

УДК 539.19:535.557:541.64

**ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ
И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИХЛОРЕКСИЛИЗОЦИАНАТА
В РАСТВОРЕ***Е. И. Рюмцев, Н. В. Погодина, Ю. П. Гетманчук*

Изучен эффект Керра в растворах фракций полихлоргексильоцианата в тетрахлорметане. С использованием экспериментальных зависимостей коэффициентов вращательного трения D_r и постоянных Керра K от молекулярного веса определены основные структурные параметры молекулярных цепей исследованного полимера: число мономерных звеньев в сегменте $S=270$, проекция длины мономерного звена на ось молекулы $\lambda=2,3$ Å, значение и направление (относительно молекулярной цепи) дипольного момента монозвена. Полученные данные соответствуют плоской *цис*-конфигурации цепи, принятой ранее для других полиалкилизотиоцианатов.

Замечательным свойством полиалкилизотиоцианатов (ПАИЦ) является исключительно большая жесткость их молекул, проявляющаяся в гидродинамических, оптических и электрических свойствах их растворов [1—9], обусловленная сопряжением в молекулярных цепях ПАИЦ. Действительно, в отличие от обычных полиамидов, где амидные связи разделены по цепи метиленовыми группами, молекулы ПАИЦ состоят только из амидных групп, непосредственно связанных одна с другой (найлон-1). Поэтому здесь делокализация электронов в амидной группе распространяется на каждую пару соседних амидных групп, создавая квазисопряженность всех связей основной цепи и приводя к уникально высокой равновесной жесткости последней [2]. Такая точка зрения подтверждается тем, что разделение амидных групп по цепи сополимеризацией с хлоралем [9] или замена бокового алифатического радикала на ароматический [4, 6] разрушает сопряжение в цепи [10] и приводит к гибкости для обычных полимеров [4, 11].

С другой стороны, тот факт, что строение бокового заместителя при атоме азота может столь сильно влиять на гибкость и конформацию основной цепи молекулы, побуждает изучать это влияние, исследуя конформационные свойства молекул производных изоцианатов, отличающихся размером и структурой боковых групп. С этой целью в данной работе изучаются электрооптические свойства растворов полихлоргексильоцианата (ПХГИЦ) — полимера, содержащего на конце боковой гексильной группы полярную связь C—Cl. Гидродинамические свойства растворов ПХГИЦ были исследованы в другой работе [12].

Исследовали фракции ПХГИЦ, методика получения которых описана в [12]. Характеристические вязкости фракций в тетрахлорметане и молекулярные веса, определенные методом седиментации и диффузии в работе [12], приведены в таблице. Измерение двойного лучепреломления (эффект Керра) в растворах фракций проводили визуальным методом, описанным ранее [13]. Был использован компенсатор типа Брейса [14] с полутеневым отсчетом и с разностью хода 0,025 длины волны. Использовали стеклянную ячейку с плоскими титановыми электродами, зазор между которыми составлял 0,25 мм, длина электродов по направлению светового пучка — 30 мм. Применяли как постоянные электрические поля, так и синусоидальные в диапазоне частот

от 20 до 10^6 *цикл/сек*, разность потенциалов до 500 *в*. Растворителем во всех случаях служил тетрахлорметан — неполярный растворитель, в котором отсутствуют явления ассоциации молекул полиалкилизеоцианатов [4]. Концентрация исследуемых растворов полимеров $(0,1-2) \cdot 10^{-3}$ *г/см³*. Все измерения проводили при температуре 21°.

В растворах ПХГИЦ в электрическом поле было обнаружено большое, положительное по знаку двойное лучепреломление. Значение двойного лучепреломления Δn (избыточного над двойным лучепреломлением растворителя) в области не слишком больших напряженностей поля E пропорционально E^2 (рис. 1).

По наклону прямой рис. 1 можно вычислить постоянную Керра $\Delta n/cE^2$, соответствующую концентрации раствора c . Значения $\Delta n/cE^2$ в за-

Гидродинамические и электрооптические характеристики молекул полихлоргексилзеоцианата в тетрахлорметане при 21°

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, <i>г/см³</i>	$K \cdot 10^7$, <i>см³/г(сгсе)²</i>	$\tau_{0,s} \cdot 10^5$, <i>сек⁻¹</i>	E	$\gamma \cdot 10^4$
1	30,6	10,1	6,0	20,0	0,34	1,06
2	27,4	7,5	6,4	15,1	0,27	1,07
3	21,0	—	5,7	6,5	—	1,04
4	16,2	4,6	5,5	6,0	0,25	1,27
5	14,8	4,1	5,5	5,5	0,22	1,35
6	12,5	3,5	5,0	3,7	0,23	1,38
7	8,7	2,0	3,5	2,0	0,17	1,55
8	7,9	2,0	3,2	1,5	0,21	1,54
9	5,5	—	2,8	—	—	—
10	5,0	1,07	3,5	0,63	0,17	1,75
11	3,7	0,72	2,0	0,29	0,18	1,76
12	3,1	—	1,8	—	—	—
13	2,7	—	1,26	—	—	—
14	2,3	0,42	1,0	0,14	0,16	2,07
15	1,4	0,19	0,4	0,19	0,11	2,2
16	1,2	—	0,3	—	—	—

висимости от c для всех исследованных фракций представлены на рис. 2. Как видно из приведенных графиков, в исследованной области концентраций значение $\Delta n/cE^2$ практически не зависит от концентрации, что позволяет надежно определить постоянную Керра, экстраполированную на область $c \rightarrow 0$, $K = \lim_{\substack{E \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \Delta n/cE^2$. Полученные таким образом значения K для

всех фракций представлены в таблице: они возрастают с молекулярным весом и на пять порядков превосходят значения K , получаемые обычно для низкомолекулярных жидкостей и растворов гибкоцепных полимеров [15, 16].

В синусоидальном электрическом поле в области радиочастот ($\nu \approx 10^2-10^6$ *гц*) в растворах ПХГИЦ наблюдается дисперсия эффекта Керра, при которой с ростом ν двойное лучепреломление падает практически до нуля. Это иллюстрирует рис. 3, где для некоторых фракций представлена зависимость избыточного относительного двойного лучепреломления $\Delta n_\nu/\Delta n_{\nu=0}$ от ν . Для каждой фракции положение дисперсионной кривой практически не зависит от концентрации раствора, однако область дисперсии резко смещается в сторону больших ν с уменьшением молекулярного веса.

Резкая зависимость двойного лучепреломления от ν указывает на дипольно-ориентационный механизм дисперсионных явлений, а падение Δn до нуля в области радиочастот означает, что мелкомасштабное (внутримолекулярное) движение полярных групп и небольших участков цепи (деформационный механизм поляризации) не может играть сколько-нибудь заметной роли в наблюдаемом двойном лучепреломлении.

С другой стороны, сильную зависимость области дисперсии эффекта Керра от молекулярного веса можно понять, допустив, что основную роль в двойном лучепреломлении играет дипольная ориентация молекулы как целого. Это предположение подтверждается количественными соотношениями установленными ниже.

Из рис. 3 видно, что экспериментальные точки, соответствующие растворам различной концентрации для одной и той же фракции, группируются

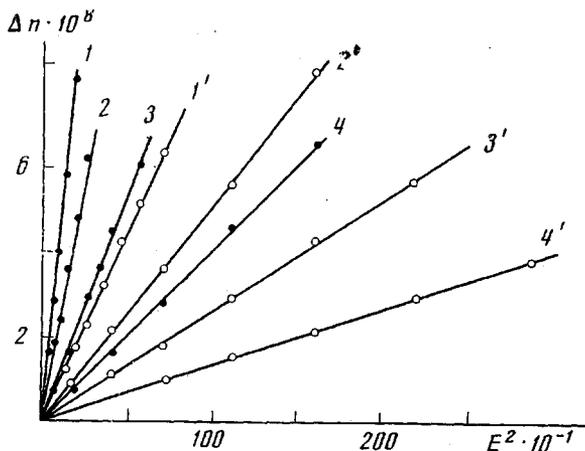


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для фракций ПХГИЦ 11 (1-4) и 14 (1'-4') (номера фракций соответствуют таблице) различной концентрации

$c \cdot 10^2$, г/см³: 1 — 0,208; 2 — 0,1172; 3 — 0,0552; 4 — 0,0210; 1' — 0,0485; 2' — 0,0485; 3' — 0,0263; 4' — 0,0131

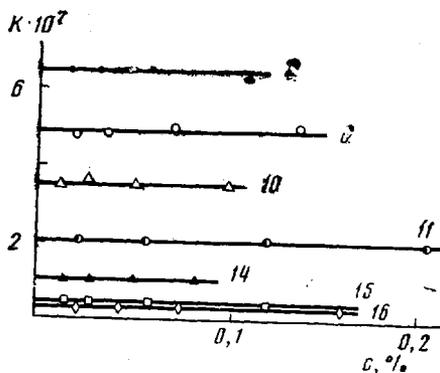


Рис. 2. Зависимость удельной константы Керра $K = \Delta n / cE^2$ от концентрации фракций c . Здесь и на рис. 3 номера кривых соответствуют номерам фракций в таблице

ются около одной дисперсионной кривой. Это значит, что в области используемых концентраций вращение молекул ПХГИЦ в электрическом поле происходит без сколько-нибудь заметного влияния межмолекулярного взаимодействия, и релаксационные процессы протекают на молекулярном уровне.

Полученные дисперсионные кривые позволяют охарактеризовать кинетику эффекта Керра временем дипольной релаксации τ . Последнее вычисляется по известной формуле Дебая [17, 18]

$$\Delta n_v / \Delta n_0 = (1 + 4\pi^2 \nu^2 \tau^2)^{-1} \quad (1)$$

Применение формулы (1) к различным участкам дисперсионных кривых

рис. 3 показывает, что каждой из кривых соответствует некоторый спектр времен релаксаций, что является следствием незначительной полидисперсности фракций.

Характеризуя процесс релаксации эффекта Керра для каждой фракции средним временем релаксации $\bar{\tau}$, по формуле (1) при частоте, для которой $\Delta n_v : \Delta n_0 = 1/2$, можно связать $\bar{\tau}$ с коэффициентом вращательной диффузии молекул D_r соотношением [18, 19]

$$D_r = 1/2 \bar{\tau} \quad (2)$$

Значения $\bar{\tau}$, полученные для всех фракций, приведены в таблице, а зависимость D_r от молекулярного веса представлена на рис. 4 в логариф-

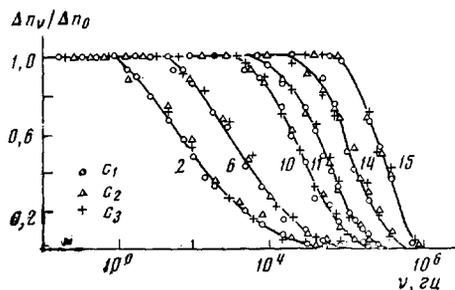


Рис. 3

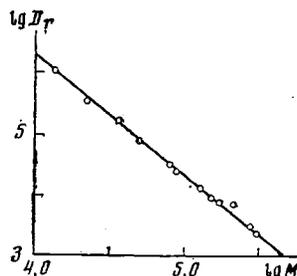


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость относительного значения двойного лучепреломления $\Delta n_v/\Delta n_0$ от частоты ν для фракций ПХГИЦ различной концентрации

$c \cdot 10^2$, $\nu/\text{см}^2$: 2 — 0,1085; 0,0568; 0,03; 6 — 0,133; 0,069; 0,0335; 10 — 0,096; 0,0493; 0,0254; 11 — 0,208; 0,1172; 0,0552; 14 — 0,081; 0,0485; 0,0263; 15 — 0,1185; 0,0575; 0,0271

Рис. 4. Зависимость коэффициента вращательной диффузии D_r от молекулярного веса M для ПХГИЦ

мическом масштабе и выражается соотношением $D_r = 2,2 \cdot 10^3 M^{-\alpha}$ (где $\alpha = 2$). Резкая зависимость D_r от молекулярного веса означает, что механизм релаксации связан с вращательным трением макромолекулы как целого, иллюстрируя большую кинетическую жесткость последней. Показатель степени $\alpha = 2$ указывает на то, что в исследованном интервале молекулярных весов конформация молекул ПХГИЦ является промежуточной между прямым стержнем ($\alpha = 2,8$) и непротекаемым гауссовым клубком ($\alpha = 1,5$). Для сопоставления абсолютных значений коэффициента вращательной диффузии D_r с другим гидродинамическим параметром макромолекулы — характеристической вязкостью раствора $[\eta]_0$ — используется общее теоретическое соотношение

$$D_r M [\eta]_0 = FRT, \quad (3)$$

где F — коэффициент, значение которого зависит от модельных свойств частиц [19, 20]. Так, для шарообразной частицы [19, 20] $F = 5/12$, для кинетически жесткой гауссовой цепи [21] $F = 1/4$, для прямого тонкого стержня, вращающегося вокруг оси нормальной к его длине [19, 20], $F = 2/15$. Значения F , вычисленные по экспериментальным значениям D_r , $[\eta]$ и M для фракций ПХГИЦ, приведены в таблице.

На рис. 5 представлена зависимость коэффициента F от молекулярного веса M . Приведенные данные не только показывают, что экспериментально полученные значения F лежат в пределах, предсказываемых теорией, но, кроме того, отчетливо иллюстрируют уменьшение F с уменьшением M (рис. 5) в соответствии с параллельным изменением формы молекул от клубкообразной до стержневидной. Это значит, что характер молекулярного движения, ответственный за эффект Керра в растворах ПХГИЦ, сходен с характером движения, ответственного за вязкость раствора. Это движение есть вращение кинетически жесткой молекулы как целого в электрическом (или механическом — сдвиговом) поле.

Для количественной оценки структурных и конформационных параметров макромолекулы может быть использована теория вращательного трения червеобразных цепей [22], которая в области малых молекулярных весов, когда молекула моделируется слабо изогнутым тонким стержнем, приводит к соотношению

$$\left[\frac{3KT}{\pi\eta_0 D_r} \left(\ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - \gamma \right) \right]^{1/2} \frac{M_0}{M} = \lambda \left\{ 1 - \frac{M}{4M_0 S} \left[1 - \left(\ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - \gamma \right)^{-1} \right] \right\} \quad (4)$$

где γ — коэффициент, равный $1,57 - 7 \{ [\ln(2\lambda M/M_0 d)]^{-1} - 0,28 \}^2$ [23]. Здесь $M_0 = 161$ — молекулярный вес мономерного звена; λ — проекция его на

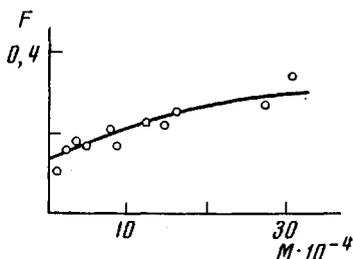


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость коэффициента F от молекулярного веса M для ПХГИЦ

Рис. 6. Зависимость параметра y от M для ПХГИЦ

Рис. 7. Зависимость относительного значения константы Керра K/K_∞ от молекулярного веса для ПХГИЦ

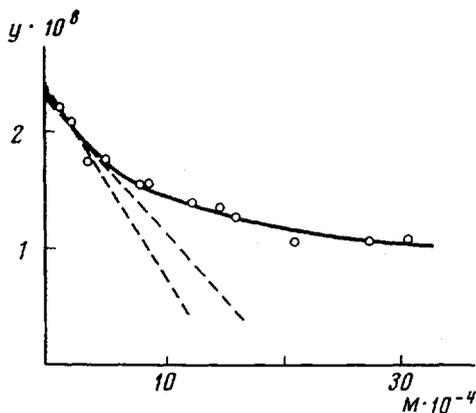


Рис. 6

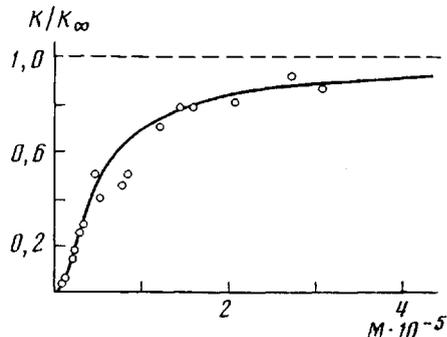


Рис. 7

направление молекулярной цепи; d — гидродинамический диаметр цепи; S — число мономерных звеньев в сегменте Куна. Теоретическими условиями применимости формулы (4) являются неравенства $M/M_0 \ll S$ и $M/M_0 \gg d/\lambda$.

На рис. 6 представлена левая часть формулы (4) (обозначена через y), вычисленная по экспериментальным значениям M и D_r , в зависимости от молекулярного веса. Входящее в формулу отношение λ/d принято равным 0,2 [12]. Экспериментальные точки позволяют оценить начальный наклон кривой $y=y(M)$ и отсекаемый ею отрезок на оси ординат в пределах погрешности, указанной пунктирными прямыми. Отрезок на оси ординат, отсекаемый полученной кривой, дает $\lambda = (2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$ см, а ее начальный наклон, равный $\lambda/4M_0 S$, приводит к значению $S = 270 \pm 40$.

Полученные здесь значения S и λ из экспериментальных данных по вращательному трению молекул ПХГИЦ несколько превосходят значения, найденные из поступательного трения и вязкости их растворов [12]. Однако, принимая во внимание возможные неточности, вносимые неадекватностью используемых гидродинамических теорий, корреляцию между данными из поступательного и вращательного трения следует признать удовлетворительной.

С учетом сказанного, можно считать, что найденное экспериментальное значение λ для ПХГИЦ практически не отличается от значения λ , полученного ранее для полибутилизоцианата (ПБИЦ) [4, 6, 8, 9], и соответствует плоской *цис*-конфигурации цепи, принятой для этого полимера.

Этого нельзя сказать о числе мономерных звеньев в сегменте Куна. Значение S , полученное для ПХГИЦ, вдвое меньше значения S , найденного ранее для ПБИЦ [4, 6, 8, 9]. Это уменьшение равновесной жесткости цепи может быть вызвано как специфическим влиянием полярной связи С—С1, так и общим удлинением бокового радикала ПХГИЦ по сравнению с ПБИЦ. Оценить роль каждого из этих двух факторов в настоящее время невозможно, поскольку данные о равновесной гибкости молекул полигексизоцианата (ПГИЦ), полученные в работе [2], носят лишь качественный характер и потому не могут быть использованы для количественного сравнения со свойствами ПБИЦ и ПХГИЦ. Во всяком случае, очевидно, что введение связи С—С1 в конец боковой группы молекулы ПГИЦ не приводит к катастрофическому уменьшению ее жесткости и отнюдь не влечет за собой превращения полимерной молекулы из жесткоцепной в гибкоцепную (как это имеет место в случае толизоцианата) [4, 6, 11].

Таким образом, изучение кинетики эффекта Керра показывает, что молекулы ПХГИЦ подобно другим полиалкилизацианатам в явлении электрического двойного лучепреломления ведут себя как кинетически жесткие полярные макромолекулы. Поэтому при обсуждении равновесных электрооптических свойств их растворов мы можем пользоваться теорией эффекта Керра, основанной на статистике жестких персистентных цепей [24], согласно которой зависимость постоянной Керра от длины молекулярной цепи L в равновесных условиях может быть представлена выражением

$$K/K_{\infty} = \frac{[1 - (1 - e^{-x})/x]^2}{1 - 0,8[1 - (1 - e^{-x})/x]/x} \cdot \left\{ 1 - (0,6/x) \operatorname{tg}^2 \vartheta \frac{1 - (1 - e^{-x})/x}{1 - 0,8[1 - (1 - e^{-x})/x]/x} \right\}, \quad (5)$$

где $x = 2L/A = 2M/M_0S$, $A = \lambda S$ — длина сегмента Куна, а ϑ — угол, образуемый дипольным моментом мономерного звена μ_0 с направлением молекулярной цепи. Формула (5) применима в тех случаях, когда равновесная жесткость цепи для нормальной составляющей мономерного диполя $\mu_0 \sin \vartheta$ совпадает с ее жесткостью для продольной составляющей $\mu_0 \cos \vartheta$, что для столь жестких цепей как молекулы ПХГИЦ должно иметь место.

K_{∞} — предельное значение, которого достигает K в области больших x (гауссова область)

$$K_{\infty} = \{ \pi N_A (n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2 / [1215n (KT)^2] \} \times \\ \times (6/5) (\alpha_1 - \alpha_2) (\mu_0^2 / M_0) S \cos^2 \vartheta, \quad (6)$$

где $\alpha_1 - \alpha_2$ — оптическая анизотропия сегмента Куна, n и ϵ — показатель преломления и диэлектрическая постоянная раствора соответственно.

Общий характер зависимости экспериментальных значений K (представленных в таблице) от молекулярного веса соответствует предсказаниям теории, поскольку в области больших M экспериментальные величины приближаются к предельному значению, которое можно принять равным $K_{\infty} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г} (\text{cgs } e)^2$. Для количественного сравнения с теорией экспериментальные данные представлены на рис. 7 в виде зависимости K/K_{∞} от M (точки). Для совмещения теоретической зависимости (5) с экспериментальными точками рис. 7 в формуле (5) следует задать значения S и ϑ . Удовлетворительное согласие может быть достигнуто, если принять $S = 270$ и $\vartheta = 30^\circ$. При этом теоретическая зависимость, приведенная в формуле (5), изображается на рис. 7 сплошной кривой, форма которой достаточно хорошо коррелирует с экспериментальными точками.

Таким образом, использование равновесных значений постоянной Керра и их зависимости от молекулярного веса приводит к значению равновес-

ной жесткости молекулярной цепи ПХГИЦ, совпадающему с ее значением, полученным из вращательного трения молекул. Совпадение S , полученных двумя независимыми и столь различными методами, иллюстрирует адекватность теоретических представлений, применяемых здесь для описания гидродинамических и электрооптических свойств жесткоцепных полимерных молекул.

Сравнение значения постоянной Керра K_{∞} с данными двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) растворов ПХГИЦ [25] позволяет получить дополнительно информацию о дипольных моментах молекул. Знак ДЛП так же, как и эффект Керра, положителен [25], что соответствует предсказанию теории [24], согласно которой направление суммарного дипольного момента в жесткоцепной молекуле достаточно высокого молекулярного веса совпадает с направлением ее наибольшей оптической поляризуемости и геометрической протяженности. Подставляя в (6) значение $\alpha_1 - \alpha_2 = = 3100 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ (по данным ДЛП) [25], $n=1,46$, $\epsilon=2,4$, $S=270$ и $\phi=30^\circ$, получим $\mu_0=2,7 D$. Полученное значение μ_0 несколько превосходит значение ($2D$), найденное непосредственным измерением диэлектрических свойств растворов ПХГИЦ. Однако столь небольшое различие не является неожиданным, если учесть, что определение дипольных моментов молекул из эффекта Керра в растворах, будучи косвенным методом, может претендовать лишь на качественно достоверные результаты не только для полимеров, но и для низкомолекулярных веществ [13, 26].

С другой стороны, наличие нормальной составляющей диполя мономерного звена $\mu_0 \sin 30^\circ = 0,5 \mu_0$, установленное по зависимости K от M , представляет определенный интерес, поскольку этот факт может указывать на известную роль боковой полярной связи C—Cl в формировании дипольного момента статистического сегмента полимерной цепи ПХГИЦ.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
8 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Burchard, Makromolek. Chem., 67, 182, 1963.
2. N. S. Schneider, S. Furusaki, R. W. Lenz, J. Polymer Sci., A3, 933, 1965.
3. H. Yu. A. I. Bur, L. J. Fetters, J. Chem. Phys., 44, 2568, 1966.
4. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. А. Спириин, Р. И. Дрягилева, Высокомолек. соед., A10, 2132, 1968.
5. A. I. Bur, D. E. Roberts, J. Chem. Phys., 51, 406, 1969.
6. V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Rjuntsev, Yu. P. Getmanchuk, Europ. Polymer J., 7, 767, 1971.
7. B. R. Jennings, B. L. Brown, Europ. Polymer J., 7, 805, 1971.
8. V. N. Tsvetkov, E. I. Rjuntsev, F. M. Aliev, I. N. Shtennikova, Europ. Polymer J., 10, 55, 1974.
9. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, М. Г. Виговская, Е. И. Рюмцев, Т. В. Пекер, Ю. П. Гетманчук, П. Н. Лавренко, С. В. Бушин, Высокомолек. соед., A16, 566, 1974.
10. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Докл. АН СССР, 205, 622, 1972.
11. М. Г. Виговская, И. Н. Штенникова, Э. П. Астапенко, Т. В. Пекер, Высокомолек. соед., A17, 1161, 1975.
12. М. Г. Виговская, П. Н. Лавренко, И. Н. Штенникова, А. А. Горбунов, Т. В. Пекер, Е. В. Корнеева, Э. П. Астапенко, Ю. П. Гетманчук, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A17, 1161, 1975.
13. В. Н. Цветков, В. Маринин, Ж. эксп. и теорет. физ., 18, 641, 1948.
14. D. Brace, Phys. Rev., 18, 70, 1904; 19, 218, 1904.
15. В. А. Маринин, Л. В. Полякова, З. С. Королькова, Вестник ЛГУ, сер. физ. хим., 1958, вып. 3, 73.
16. G. G. LeFevre, J. Chem. Soc., 1958, 1648; 1963, 1880, 3188, 3547.
17. P. Debye, Polare Molekeln., Berlin, 1925.
18. A. Peterlin, H. A. Stuart, Hand- und Jahrbuch d. Chem. Physik, 8, I. Leipzig, 1943.
19. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebn. exakten Naturwiss., 25, 1, 1951.
20. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель; Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
21. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 18, 512, 1950.
22. J. Hearst, J. Chem. Phys., 33, 1602, 1963.
23. S. Broersma, J. Chem. Phys., 33, 1626, 1960.
24. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 205, 328, 1972; Высокомолек. соед., A17, 24, 1974.
25. И. Н. Штенникова, Диссертация, 1973.
26. H. A. Stuart, Die Physik d. Hochpolymeren, Band I., 1952, p. 427.