повышенной равновесной жесткости и тем более небольших ММ основную роль в возникающем ДЛП играет эффект микроформы (4). Следовательно, разность между $([n]/[\eta])_{\text{эксп}}$ и $[n]_e/[\eta]$ для молекул ОПЦ определяется вкладом эффекта микроформы. В табл. 1 приведены экспериментальные величины $\frac{[n]_{fs} + [n]_f}{[\eta]}$, определенные в соответст-

вии с формулой (1) для растворов в воде и этаноле. Из табл. 1 следует, что в пределах разброса экспериментальных данных и в том, и в другом растворителе суммарный эффект формы не зависит от ММ, что также соответствует природе эффекта микроформы. Однако величина наблюдаемого эффекта в воде, несмотря на близость величин инкрементов показателя преломления системы полимер–растворитель, в среднем в 2.5 раза выше, чем в этаноле.

Количественная оценка величины $[n]_{fs}/[\eta]$ может быть выполнена по формуле (4). В этой формуле экспериментально известны все величины, кроме фактора $(L_2 - L_1)_s$, характеризующего асимметрию формы сегмента молекулы.

Рассчитанный по формуле (4) эффект микроформы при использовании экспериментальных величин $n_k = 1.476$, $M_0 = 360$, $S = 35$ в воде [1] и $S = 36$ в этаноле [1], $\rho = 1.227$ и предельном значении $(L_2 - L_1)_s = 2\pi$ [9] составляет соответственно 45.0×10^{-10} см $c^2 g^{-1}$ в воде и 31.0×10^{-10} см $c^2 g^{-1}$ в этаноле. Таким образом, количественного соответствия этих величин экспериментальным данным нет: рассчитанные по формуле (4) величины $[n]_{fs}/[\eta]$ в 3 – 5 раз превышают экспериментальные значения. Это несоответствие может быть обусловлено в первую очередь неопределенностью единственного экспериментально неизвестного параметра, т.е. $(L_2 - L_1)_s$. Но даже если полагать, что асимметрия формы сегмента молекул ОПЦ в воде и этаноле значительно ниже предельной (предельному значению фактора формы $(L_2 - L_1)_s = 2\pi$ соответствует асимметрия формы сегмента $p = 5$) и считать, что $(L_2 - L_1)_s = 2$ (это соответствует асимметрии формы сегмента $p = 2$), то и тогда рассчитанные величины $[n]_{fs}/[\eta]$ пре- восходят экспериментально наблюдаемые. Пото-

му можно говорить только о качественном соответствии измеренного в воде и этаноле эффекта микроформы теоретической формуле (4). Однако то, что из формулы (4) следует не предельное значение параметра асимметрии сегмента, а меньшая величина $(L_2 - L_1)_s$, можно объяснить особенностями строения мономерного звена молекулы ОПЦ: оно содержит длинные боковые группы и при мольной степени замещения больше 3 степень асимметрии статистического сегмента молекулы ОПЦ может быть ниже, чем, например, для молекул эфиров целлюлозы с короткими замещающими группами [10]. Это предположение подтверждается также большими значениями гидродинамического поперечника молекулы $d \approx 10 - 12 \text{ \AA}$, определенного из гидродинамических данных [1, 2].

Однако, по нашему мнению, основное значение полученных результатов состоит в другом. Дело в том, что при использовании формул (3) и (4) и анализе экспериментальных данных следует учитывать грубость используемой макроскопической модели при теоретическом расчете именно эффекта микроформы. Это связано с понятием асимметрии формы уже не молекулы в целом, а ее части – сегмента, а также с предположением о непрерывности окружающей среды, т.е. растворителя относительно и молекулы, и ее сегмента. И то, что можно считать приемлемым для макромолекулы, т.е. непрерывность растворителя и однородность окружающего ее электрического поля, то может не оправдываться применительно к сегменту. Учитывая это, не следует ожидать полного количественного соответствия теоретически рассчитанного эффекта микроформы и его экспериментального значения. Можно с уверенностью говорить только о качественном соответствии наблюдаемой величины $[n]_{fs}/[\eta]$ теоретической формуле (4). Качественное же согласие с теоретическими представлениями действительно наблюдается.

Следует остановиться еще на одном моменте. Теоретически рассчитанная по формуле (4) величина $[n]_{fs}/[\eta]$ для растворов в воде превышает $[n]_{fs}/[\eta]$ в этаноле только в 1.5 раза, а экспериментальные величины различаются в 2.5 раза. Этот факт подтверждает следующее экспериментальное наблюдение: суммарная оптическая анизотропия молекул ОПЦ в воде значительно выше, чем в этаноле, несмотря на близость величин $\Delta n/\Delta c$. Это различие больше, чем ожидаемое из различия показателей преломления воды и этанола. Следует отметить, что при расчете величин $[n]_e$ в воде и этаноле по формуле (1) предполагается, что в различных растворителях сохраняется неизменной собственная анизотропия молекул ОПЦ, т.е. величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_e$. Однако, как показывает опыт [9, 10], в некоторых случаях природа растворителя может оказывать некоторое влияние

на собственную анизотропию молекулы ($\alpha_1 - \alpha_2$)_e, и это влияние не связано непосредственно с различием в значениях n_k и n_s . Можно предположить, что и в данном случае наблюдаемое экспериментально возрастание величины $[n]_{fs}/[\eta]$ в воде связано не только с ростом фактора $n_k^2 - n_s^2$, но и с возможным изменением $[n]_e$ для растворов в воде. Если бы величина $[n]_e$ оставалась неизменной в воде и этаноле, то значение $[n]_{fs}/[\eta]$ в воде превысило бы значение $[n]_{fs}/[\eta]$ в этаноле в ~1.5 - 1.6 раза и составило бы 8×10^{-10} см² г⁻¹. Следовательно, наблюдаемый для растворов в воде рост ДЛП микроформы на величину, равную $\sim 6 \times 10^{-10}$ см² г⁻¹, отражает возможное увеличение собственной оптической анизотропии сегмента (в соответствии с формулой (2)), т.е. величины ($\alpha_1 - \alpha_2$)_e на $\Delta(\alpha_1 - \alpha_2)_e \approx 85 \times 10^{-25}$ см³. Это последнее заключение сделано в предположении, что собственная оптическая анизотропия молекул ОПЦ в этаноле и ТХЭ одинакова.

Поскольку число мономерных звеньев в сегменте молекул ОПЦ в воде известно [1], $S = 35$, можно рассчитать, что оптическая анизотропия мономерного звена молекул ОПЦ при переходе от органических растворителей (ТХЭ, этанол) к воде увеличивается на $\Delta(\Delta\alpha) = \Delta(\alpha_1 - \alpha_2)_e/S$ величину, равную 2.4×10^{-25} см³, т.е. на ~20% (табл. 2). Это небольшое изменение сравнительно малой оптической анизотропии мономерного звена молекул ОПЦ. Однако такой эффект надежно фиксируется экспериментально, во-первых, благодаря высокой чувствительности оптического эффекта Максвелла и, во-вторых, из-за большой величины оптического коэффициента сдвига молекул ОПЦ. Это наблюдение отражает характерное свойство макромолекул со значительной равновесной жесткостью: незначительное изменение оптических (электрооптических) свойств мономерного звена вследствие высокой степени внутримолекулярного порядка "накапливается" по всей макромолекуле [9].

Изменение собственной оптической анизотропии молекулы под влиянием растворителя отражает, по-видимому, специфическое влияние растворителя на конфигурацию мономерного звена. Это может быть вызвано разными причинами – например взаимодействием гидроксилов боковых групп молекул ОПЦ с молекулами воды с образованием внутримолекулярных водородных связей. Однако это только одна из возможных гипотез для объяснения наблюдаемого различия величин ДЛП в растворах ОПЦ в воде и этаноле. Гидродинамические параметры молекул, исследованные в работе [1], определяются размерами и конформацией макромолекулы в целом и, возможно, не отражают такое незначительное изменение конфигурации мономерного звена.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В.Н. Цветкову за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Штенникова И.Н., Лавренко П.Н., Корнеева Е.В., Колбина Г.Ф., Стрелина И.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1368.
- Shtennikova I.N., Kolbina G.F., Shibaev V.P., Ekaeva I.V.* // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 7. P. 787.
- Штенникова И.Н. Современные физические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982. С. 5.
- Цветков В.Н., Штенникова И.Н., Рюмцев Е.И., Пирогова Г.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 7. С. 1575, 1583.
- Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 8. № 8. С. 1359.
- Штенникова И.Н., Филиппова Т.В., Даутценберг Х. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1459.
- Филипп Б., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Филиппова Т.В., Микрюкова О.И., Петров В.Р., Даутценберг Х., Штенникова И.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 32.
- Цветков В.Н., Захарова Э.Н., Крунчак М.М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 685.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 180.
- Штенникова И.Н. // Методы исследования целлюлозы. Рига: Зинатне, 1981. С. 149.

Flow Birefringence of Hydroxypropyl Cellulose Molecules in Aqueous and Organic Solvents

I. N. Shtennikova and G. F. Kolbina

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

Abstract – The flow birefringence of several fractions of hydroxypropyl cellulose (HPC) in water, ethanol, and tetrachloroethane was measured. The optical shear coefficients $[n]/[\eta]$ of HPC in water and ethanol are large and significantly exceed the value in tetrachloroethane. According to the theory, this effect is partly caused by the optical form effect taking place in the two former HPC solutions. The comparison of experiment and theory shows that the phenomenon observed represents the microform effect. The data for the $[n]/[\eta]$ values in water and ethanol suggest that water as a solvent may affect the configuration of the monomeric unit of HPC so as to increase its optical anisotropy.