

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 541.64:539.199:535.56

**ЭФФЕКТ КЕРРА КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ  
И КОНФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ**

*Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Погодина Н. В.*

В работе излагаются теоретические и экспериментальные данные по электрическому двойному лучепреломлению в растворах гибкоцепных (незаряженных и заряженных), жесткоцепных и гребнеобразных кристаллоподобных полимеров с целью установления значимости этого метода для получения информации о строении и морфологии макромолекул.

Эффект Керра – электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) – хорошо известный метод исследования структуры молекул низкомолекулярных веществ. Изучение эффекта Керра в сочетании с другими методами: рефракция, светорассеяние, явление Коттона – Мутона, диэлектрические измерения и другие дают возможность делать заключения о пространственном расположении атомов в молекуле, определять главные значения тензора поляризуемости молекулы [1], судить о величине дипольного момента и о его направлении в молекуле [2–4].

Принципиальная оптическая схема измерения ЭДЛ [5] содержит две скрещенные друг относительно друга поляризационные призмы, между которыми помещаются кюветы с исследуемым веществом и компенсирующее устройство. Удельная постоянная Керра определяется [6] выражением

$$\frac{K_{c \rightarrow 0}}{E \rightarrow 0} = \Delta n / c E^2, \quad (1)$$

где  $\Delta n = n_p - n_s$  – разность показателей преломления вещества для двух лучей света с направлениями колебаний электрического вектора, параллельным  $n_p$  и перпендикулярным  $n_s$  электрическому полю при распространении света нормально к полю;  $E$  – напряженность приложенного поля;  $c$  – масса исследуемого вещества в 1 см<sup>3</sup>.

Возможности использования эффекта Керра для исследования структуры и конформации полимерных молекул оказываются существенно различными в зависимости от того, к растворам гибкоцепных или жесткоцепных молекул он применяется.

Как уже неоднократно указывалось [7], термин «гибкость» в применении к цепным молекулам имеет количественное определение. Количественной мерой равновесной гибкости молекулярной цепи может служить длина статистического сегмента Куна  $A$  [8] ( $A = \lambda S$ , где  $\lambda$  – проекция длины мономерного звена на направление основной цепи,  $S$  – число мономерных звеньев в сегменте Куна). Как показывают многочисленные экспериментальные данные [9] и теоретические расчеты [10], для равновесной гибкости большой группы линейных цепных полимеров в растворе характерны значения  $A < 30$  Å. Макромолекулы таких полимеров мы называем гибкоцепными (в равновесном смысле). Конформационные свойства таких макромолекул в растворе могут быть хорошо описаны с помощью модели Куна [11] свободно-сочлененных прямолинейных сегментов, пространственная ориентация которых взаимно независима.

Особенно плодотворной для описания конформационных свойств полимеров оказалась модель персистентной цепи [12], в которой цепная молекула моделируется пространственной нитью постоянной кривизны, а мерою ее равновесной «жесткости» служит персистентная длина  $a$  этой цепи. При достаточно большой длине  $L$  червенообразная цепь имеет конформацию гауссова клубка, в котором длина статистического сегмента Куна  $A = 2a$  и средний квадрат расстояния между концами цепи  $\bar{n}^2/AL$ . С изменением  $L$  от 0 до  $\infty$  отношение  $\bar{n}^2/AL$  возрастает от 0 до 1 согласно формуле [12]

$$\bar{n}^2/AL = 1 - (1/x)(1 - e^{-x}), \quad (2)$$

где  $x = L/a$ , а конформация персистентной цепи меняется от прямого стержня до гауссова клубка, проходя область «полужестких» цепей. Из этого определения равновесной гибкости следует, что суждение о том, является ли полимер жесткоцепным

или гибкоцепным, можно сделать на основе изучения свойств его молекул в разбавленных растворах.

Большой экспериментальный материал по молекулярной гидродинамике и оптике растворов полимеров позволяет разделять полимеры на гибкоцепные и жесткоцепные в зависимости от проявляемых ими гидродинамических и электрооптических свойств в разбавленных растворах. Согласно введенному критерию равновесной жесткости (гибкости) [7], цепные молекулы, для которых длина сегмента соответствует значению  $A > 100 \text{ \AA}$ , мы относим к жесткоцепным (в равновесном смысле).

Понятие кинетической гибкости не столько универсально, как равновесной. Кинетическая гибкость, характеризуя кинетику деформации и ориентацию макромолекулы под действием внешнего поля, определяется характером и временем действия приложенного поля, и, следовательно, рассматриваемым физическим процессом. Кинетическую гибкость мы будем характеризовать скоростью изменения конформации макромолекулы под действием электрического поля.

**Эффект Керра в растворах гибких незаряженных полимерных молекул.** Теория равновесного эффекта Керра для гибких полимерных молекул, моделируемых цепью свободно-сочлененных сегментов Куна [11], была предложена Петерлином и Стюартом [13]. Поскольку в основе этой теории лежит предположение о взаимно независимой ориентации сегментов в электрическом поле, ее результат полностью совпадает с результатом теории Ланжевена – Борна [14, 15], если в последней принять в качестве значений дипольного момента, оптической и диэлектрической поляризуемостей величины, относящиеся к одному сегменту полимерной молекулы.

Изучение электрооптического эффекта в растворах ПС показало [16], что наблюдаемое ЭДЛ как по величине, так и по знаку практически не отличается от ЭДЛ в растворе соответствующего мономера равной концентрации и не зависит от молекулярной массы полимера. Аналогичные результаты были получены при исследовании ЭДЛ в растворах целого ряда линейных карбоцепных полимеров [17–23]. Рядом авторов были предприняты попытки связать постоянную Керра полимеров в растворе с параметрами внутреннего вращения полимерной цепи [24–27]. Экспериментальная зависимость удельной константы Керра от молекулярной массы [18–23, 28, 29] объяснялась либо различной тактичностью цепей [25], либо эффектами исключенного объема [26]. Однако обе точки зрения приходится признать сомнительными, поскольку различия в величинах  $K$ , наблюдавшиеся в ряду молекулярных масс, весьма малы и лежат на грани с погрешностью эксперимента [18–23]. Сильная зависимость постоянной Керра от молекулярной массы  $M$ , наблюдавшаяся в растворах поливинилхлорида (ПВХ) [28] и поливинилбромида (ПВБ) [29], является, по-видимому, следствием их немолекулярности. Наличие агрегатов в растворах ПВХ и ПВБ неоднократно доказывалось различными экспериментальными данными [30–33].

Рассмотренные экспериментальные данные качественно согласуются с теорией Петерлина и Стюарта в том смысле, что удельные константы  $K$  гибкоцепных полимеров практически не зависят от молекулярной массы цепи. В то же время тот факт, что величина  $K$  для раствора гибкоцепного полимера не превосходит, а нередко и меньше [18, 21, 22, 28, 29] значения  $K$  для раствора соответствующего мономера, означает, что анизотропия, а следовательно, и размеры кинетической единицы, ориентирующейся независимо в электрическом поле, значительно меньше анизотропии (и размеров) сегмента Куна, который у большинства гибкоцепных полимеров содержит  $S=6\text{--}8$  мономерных звеньев [9].

Что касается неравновесного эффекта Керра в растворах гибкоцепных полимеров, то на основании имеющегося (частично неопубликованного) экспериментального материала можно утверждать, что в области частот до  $10^7 \text{ Гц}$  дисперсия ЭДЛ в этих системах (так же как в растворах низкомолекулярных веществ и мономеров) не наблюдалась. В этом тоже проявляется взаимно независимая ориентация в электрическом поле отдельных мономерных звеньев, мало отражающая структуру и конформацию полимерной цепи в целом.

**Эффект Керра в растворах полизелектролитов.** Если удельные постоянные Керра незаряженных гибкоцепных полимеров очень малы и даже для растворов полярных макромолекул составляют  $K \approx 10^{-12} \text{ см}^5 \cdot \text{г}^{-1} (\epsilon/300)^{-2}$ , то для заряженных гибкоцепных полимеров в водных растворах характерны значения  $K$  на несколько порядков выше. Сильная проводимость растворов полизелектролитов требует применения импульсной методики, которая была развита и применялась в ряде работ [34–37]. Большая величина эффекта, наблюдавшаяся в растворах заряженных гибкоцепных полимеров [37–43], объясняется поляризацией ионной атмосферы, возникающей в растворах при наложении электрического поля. Это означает, что ЭДЛ в растворах цепных полизелектролитов, определяясь ионным состоянием среды, не может дать существенных сведений о структурных характеристиках растворенных макромолекул.

**Эффект Керра в растворах полимерных молекул с вторичной структурой.** Большой электрооптический эффект наблюдается также при исследовании ЭДЛ в растворах белков [44–50], вирусов [34–37, 51–54], природных [34, 35, 55] и синтетических [37, 56, 57] полипептидов в спиральной конформации. Значительная величина ЭДЛ в таких растворах обеспечивается не только поляризацией ионных атмосфер, но и

характером жесткой вторичной структуры (персистентная длина таких макромолекул достигает сотен и тысяч ангстрем за счет внутримолекулярных водородных связей). При этом далеко не всегда удается проследить в отдельности влияние упорядоченности структуры и ионного состояния окружающей среды на электрооптические свойства растворов жестких полизелектролитов, что затрудняет определение их молекулярной структуры.

Более достоверные сведения о конформационных и структурных характеристиках полимерных цепей можно получить, изучая ЭДЛ в растворах макромолекул, не содержащих ионогенных групп, и используя в качестве растворителей незелектролитные спирализующие системы. Такие исследования, в частности, проводились в растворах поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата (П $\gamma$ БГ) в дихлорэтане (ДХЭ) [58–60]. Было показано, что с ростом молекулярной массы конформация молекул П $\gamma$ БГ отклоняется

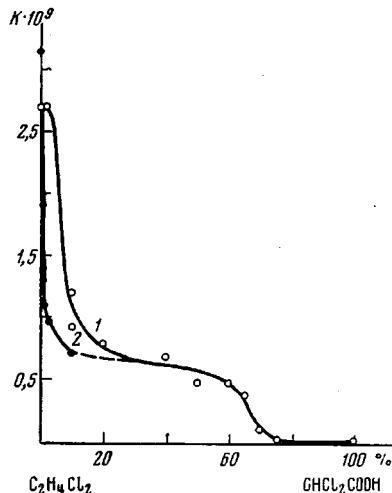


Рис. 1

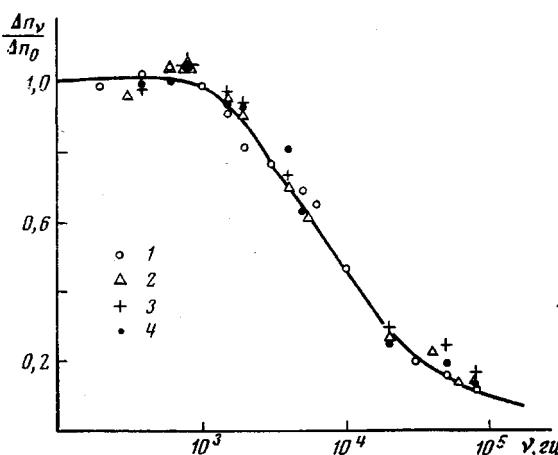


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость удельной постоянной Керра  $K$  от содержания ДХУК в растворе в системах П $\gamma$ БГ – ДХЭ – ДХУК – ДМФ (1); П $\gamma$ БГ – ДХЭ – ДХУК (2)

Рис. 2. Зависимость относительной величины двойного лучепреломления  $\Delta n_v / \Delta n_0$  от частоты поля  $\nu$  для растворов этилцеллюлозы в диоксане. Концентрации растворов  $c \cdot 10^2 = 1,28$  (1), 0,65 (2), 0,30 (3) и 0,167 г/см<sup>3</sup> (4)

от палочкообразной формы. Моделируя макромолекулу П $\gamma$ БГ червеобразной цепью [12] и используя гидродинамические теории персистентных цепей, авторы определили равновесную жесткость цепи П $\gamma$ БГ ( $a=500$  Å) и шаг спирали ( $\lambda=2,2$  Å). Изучение ЭДЛ в растворах П $\gamma$ БГ в смешанных растворителях (ДХЭ – дихлоруксусная кислота (ДХУК)) показало [61], что с увеличением доли деспирализующей компоненты (ДХУК) наблюдается конформационный переход спираль – клубок, в результате которого макромолекулы П $\gamma$ БГ становятся типичным гибкоцепным полимером с равновесной жесткостью  $a \approx 10$  Å. Конформационный переход, представленный на рис. 1, служит яркой иллюстрацией того, что повышенная жесткость в молекулах со вторичной структурой исчезает при разрушении последней в соответствующих растворителях. С другой стороны, экспериментальные данные рис. 1 наглядно демонстрируют на примере одной и той же макромолекулы существенно различные величины электрооптических эффектов в растворах жесткоцепного и гибкоцепного полимеров.

Мы остановимся на возможности метода ЭДЛ для исследования на молекулярном уровне синтетических полимеров, повышенная жесткость цепи которых определялась не спецификой вторичной структуры, а особенностями химического строения их молекул. Изучение эффекта Керра таких жесткоцепных полимеров в органических ионогенных растворителях дает возможность установить корреляцию между электрооптическими свойствами исследуемых растворов и конформационными и структурными характеристиками макромолекул.

Все исследования проводились в неполярных слабоэлектропроводных растворителях с применением синусоидальных полей, что исключало осложняющее влияние поляризации электродов.

**Кинетика эффекта Керра в растворах жесткоцепных полимеров.** Важнейшей задачей при исследовании ЭДЛ растворов жесткоцепных полимеров является изучение кинетики эффекта Керра как основного метода, дающего сведения о кинетической жесткости полимеров.

В растворах эфиров целлюлозы [62, 63], лестничных полисилоксанов [64–67], полиалкилизоцианатов [68–70] была обнаружена дисперсия эффекта Керра в области радиочастот  $10^3$ – $10^6$  Гц, при которой с возрастанием частоты в двойное лучепреломление падает практически до нуля (рис. 2). В то же время для гибкоцепных полимеров низкочастотная дисперсия эффекта Керра, как уже указывалось выше, отсутствует.

Столь различные неравновесные электрооптические свойства гибко- и жесткоцепных полимеров также свидетельствуют о разных механизмах движения макромолекул в электрическом поле. В растворах полярных жесткоцепных полимеров наблюдается ориентация суммарного диполя макромолекулы  $\mu$  в направлении поля путем вращения всей молекулы как целого (крупномасштабное движение). Напротив, в рас-

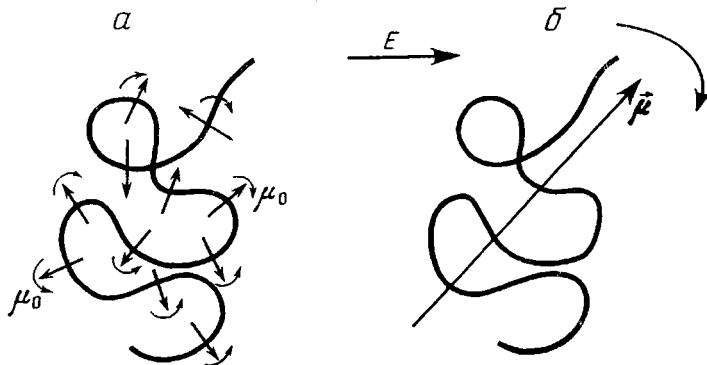


Рис. 3. Возможные механизмы поляризации цепной молекулы в электрическом поле:

*а* — кинетически гибкая цепь (деформационный механизм); *б* — кинетически жесткая цепь (ориентационный механизм)

творах гибкоцепного полимера происходит взаимно независимая ориентация отдельных полярных групп  $\mu_0$  (мелкомасштабное движение), что приводит к изменению конформации молекулярной цепи, т. е. к деформации макромолекулы. Поэтому механизм дипольной поляризации раствора жесткоцепного полимера мы называем ориентационным, а гибкоцепного — деформационным (рис. 3).

Экспериментально установленные различия в механизмах поляризации гибко- и жесткоцепных полимеров в электрических полях позволили ввести критерий кинетической жесткости молекул. Если время ориентации макромолекулы как целого  $\tau_0$  меньше времени ее деформации  $\tau_d$ , то превалирующую роль в поляризации будет играть ориентационный механизм, и такую макромолекулу можно назвать кинетически жесткой. В противоположном случае, когда  $\tau_0 > \tau_d$ , механизм поляризации раствора будет деформационным, а цепная молекула — кинетически гибкой.

Нестационарный электрооптический эффект в синусоидальном поле в растворах кинетически жестких макромолекул можно описывать, используя теорию неравновесного эффекта Керра, сформулированную Петерлином и Стюартом [71] для кинетически жестких частиц, моделируемых эллипсоидом вращения. Согласно этой теории, величина двойного лучепреломления представлена независимо для двух случаев: 1) ориентация частиц происходит за счет анизотропии их диэлектрической поляризуемости

$$\tilde{\Delta n}_1 = \Delta n_1 \left[ 1 + \frac{\cos(2\omega t - \delta_1)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2}} \right]; \quad (3)$$

2) ориентация частиц происходит за счет их постоянного дипольного момента

$$\tilde{\Delta n}_2 = \Delta n_2 \left[ \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_2^2} + \frac{\cos(2\omega t - \delta_2)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_1^2} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_2^2}} \right]. \quad (4)$$

Здесь  $\Delta n_1$ ,  $\Delta n_2$  — величины двойного лучепреломления для первого и второго случаев в постоянном поле соответственно;  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  — сдвиг по фазе между величиной эффекта и приложенным переменным полем;  $\omega = 2\pi\nu$  — круговая частота;  $\tau_1 = 1/3D_r$ , и  $\tau_2 = 1/2D_r$  — времена релаксации эффекта за счет анизотропии поляризуемости и за счет постоянного дипольного момента молекул соответственно;  $D_r$  — коэффициент вращательной диффузии частиц вокруг оси, перпендикулярной оси симметрии в первом случае и направлению дипольного момента — во втором.

При использовании визуальной методики ЭДЛ регистрируются усредненные по периоду величины  $\tilde{\Delta n}_1$  и  $\tilde{\Delta n}_2$ . Если  $\tau_1 = \tau_2$ , то из выражения (4) следует формула

$$\tilde{\Delta n}_2 = \Delta n_2 \left( \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right), \quad (5)$$

аналогичная известной формуле Дебая [72] для релаксации дипольной поляризации одноосных жестких частиц.

Резкая зависимость ЭДЛ от частоты, обнаруженная в растворах всех исследованных полимеров [62–70], а также падение эффекта до нуля с ростом частоты (рис. 2) указывает на дипольно-ориентационный механизм дисперсионных явлений и позволяет применять для вычисления времен релаксации  $\tau$  формулу (5). Средние времена релаксации  $\bar{\tau}$  вычислялись по формуле (5) при частоте, для которой  $\tilde{\Delta n}_2 / \Delta n_2 = \Delta n_0 / \Delta n_0 = 0,5$ , и составляли для исследованных полимеров величины  $\bar{\tau}_{0,5} = 10^{-4} - 10^{-6}$  сек.

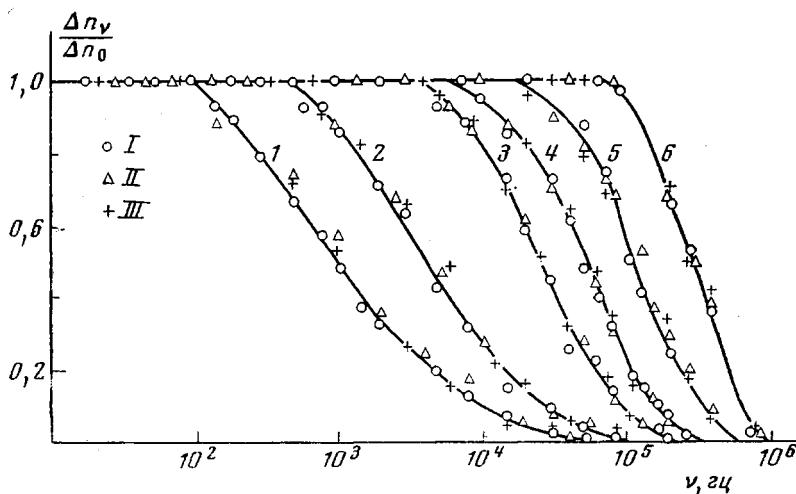


Рис. 4. Зависимость  $\Delta n_\nu / \Delta n_0$  от  $\nu$  для растворов ряда фракций полихлоргексилизоцианата (ПХГИЦ) в тетрахлорметане  $M \cdot 10^{-4} = 27,4$  (1); 12,5 (2); 5,0 (3); 3,7 (4); 2,3 (5); 1,4 (6); I –  $c_1$ ; II –  $c_2$ ; III –  $c_3$

Основные суждения о кинетической гибкости молекул полимеров, а также об их конформационных свойствах можно получить, изучая зависимость электрооптических характеристик макромолекул от молекулярной массы. Исследование ЭДЛ в ряду молекулярных масс обнаружило сильную зависимость области дисперсии (а следовательно, и времен релаксации) эффекта Керра от  $M$  (рис. 4). Эту зависимость можно понять, лишь допустив, что основную роль в ЭДЛ играет ориентационный механизм поляризации раствора. Характер зависимости  $\tau$  от  $M$  можно представить в виде  $\tau = bM^n$ , где  $b$  – постоянная, а  $n$  изменяется с возрастанием  $M$  от значения 2,7 (что соответствует конформации жесткой палки) до 1,5 (непротекаемый гауссов клубок) (рис. 5). При этом времена релаксации, определяемые из дисперсии ЭДЛ, совпадают с их значениями, определяемыми из дисперсии диэлектрической проницаемости раствора, что указывает на общность механизмов этих двух явлений.

Экспериментально определенные времена релаксации дипольной ориентации дают возможность получить важнейшую гидродинамическую характеристику макромолекулы – коэффициент ее вращательной диффузии [71, 72]  $D_r = 1/2\tau$ , характеризующий ее конформацию в разбавленных растворах. Как известно [9], для кинетически жестких молекул имеет место соотношение

$$D_r = FRT/M[\eta]\eta_0, \quad (6)$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $[\eta]$  – характеристическая вязкость раствора;  $\eta_0$  – вязкость растворителя;  $F$  – численный коэффициент, характеризующий форму частиц. Теория дает значения коэффициента  $F$  для прямолинейного стержня – 0,13 [73], для жесткого гауссова клубка – 0,25 [73] и для жесткой сферы – 0,42 [74]. Коэффициенты  $F$ , вычисленные по формуле (6) с использованием экспериментальных значений  $D_r$ , для всех исследованных жесткоцепных полимеров не только лежат в пределах, предсказываемых теорией для кине-

тически жестких частиц, но, кроме того, убывают с уменьшением  $M$  (рис. 6) в соответствии с параллельным изменением формы молекул от клубкообразной до стержневидной [69].

Таким образом, критерием высокой кинетической жесткости макромолекул является не только корреляция  $D_r$  с произведением  $M[\eta]$ , но и количественное соответствие экспериментальных величин  $F$  теоретическим значениям этого коэффициента, предсказываемым для кинетически жестких частиц.

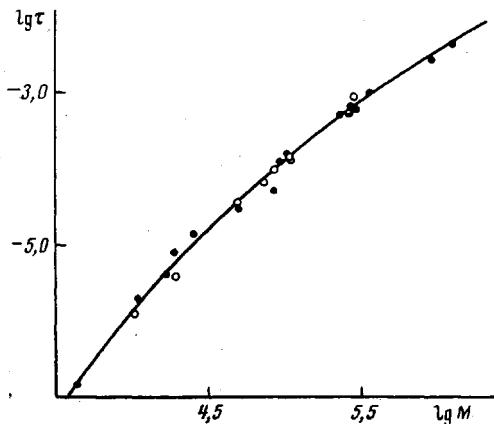


Рис. 5

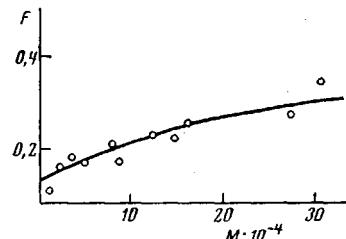


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость  $\tau$  от  $M$  в эффекте Керра (светлые точки) и в диэлектрической поляризации (темные точки) для растворов фракций полибутилизоцианата (ПБИЦ) в тетрахлорметане

Рис. 6. Зависимость коэффициента формы  $F$  от молекулярной массы  $M$  для растворов фракций ПХГИЦ в тетрахлорметане

Для количественной оценки структурных и конформационных параметров жесткоцепных макромолекул может быть использована гидродинамическая теория вращательного трения [75], развитая с применением статистики персистентных цепей [12]. Было получено [75] общее выражение для коэффициента  $D_r$ , относительно центральной оси, перпендикулярной оси симметрии молекулы, которое в известном приближении детализируется для двух случаев: 1) достаточно длинных и 2) достаточно коротких цепей.

При достаточно большой длине цепи ( $L \gg A$ ), когда молекула, моделируемая червеобразным ожерельем соприкасающихся бус, свернута в жесткий гауссов клубок, используется формула

$$\frac{\eta_0 D_r M^2}{kT} = 0,72 \left[ \left( \frac{M_0}{\lambda^2 S} \right)^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} + \left( \frac{M_0}{\lambda} \right) \frac{1}{\lambda S} 0,884 \left( \ln \frac{\lambda S}{d} - 1,43 \right) \right], \quad (7)$$

где  $M_0$  — молекулярная масса мономерного звена;  $S$  — число мономерных звеньев в сегменте Куна;  $d$  — гидродинамический диаметр цепи;  $k$  — постоянная Больцмана.

Откладывая левую часть уравнения (7) как функцию  $M^{\frac{1}{2}}$ , можно из наклона полученной прямой оценить жесткость цепи  $S$ , а по отрезку, отсекаемому ею на оси ординат, определить  $d$ . Такое построение привело к значениям молекулярных характеристик для лестничного полифенилсилооксана (ПФС) [64–66] (рис. 7):  $S=40$ ;  $d=30$  Å, и карбанилата цеплюлозы (КЦ) [76]:  $S=30$ ;  $d=6$  Å.

Для достаточно коротких ( $A \gg L$ ) и тонких ( $L \gg d$ ) цепей, моделируемых слабо изогнутым ожерельем соприкасающихся бус, формулу Хирста [75] можно привести к виду

$$\left[ \frac{3kT}{\pi \eta_0 D_r} \left( \ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - \gamma \right) \right]^{\frac{1}{2}} \frac{M_0}{M} = \lambda \left\{ 1 - \frac{M}{4M_0 S} \left[ 1 - \left( \ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - \gamma \right)^{-1} \right] \right\}, \quad (8)$$

где

$$\gamma = 1,57 - 7 \left[ \left( \ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} \right)^{-1} - 0,28 \right]^2 \quad (9)$$

Откладывая левую часть уравнения (8) как функцию  $M$ , можно по начальной ординате полученной кривой определить  $\lambda$ , а из ее начального наклона оценить  $S$ . Так, построение по уравнению (8) для ПБИЦ дает (рис. 8)  $S=550$ ;  $\lambda=2,1$  Å; для ПХГИЦ [69] —  $S=270$ ;  $\lambda=2,3$  Å.

Величины  $S$ ,  $d$ ,  $\lambda$ , полученные из экспериментальных данных по кинетике эффекта Керра, удовлетворительно согласуются со значениями  $S$ ,  $d$ ,  $\lambda$ , определенными для тех же полимеров методами поступательной диффузии и седиментации. Совпадение молекулярных характеристик, полученных из явлений вращательного и поступательного трения, указывает на адекватность гидродинамической и конформационной моделей макромолекул, положенных в основу используемой теории и, следовательно, служат еще одним убедительным доказательством высокой кинетической жесткости исследованных молекулярных цепей.

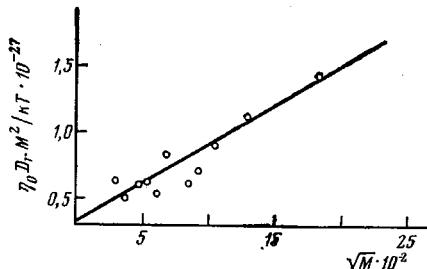


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость величины  $\eta_0 D_r M^2 / kT$  от  $M^{1/2}$  для фракций лестничного ПФС в бензоле

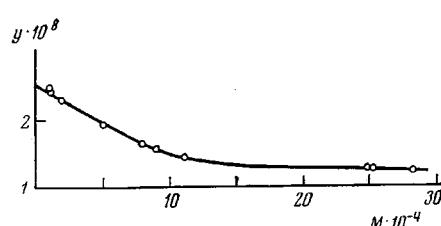


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость параметра  $y = \left[ \frac{3kT}{\pi \eta_0 D_r} \left( \ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - \gamma \right) \right]^{1/2} \frac{M_0}{M}$  от молекулярной массы для фракций ПХГИЦ в тетрахлорметане

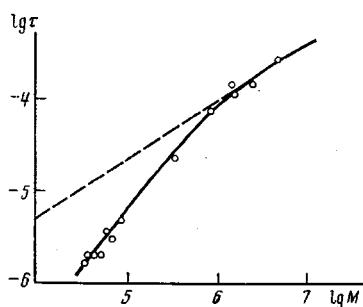


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость времени релаксации эффекта Керра  $\tau$  от молекулярной массы образцов КЦ в диоксане

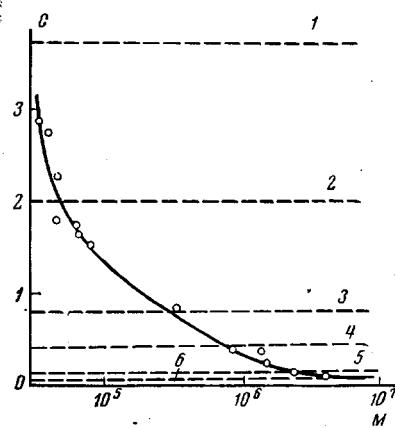


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость коэффициента  $C$  от молекулярной массы образцов КЦ в диоксане.

Пунктирные линии соответствуют теоретическим значениям коэффициентов  $C$  для случаев большого гидродинамического взаимодействия в цепи: 1 — стержень, 2 — клубок, 3 — шар, 4 — первая, 5 — вторая, 6 — третья модели

Проявление внутримолекулярного движения в растворах жесткоцепных полимеров в электрическом поле. Представленные экспериментальные данные по неравновесному электрооптическому эффекту свидетельствуют о превалирующей роли ориентационного механизма поляризации в растворах жесткоцепных полимеров, при котором времена релаксации ориентационной поляризации  $\tau_0 = 1/2 D_r$  возрастают с  $M[\eta]$  по формуле

$$\tau_0 = C \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} = \frac{1}{2F} \frac{M[\eta]\eta_0}{RT}, \quad (10)$$

оставаясь значительно меньше времени релаксации деформационной поляризации  $\tau_d$ . Однако, поскольку  $\tau_d$  не зависит от  $M$ , при росте молекулярной массы различие в величинах  $\tau_0$  и  $\tau_d$  уменьшается, и поэтому доля деформационного эффекта, характеризующего внутримолекулярную подвижность цепи, нарастает.

Возрастающая с молекулярной массой роль такого типа движения при ориентации жесткоцепных полимеров в электрическом поле проявляется в изменении неравновесных электрооптических свойств их разбавленных растворов, что в дальнейшем иллюстрируется на примере растворов высокомолекулярных образцов КЦ. Прежде всего заметно ослабевает зависимость экспериментально наблюдаемого времени релаксации  $\tau$  от молекулярной массы полимера. Как следствие этого, показатель степени  $n$  в уравнении  $\tau = bM^n$  убывает с увеличением  $M$  (рис. 9), переходя наименьший предел [77], предсказываемый теорией для жесткого непротекаемого гауссова клубка, врачающегося как единое целое ( $n=1,5$ ).

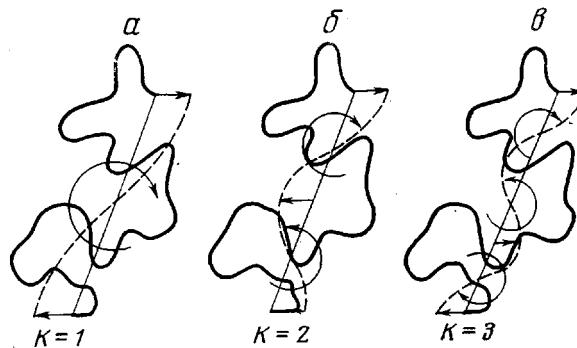


Рис. 11. Различные моды внутримолекулярного движения:

- а — первая мода — вращение односегментной цепи как целого;
- б — вторая мода — вращение участков двухсегментной цепи;
- в — третья мода — вращение участков трехсегментной цепи

Проявление внутримолекулярной подвижности сопровождается [77] также убыванием коэффициента  $C$  в уравнении (10) (рис. 10). Наибольшее изменение гидродинамических свойств, которое можно ожидать для кинетически жестких макромолекул при ориентационном механизме поляризации, соответствует изменению коэффициента  $C$  с ростом  $M$  от 3,75 (для прямого стержня [73]) до 0,8 (для жесткого непротекаемого шара [74]). Дальнейшее убывание коэффициента  $C$  (рис. 10) с ростом  $M$  свидетельствует о включении более высоких мод внутримолекулярного движения [78, 79], изображенных на рис. 11. Хотя первая мода движения и не исключает некоторой деформации макромолекулы, основным для нее является вращение молекулы как целого. Поэтому длина полимерной цепи, для которой характерным движением есть движение по первой моде, может быть принята за кинетический сегмент. Если масса макромолекулы превышает массу ее кинетического сегмента, то в ней осуществляются следующие моды движения, тем более высокого порядка, чем больше молекулярная масса. При этом длина молекулы увеличивается на один кинетический сегмент при переходе к следующей моде.

Для различных мод движения коэффициенты  $C$  уравнения (10) могут быть вычислены в зависимости от гидродинамического взаимодействия в гауссовой цепи [78]. Так, например, для цепной молекулы с большим гидродинамическим взаимодействием соответствующая формула имеет вид

$$C_k = 1/0,586 \cdot \lambda_k', \quad (11)$$

где  $\lambda_k'$  — табулированы для различных  $k$ , а  $k$  — номер моды. Для свободно протекаемой цепи

$$C_k = 6/\pi^2 R T k^2 \quad (12)$$

Использование уравнения (11) приводит к значениям коэффициентов  $C_1=0,422$ ;  $C_2=0,134$  и  $C_3=0,071$ .

Из рис. 10 видно, что экспериментальные величины коэффициентов  $C$  лежат выше теоретического значения, соответствующего первой моде, для всех макромолекул КЦ с  $M \leq 10^6$ . В соответствии с изложенным выше можно утверждать, что молекулярная масса кинетического сегмента макромолекул КЦ близка к  $10^6$ .

В макромолекулах КЦ с молекулярной массой, большей  $M=10^6$ , развивается и нарастает движение по второй моде. При достижении  $M \approx 2,5 \cdot 10^6$  (что соответствует примерно двум кинетическим сегментам) основным видом движения является вторая мода (рис. 10). В области  $M$ , больших  $2,5 \cdot 10^6$ , развивается движение,

включающее третью моду. Когда макромолекула КЦ достигает трех кинетических сегментов (что соответствует  $M \approx 4 \cdot 10^6$ ), движение по третьей моде становится доминирующим.

Таким образом, проведенный анализ позволяет определить величину сегмента, характеризующего кинетическую жесткость цепи в явлении дипольной ориентации макромолекул КЦ. Молекулярная масса этого сегмента составляет  $\sim 10^6$ , что соответствует 2000 мономерным звеньям. Эта величина более чем в 500 раз превышает сегмент макромолекулы КЦ, характеризующий ее равновесную жесткость (сегмент Куна) [8]. Характерно, что для гибкоцепных полимеров величина кинетического сегмента близка к мономерному звену, т. е. в 7–8 раз меньше величины сегмента Куна.

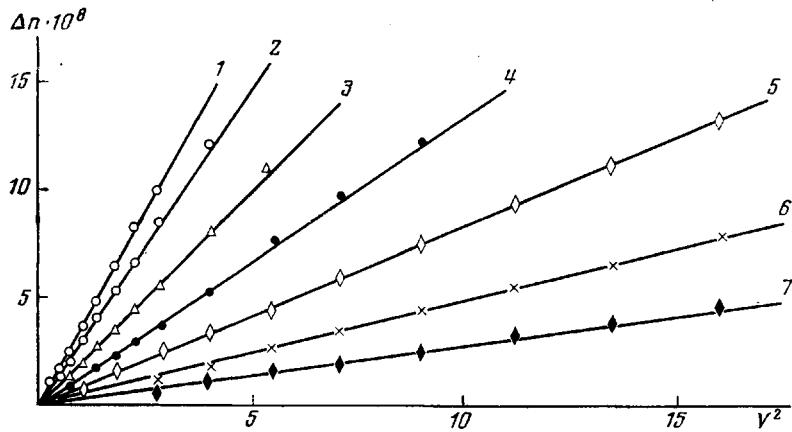


Рис. 12. Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от квадрата разности потенциалов электрического поля  $V^2 = E^2/d^2$  образца КЦ в диоксане ( $M = 8,4 \cdot 10^4$ ). Расстояние между электродами кюветы  $d = 0,025$  см;  $c \cdot 10^2 = 0,885$  (1); 0,653 (2); 0,407 (3); 0,298 (4); 0,180 (5); 0,107 (6) и  $0,057$  г/см<sup>3</sup> (7)

Можно ожидать, что при достаточно высокой молекулярной массе возрастание  $M[\eta]$  будет компенсироваться соответствующим убыванием коэффициента  $C$ , вследствие чего время релаксации  $\tau$  в уравнении (10) не будет зависеть от  $M$  (многосегментная кинетически гибкая цепь). Подобный случай, по-видимому, осуществляется в гребнеобразных макромолекулах с кристаллоидной внутримолекулярной структурой, о чём подробнее будет сказано ниже.

**Равновесные электрооптические свойства жесткоцепных полимеров.** Существенные сведения о термодинамической (равновесной) жесткости молекул исследуемых полимеров могут быть получены из изучения равновесных электрооптических свойств их растворов. Эти свойства можно описывать, используя общую теорию электрического двойного лучепреломления в растворе жестких частиц с осевой симметрией оптических свойств. Согласно последней, величина удельного двойного лучепреломления выражается формулой

$$\frac{\Delta n}{c} = \frac{2}{9} \frac{\pi N_A}{M} (\gamma_1 - \gamma_2) \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \Phi(\alpha, \beta), \quad (13)$$

где  $\gamma_1 - \gamma_2$  – разность оптических поляризумостей молекулы;  $\theta$  – угол, образуемый дипольным моментом молекулы  $\mu$  с ее оптической осью;  $\Phi(\alpha, \beta)$  – функция распределения молекул по ориентациям;  $N_A$  – число Авогадро.

Вид функции распределения определяется дипольным или анизотропным характером ориентации частиц в электрическом поле. В случае ориентации частиц за счет собственного дипольного момента  $\mu$  (чисто дипольная ориентация) функция распределения выражается через функцию Ланжевена [37, 80, 81]  $L(\alpha)$

$$\Phi(\alpha, \beta) = 1 - 3 \frac{L(\alpha)}{\alpha}, \quad (14)$$

где  $\alpha = \mu \varepsilon_g / kT$  – параметр ланжевеновой функции;  $\varepsilon_g = \frac{(\varepsilon + 2)}{3} E$  – истинное поле

[82], действующее на частицу.

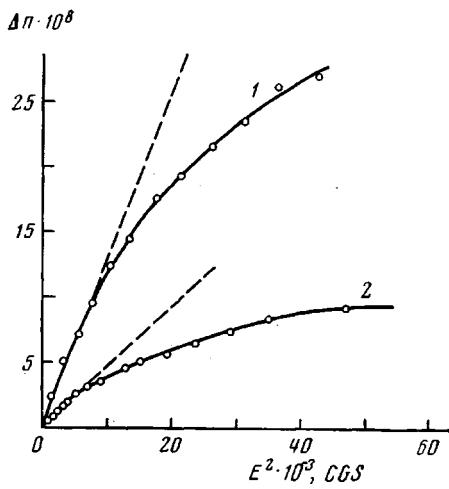


Рис. 13. Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$  двух образцов ПБИЦ в тетрахлорметане:  
1 —  $M_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $c = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ ; 2 —  $M_2 = 0,66 \cdot 10^{-5}$ ;  $c = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$

В области слабых полей, используя первые члены разложения в ряд ланжевеновой функции

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots, \quad (15)$$

получаем квадратичную зависимость  $\Delta n$  от напряженности поля в соответствии с законом Керра [6]

$$\left( \frac{\Delta n}{cE^2} \right)_{E \rightarrow 0} = \frac{2\pi N_A}{135kT} \frac{1}{M} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \times \times \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{\mu^2}{kT} (\gamma_1 - \gamma_2) \left( \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \quad (16)$$

Эта зависимость оправдывается в области достаточно слабых полей для всех исследованных нами жесткоцепных полимеров с дипольным характером ориентации [62–70] (рис. 12).

Отклонение экспериментальной зависимости  $\Delta n = f(E^2)$  от линейной с возрастанием  $E$  (рис. 13), может служить методом определения дипольного момента молекулы  $\mu$  [83]. Для этого достаточно учесть в ряду разложения  $L(\alpha)$  по степеням  $\alpha$  член, содержащий  $\alpha^5$

(17).

$$\frac{\Delta n}{cE^2} = \left( \frac{\Delta n}{cE^2} \right)_{E \rightarrow 0} \left( 1 - \frac{2}{21} \frac{\mu^2 \varepsilon_g^2}{k^2 T^2} \right)$$

Откладывая экспериментальные значения  $\Delta n/cE^2$  как функцию  $E^2$ , получаем кривую (рис. 14), начальный наклон которой, согласно выражению (17), непосредственно определяет величину  $\mu$

$$y = \frac{2}{21} \left( \frac{\mu}{kT} \right)^2 \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \quad (18)$$

В области больших напряженностей поля ( $\alpha \rightarrow \infty$ ) функция дипольной ориентации может быть представлена следующим выражением [37]

$$\Phi(\alpha, 0) = 1 - \frac{3}{\alpha} + \frac{3}{\alpha^2} \quad (19)$$

Таким образом, изучение зависимости  $\Delta n$  от  $E$  в области насыщения эффекта также может дать сведения о величине дипольного момента частицы.

В случае ориентации частиц в электрическом поле за счет анизотропии поляризуемости молекулы (чисто анизотропная ориентация) функция распределения имеет вид [37, 84]

$$\Phi(\beta, 0) = \frac{3}{4} \left[ \frac{e^\beta}{\sqrt{\beta}} - \frac{1}{\beta} \int_0^\beta e^{\xi^2} d\xi \right] - \frac{1}{2} \quad (20)$$

и может быть протабулирована по параметру  $\beta$  [37], где

$$\beta = [(b_1 - b_2)/2kT]E^2,$$

$b_1 - b_2$  — разность двух главных диэлектрических поляризуемостей частицы.

В области малых напряженностей поля  $E$  ( $\beta \ll 1$ ), используя первые члены разложения экспоненциальной функции в ряд, получаем

$$\Phi(\beta, 0) = \frac{2}{15} \beta \quad (21)$$

$$\left( \frac{\Delta n}{cE^2} \right)_{\substack{c \rightarrow 0 \\ E \rightarrow 0}} = \frac{2\pi N_A}{135kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \left( \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{M} \right) (b_1 - b_2) \quad (22)$$

При больших полях [37] ( $\beta \rightarrow \infty$ )

$$\Phi(\beta)_{\beta > 10} = 1 - \frac{3}{2\beta - 1} \quad (23)$$

Таким образом, исследование зависимости  $\Delta n$  от  $E$  как в области малых, так и в области больших полей может дать сведения о величине диэлектрической анизотропии молекулы. Однако, как уже указывалось выше при обсуждении кинетики эффекта Керра, в излагаемых нами результатах по жесткоцепным полимерам доля ЭДЛ, вызванного анизотропией диэлектрической поляризуемости молекулы, пренебрежимо мала. Как следствие этого, экспериментальные зависимости  $\Delta n = f(E)^2$ ,

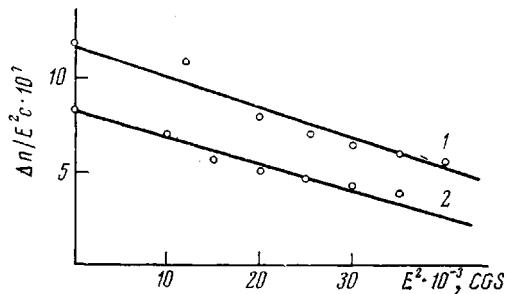


Рис. 14. Зависимость величины  $\Delta n/cE^2$  от  $E^2$  для растворов ПБИЦ в тетрахлорметане: 1 —  $M_1$ ; 2 —  $M_2$

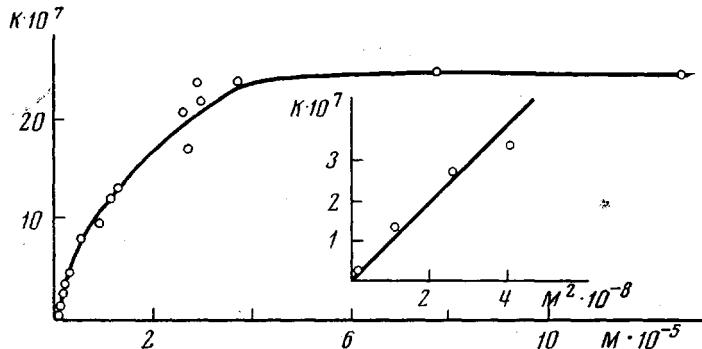


Рис. 15. Зависимость удельной постоянной Керра от молекулярной массы для фракций ПБИЦ в тетрахлорметане. Отдельно представлен начальный участок зависимости  $K$  от  $M$

отражая чисто дипольно-ориентационную природу эффекта, описываются в области малых  $E$  формулой (16).

Удельные постоянные Керра, определенные по формуле (1) (по наклонам прямых рис. 12), составляют для исследованных полимеров величины  $K \sim (10^{-7} - 10^{-10}) \text{ см}^5 \text{ г}^{-1} (\text{с}^2/300)^{-2}$ , что на 2–5 порядков превышает значения  $K$  для растворов соответствующих мономеров и гибкочепных полимеров. Исследование равновесного электрооптического эффекта в растворах жесткоцепных полимеров обнаружило резкую зависимость постоянной Керра от молекулярной массы [63, 65, 67, 69] (рис. 15), в отличие от гибкочепных полимеров, у которых  $K$  практически не зависит от  $M$ .

Эти экспериментальные результаты подтверждаются и количественно объясняются теорией ЭДЛ в растворах кинетически жестких цепных молекул, связывающей постоянную Керра со структурными параметрами полимерной цепи [85]. Основными задачами, решаемыми в рамках этой теории являются: 1) установление зависимости между средней по всем конформациям цепи величиной ее оптической анизотропии  $\gamma_1 - \gamma_2$  и анизотропией мономерного звена  $\Delta a$ ; 2) связь между дипольным моментом  $\mu_0$  мономерного звена цепи и средним по всем конформациям дипольным моментом  $\mu$  всей макромолекулы.

Величина  $\gamma_1 - \gamma_2$  находится с использованием теории оптической анизотропии персистентных цепей [86].

При усреднении дипольного члена  $\overline{\mu^2(3\cos^2\theta - 1)}$ , входящего в выражение (16), учитывается, что на величину и знак  $K$  существенно влияет угол  $\theta$  между направлением суммарного диполя  $\mu$  в цепной молекуле и осью ее оптической симметрии [85]. Направление той части суммарного молекулярного диполя  $\mu$ , которая состав-

лена суммой продольных составляющих мономерных диполей  $\Sigma \mu_0 \cos \theta$ , где  $\theta$  – угол, образуемый диполем мономерного звена с направлением цепи, совпадает с вектором  $h$ , (рис. 16, а). Напротив, нормальные составляющие  $\mu_0 \sin \theta$ , суммируясь, дают молекулярный диполь, направление которого в гауссовой цепи не коррелировано с направлением  $h$ , т. е.  $\cos^2 \theta = 1/3$  (рис. 16, б). Корреляция между направлениями  $\mu$  и  $h$  в этом случае возникает лишь с уменьшением  $L$  при приближении конформации цепи к форме «изогнутой палочки» и может быть количественно выражена формулами «ланжевеновых цепей» [87].

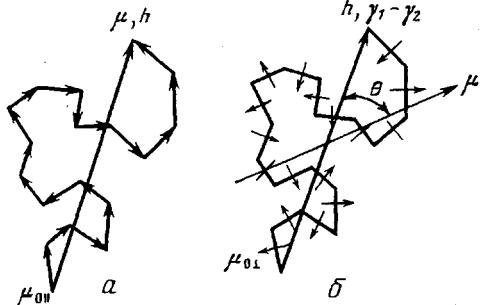


Рис. 16

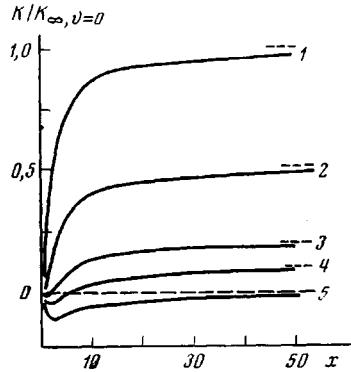


Рис. 17

Рис. 16. Направление дипольного момента  $\mu$  и оптической оси  $\gamma_1$  (или  $h$ ) в цепной молекуле для составляющей дипольного момента мономерного звена, параллельной молекулярной цепи (а); то же, нормальной к молекулярной цепи (б)

Рис. 17. Теоретическая зависимость относительной константы Керра  $K/K_\infty, \phi=0$  от  $x$  для жесткоцепного полимера при значениях углов  $0^\circ$  (1),  $45^\circ$  (2),  $63^\circ$  (3),  $70^\circ$  (4) и  $90^\circ$  (5). Пунктирные линии – предельные значения (при  $x \rightarrow \infty$ ) соответствующих кривых

Использование изложенных представлений приводит к выражению для постоянной Керра раствора жесткоцепного полимера в равновесных условиях как функции параметра  $x=L/a$  [85]

$$\frac{K}{K_\infty} = \frac{[1 - (1 - e^{-x})/x]^2}{1 - 0,8[1 - (1 - e^{-x})/x]/x} \left\{ 1 - (0,6/x) \operatorname{tg}^2 \theta \frac{1 - (1 - e^{-x})/x}{1 - 0,8[1 - (1 - e^{-x})/x]/x} \right\} \quad (24)$$

Здесь  $K_\infty$  – предельное значение, которое достигает  $K$  в гауссовой области ( $x \rightarrow \infty$ )

$$K_\infty = B \left( \frac{6}{5} \right) \Delta a (\mu_0^2/M_0) S^2 \cos^2 \theta, \quad (25)$$

где  $B = \frac{\pi N_A}{135n} \left( \frac{n^2 + 2}{kT} \right)^2 \left( \frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2$  – оптическая постоянная, а  $M_0$  – молекулярная масса мономерного звена.

В области малых  $M$  при  $x \rightarrow 0$  постоянная Керра растет пропорционально квадрату степени полимеризации  $P=M/M_0$  (рис. 15)

$$K_{x \rightarrow 0} = BP^2 \Delta a \mu_0^2 (3 \cos^2 \theta - 1)/M_0, \quad (26)$$

как и следует ожидать для палочкообразной молекулы, в которой и дипольный момент  $\mu$  и разность главных поляризуемых пропорциональны длине цепи. При этом знак ЭДЛ может как совпадать со знаком двойного лучепреломления в потоке – ДЛП (т. е. со знаком  $\Delta a$ ), так и быть противоположным ему в зависимости от величины  $\theta$ . Напротив, в гауссовой области, как видно из формулы (25), ЭДЛ осуществляется за счет продольной составляющей дипольного момента мономерного звена  $\mu_0 \cos \theta$ , и знак постоянной Керра совпадает со знаком  $\Delta a$  (поскольку  $\cos^2 \theta > 0$ ), а следовательно, и со знаком ДЛП. В этом проявляется общее свойство гауссовых цепей – совпадение (в среднем) трех главных направлений в молекуле; направления ее наибольшей геометрической протяженности, ориентационно-осевого порядка (ответственного за величину анизотропии  $\gamma_1 - \gamma_2$ ) и ориентационно-поляр-

ного порядка (ответственного за величину суммарного дипольного момента  $\mu$  молекулы). Этот основополагающий вывод теории подтверждается всеми имеющимися экспериментальными данными по ДЛП и ЭДЛ в растворах жесткоцепных полимеров.

Из формулы (25) следует, что для высокомолекулярных полимеров  $K$  пропорциональна  $S^2$ . Этим объясняется обнаруженное различие на 2–5 порядков в постоянных Керра для жестко- и гибкокепных полимеров, поскольку для первых  $S$  составляет многие десятки и сотни, а для вторых в электрическом поле  $S \approx 1$ .

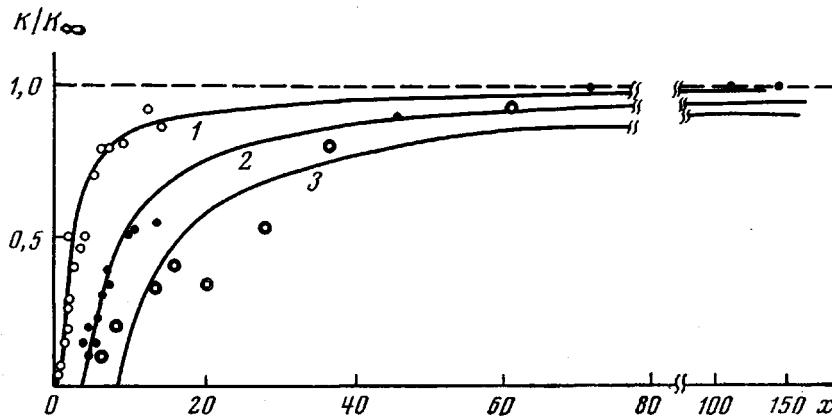


Рис. 18. Зависимость  $K/K_\infty$  от  $x$  для ПХГИЦ в тетрахлорметане (1); КЦ в диоксане (2), лестничного полихлорфенилсиликсана (ПХФС) в бензоле (3)

Формула (24) описывает изменение  $K$  с увеличением  $M$  при соответствующем изменении конформации молекулы от прямой палочки до гауссова клубка. Первый член формулы (24) представляет долю ЭДЛ, вносимую продольной составляющей дипольного момента мономерного звена, второй – соответствует его нормальной составляющей. Зависимости  $K/K_\infty, e=0$  от параметра  $x=2M/M_0S$  представлены кривыми на рис. 17 для различных значений угла  $\vartheta$ . Кривые отличаются не только предельными значениями ( $\sim \cos^2 \vartheta$ ), но также и формой. Если диполь  $\mu_0$  перпендикулярен к цепи ( $\vartheta=\pi/2$ ), то эффект Керра противоположен по знаку  $\Delta a$  при всех значениях  $x$ , а при возрастании  $x$  убывает по абсолютной величине до нуля. При всех значениях  $\vartheta$  роль нормальной составляющей диполя  $\mu_0 \sin \vartheta$  возрастает с уменьшением  $x$ , вследствие чего при  $\vartheta > 55^\circ$  ЭДЛ может менять знак в области малых  $x$ .

Имеющиеся экспериментальные данные [63, 65, 67, 69] подтверждают общий характер зависимости  $K$  от  $x$ , предсказываемый кривыми рис. 17. Это иллюстрирует рис. 18, где точками представлена зависимость относительной величины постоянной Керра  $K/K_\infty$  от  $x$  для ПХГИЦ, КЦ, ПХФС.

С использованием величины постоянной Керра в гауссовой области молекулярных масс  $K_\infty$ , а также оптической анизотропии мономерного звена  $\Delta a$ , определенной из ДЛП, вычислена по формуле (25) параллельная составляющая дипольного момента мономерного звена  $\mu_{0\parallel} = \mu_0 \cos \vartheta$ , ответственная за эффект Керра в гауссовой области длины цепи. Так, для ПХГИЦ получено значение  $\mu_{0\parallel} = 2.3$ ; для КЦ – 1.2 и для ПХФС – 0.2 дебая.

Экспериментальные зависимости (рис. 18) отличаются не только абсолютной величиной и знаком эффекта Керра (для ПХГИЦ он положителен, для двух остальных – отрицателен), но и крутизной, которая определяется углом  $\vartheta$ . Характер зависимости постоянной Керра от молекулярной массы является в настоящее время единственным методом определения угла  $\vartheta$ , образуемого дипольным моментом мономерного звена с направлением цепи. Теоретические кривые (рис. 18), построенные по уравнению (24), совпадают с экспериментальными точками при определенных значениях углов  $\vartheta$ . Так, для ПХГИЦ получено  $\vartheta = 30^\circ$ , для КЦ – 70 и для ПХФС – 75°. Определив  $\mu_{0\parallel}$  и угол  $\vartheta$ , можно оценить дипольный момент мономерного звена  $\mu_0$  и всей цепи в целом  $\mu$ .

На основании количественно определенных структурных и конформационных параметров цепи ( $S, \lambda, d, \mu_{0\parallel}, \vartheta, \mu_0, \mu$ ) для исследованных полимеров предложены их молекулярные структуры, характеризующиеся наличием в них продольных составляющих диполей мономерных звеньев, жестко связанных с цепью и ответственных за эффект Керра в гауссовой области молекулярных масс.

К таким структурам относятся конфигурации полиалкилизоцианата [76, 78] на рис. 19, эфира целлюлозы [76] на рис. 20 и лестничного полисилоксана [67, 76] на рис. 21 и 22.

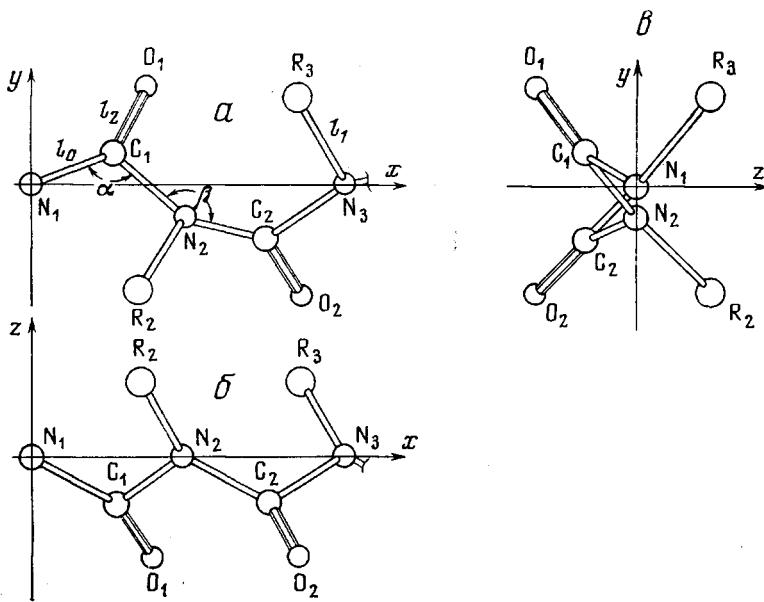


Рис. 19. Конформация цепи поликалицианата в трех проекциях:  
xy (a); xz (b) и yz (c);  $\alpha$  и  $\beta=120^\circ$ ;  $l_0=1,47$ ;  $l_1=1,47$ ,  $l_2=1,24 \text{ \AA}$

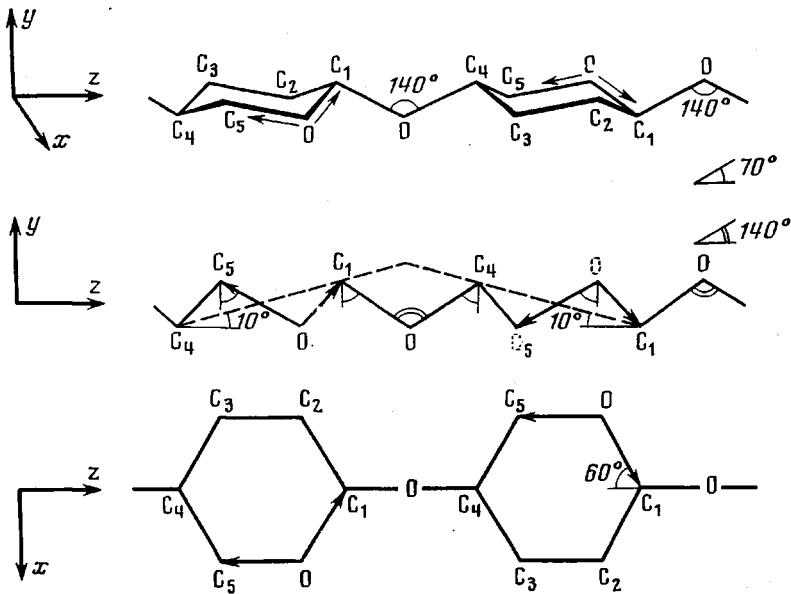


Рис. 20. Период идентичности полиглюкозидной цепи при угле в мостичном кислороде  $\alpha=140^\circ$

ЭДЛ в растворах гребнеобразных кристаллоподобных цепных молекул. Рассмотренный выше материал показывает, что большие электрооптические эффекты в растворах линейных жесткоцепных полимеров являются следствием ориентационно-полярной упорядоченности и повышенной равновесной и кинетической жесткости их основных цепей. Однако сходные электрооптические явления могут также наблюдаться в растворах некоторых специальных макромолекул гребнеобразного типа, в которых высокий внутримолекулярный ориентационно-полярный порядок реализуется в боковых цепных радикалах. Структурной особенностью таких макромолекул является наличие в их боковых цепях химических групп, способствующих образованию жидкокристаллической фазы, в то время как основная цепь молекулы является обычным гибкоцепным полимером. Типичными примерами полимеров такого типа

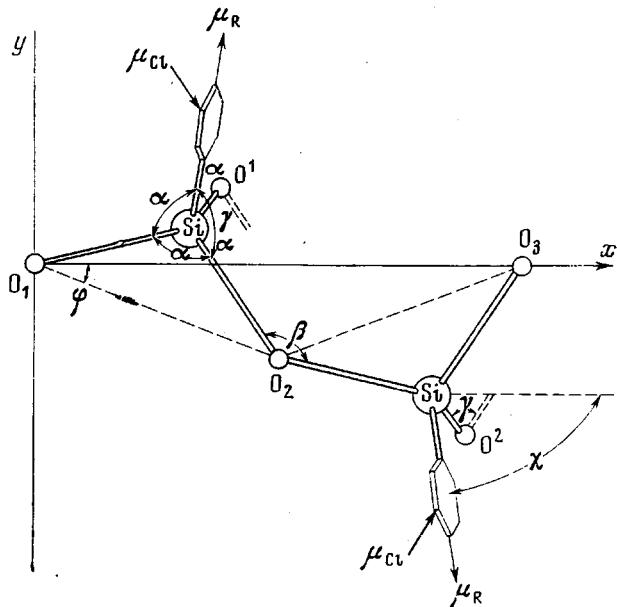


Рис. 21. Повторяющееся звено одного из тяжей молекулы лестничного ПХФС;  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  – атомы кислорода основной цепи;  $O^1$ ,  $O^2$ ,  $O^3$  – атомы кислорода в мостиках между цепями

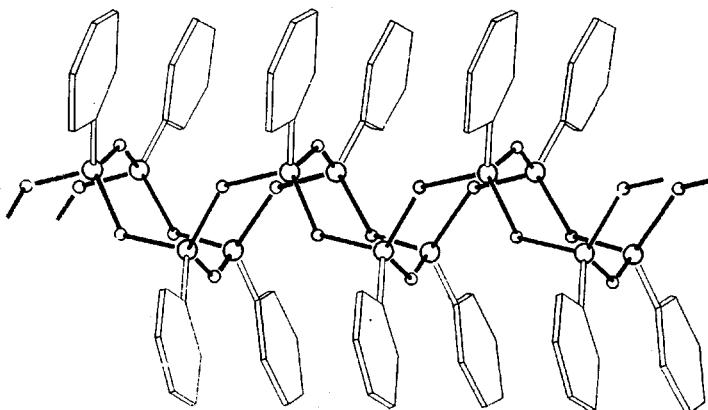


Рис. 22. Модель двухтяжевый молекулы лестничного полифенилсилоксана

могут служить полифенилметакриловые эфиры аллоксибензойных кислот (ПФЭАК) [89, 90], полинонилоксибензамидстирол (ПНОБС) [91] и полизетиловый эфир метакрилилоксибензойной кислоты (ПЦЭМ) [92]. Основную часть бокового радикала в первых двух полимерах составляет остаток аллоксибензойной кислоты – соединения, образующего термотропные нематические жидккие кристаллы. Сходную (хотя и менее нематогенную) структуру имеют боковые радикалы ПЦЭМ. Равновесная жесткость основной цепи этих макромолекул сравнительно невысока ( $S=20-25$ ) [93]. Однако, несмотря на невысокую равновесную жесткость основной цепи в растворах ПФЭАК и ПНОБС, наблюдается большое отрицательное по знаку ЭДЛ. Константы Керра составляют  $K=(10^{-8}-10^{-10}) \text{ см}^5 \cdot \text{г}^{-1} (\epsilon/300)^{-2}$  [89–91]. ЭДЛ в растворах ПЦЭМ значительно меньше по абсолютной величине, однако по знаку тоже отрицательно ( $K=-5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^5 \cdot \text{г}^{-1} (\epsilon/300)^{-2}$ ). В то же время ЭДЛ в растворах мономеров всех трех рассматриваемых веществ по знаку положительно, а по величине соответствует эффектам, наблюдавшимся в низкомолекулярных жидкостях с аналогичной структурой молекул. Положительный знак ЭДЛ в растворах мономеров указывает на то, что в ориентации мономерной молекулы в электрическом поле решающую роль играет составляющая дипольного момента  $\mu_{||}$ , параллельная оси  $L$ , наибольшей оптической поляризуемости мономера, т. е. параллельная его алкильной цепи (рис. 23, а). Напротив, в полимерной молекуле, где основная цепь является

осью симметрии, составляющие дипольных моментов  $\mu_{\parallel}$  боковых радикалов, нормальных главной цепи, оказываются взаимно компенсированными, и в наблюдаемом экспериментально ЭДЛ решающую роль играют составляющие мономера  $\mu_{\perp}$ , параллельные основной цепи молекулы  $L$  (рис. 23, б). Поэтому при ориентации макромолекулы в электрическом поле ее боковые цепные группы располагаются нормально к направлению поля, что приводит к отрицательному эффекту Керра. Таким образом, для молекул обсуждаемых полимеров характерно наличие осевого порядка в ориентациях  $\mu_{\perp}$  — составляющих диполей боковых групп, в результате которого каждая макромолекула может иметь значительный дипольный момент  $\mu$  в направлении ее оси  $L$  (рис. 23, б). Активную роль в ЭДЛ растворов этих полимеров играет оптическая анизотропия боковых цепных групп, величина которой тем больше, чем совер-

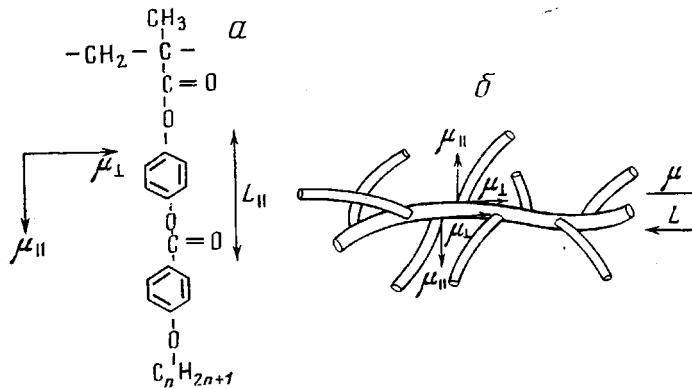


Рис. 23. К объяснению знака и величины двойного лучепреломления в электрическом поле для мономера (а) и полимеров (б) фенилметакрилиловых эфиров аллоксибензойных кислот

шеннее ориентационная упорядоченность их структуры. Оценка этой упорядоченности показывает, что в молекулах ПФЭАК и ПНОБС степень порядка в боковых группах близка к ориентационному порядку в нематических жидкких кристаллах. Указанный факт дает основание называть эти молекулы «кристаллоподобными» [94, 95]. Упорядоченность структуры боковых групп, равно как и корреляция их ориентации с ориентацией основной цепи, в молекулах ПЦЭМ выражена слабее, чем у ПФЭАК и ПНОБС, поскольку структура этих групп менее нематогенна, чем у последних двух полимеров. Этим и объясняется меньшая величина ЭДЛ, наблюданного в растворах ПЦЭМ.

Кинетика эффекта Керра в растворах рассматриваемых гребнеобразных молекул также специфична.

В растворах ПЦЭМ в синусоидальном поле низкочастотная дисперсия ЭДЛ не наблюдается даже для наиболее высокомолекулярных образцов ( $M=5 \cdot 10^5$ ) [92]. Это значит, что наблюдаемое двойное лучепреломление не может происходить по механизму вращения молекулы как целого, но является результатом мелкомасштабной (сегментальной) ориентации основной цепи за счет продольной составляющей дипольных моментов ее сегментов  $\mu_{s\parallel}$  (следовательно, и мономерных звеньев  $\mu_{\text{seg}}$ ). На это же указывает отсутствие зависимости  $K$  от  $M$ . В то же время оценка величины кинетического сегмента по его дипольному моменту показывает, что он содержит значительное число (20–30) мономерных звеньев в отличие от ситуации, которая, как мы видим, имеет место для типичных гибкоцепных полимеров.

Кооперативность движения участков цепи в молекулах ПФЭАК [89, 90] и ПНОБС [91] проявляется значительно сильнее. В их растворах наблюдается хорошо выраженная низкочастотная дисперсия ЭДЛ (рис. 24), свидетельствующая о наличии релаксационных явлений и о дипольном характере ориентационного процесса. Соответствующие времена релаксации лежат в области  $\tau \approx 10^{-4} \text{--} 10^{-5}$  сек., т. е. на пятьдесят порядков превышают значения  $\tau$ , характерные для обычных гибкоцепных полимеров. В то же время, как видно из рис. 24, область релаксации, а следовательно, и  $\tau$  практически не зависят от молекулярной массы полимера. Это значит, что и в данном случае механизм ориентации не сводится к вращению молекулы как целого, но включает внутримолекулярное движение участков цепи, размеры которых (в соответствии с большими величинами  $\tau$ ) значительно превосходят кинетические сегменты молекул ПЦЭМ.

Можно предполагать, что значительную роль в этом движении играет не только первая, но и более высокие моды, представленные на рис. 11.

Особенности внутримолекулярной организации кристаллоподобных гребнеобразных полимеров оказывают существенное влияние на формирование надмолекулярно-

го жидкокристаллического состояния в их растворах [95, 96]. В этих системах свойства как концентрированных растворов, так и полимеров в блоке определяются надмолекулярным порядком, образуемым боковыми цепями макромолекул. Это можно проиллюстрировать, анализируя электрооптические свойства при переходе от разбавленных растворов к концентрированным, или при изучении эффекта Керра в условиях, близких к температурам расслоения раствора.

На рис. 25 представлена температурная зависимость ЭДЛ растворов фенилметакрилилового эфира гексилоксибензойной кислоты в бензоле. Резкое увеличение отрицательного эффекта при понижении температуры является следствием улучшения внутримолекулярного ориентационно-полярного порядка в боковых группах полимера. Ситуация существенно изменяется при образовании надмолекулярной аг-

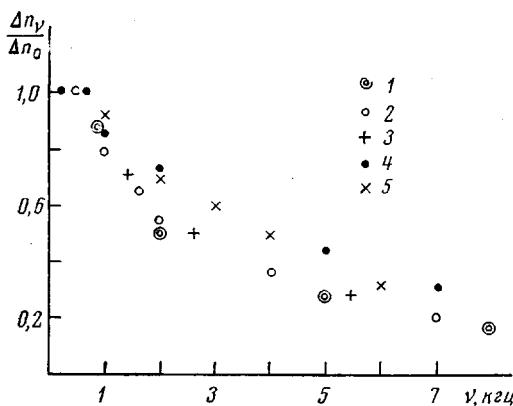


Рис. 24

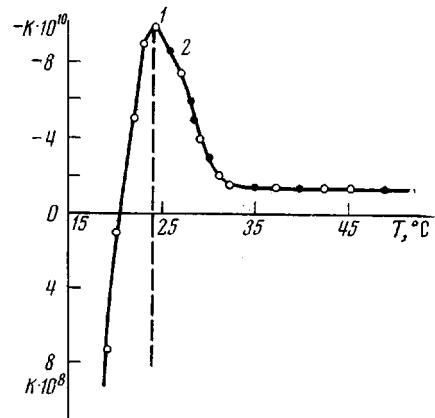


Рис. 25

Рис. 24. Зависимость  $\Delta n_\nu / \Delta n_0$  от  $\nu$  для ряда фракций полифенилметакрилилового эфира цетилоксибензойной кислоты с  $M \cdot 10^{-6} = 19,1$  (1), 9,9 (2), 6,3 (3), 2,98 (4), 1,1 (5)

Рис. 25. Зависимость константы Керра от температуры для растворов полиметакрилилфенилового эфира гексилоксибензойной кислоты в бензоле при  $c \cdot 10^2 = 0,77$  (1) и  $1,4 \text{ г}/\text{см}^3$  (2)

регации в растворе. Дальнейшее понижение температуры (или увеличение концентрации полимера) и приближение ее к температуре осаждения полимера из раствора  $T_0$  (за  $10-12^\circ$  до  $T_0$ ) приводят к появлению большого положительного двойного лучепреломления, на два порядка превышающего максимальное значение константы Керра.

Характерно, что знак надмолекулярного эффекта Керра соответствует знаку электрооптического двойного лучепреломления в растворах соответствующего мономера, а также электрооптическим свойствам аллоксибензойных кислот [97]. Причина этого, очевидно, заключается в том, что решающую роль в образовании надмолекулярной организации раствора играет взаимодействие боковых групп, принадлежащих не только одной макромолекуле, но и боковых групп, входящих в состав различных молекул, образующих надмолекулярную структуру раствора. В результате такого взаимодействия осью симметрии, т. е. осью ориентационного порядка внутри надмолекулярных агрегатов, является направление боковых цепей, образующих лиотропный жидккий кристалл. Направление основных молекулярных цепей при этом может быть и неупорядочено. Из рис. 26 видно, что надмолекулярная жидкокристаллическая организация приводит не только к однородной ориентации продольных осей цепных боковых групп макромолекул, но также и продольных составляющих диполей боковых групп  $\mu_{||}$ , которые играют активную роль в надмолекулярном эффекте, обеспечивая его положительный знак. Нормальные составляющие  $\mu_{\perp}$  не образуют ориентационно-упорядоченной системы в отличие от того, что имеет место в неагрегированной молекуле обсуждаемого полимера. Следует подчеркнуть, что, хотя знаки ЭДЛ в молекулярном растворе и в агрегированном состоянии противоположны, механизмы, приводящие к наблюдаемым свойствам, в обоих случаях являются сходными. Эти механизмы сводятся к взаимодействиям цепных боковых групп молекул, приводящим к их параллельной ориентации как внутри молекулы, так и на надмолекулярном уровне. В этом проявляется тесная взаимосвязь между конформационными свойствами «гребнеобразных» макромолекул и лиотропной мезофазой, возникающей в их растворах.

Изложенный выше материал показывает, в какой мере электрооптический метод может служить средством получения информации о структуре и морфологии поли-

мерных молекул. В свете изложенных экспериментальных и теоретических результатов проявляется эффективность этого метода в применении к жесткоцепным и жидкокристаллическим структурам. Весьма существенна возможность использования как статического, так и динамического режимов электрического двойного лучепреломления, поскольку в этих условиях может быть получена количественная информация как о равновесной, так и о кинетической гибкости макромолекул. Вопрос о соотношении этих двух типов гибкости полимерных молекул является одним из важ-

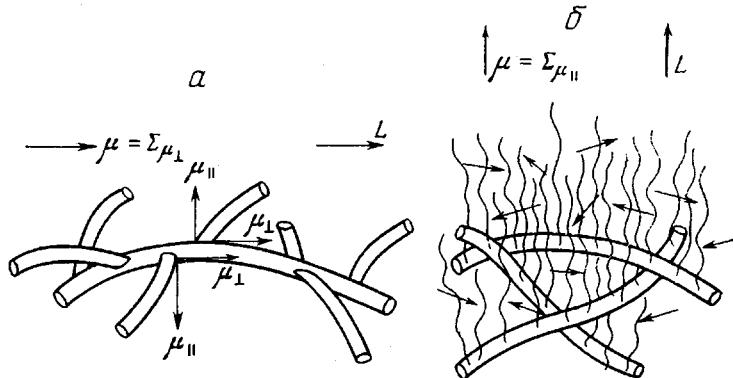


Рис. 26. К объяснению знака и величины электрического двойного лучепреломления в молекулярном (а) и агрегированном (б) растворах гребнеобразных полимеров

нейших в современной физике полимеров. Поэтому установление конкретной взаимосвязи между ними имеет существенное значение для формирования общих представлений о физико-механических и электрических свойствах полимерных молекул.

Физический институт  
Ленинградского государственного  
университета им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
11 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, b. I, Berlin, 1952.
2. В. Цветков, В. Маринин, Докл. АН СССР, 62, 67, 1948.
3. В. Цветков, Н. Толстой, Докл. АН СССР, 31, 230, 1941.
4. В. Цветков, В. Маринин, Ж. эксперим. и теорет. физики, 18, 641, 1948.
5. Дж. В. Бимс, Успехи физ. наук, 13, 209, 1933.
6. J. Kerr, Phil. Mag., 50, 337, 446, 1875.
7. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.
8. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebn. exakt. Naturwiss., 25, 100, 1951.
9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
10. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
11. W. Kuhn, Kolloid-Z, 68, 2, 1934.
12. G. Porod, Monatsh. Chem., 80, 251, 1949.
13. A. Peterlin, H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, b. 2, Berlin, 1953.
14. P. Langevin, Compt. Rend., 151, 475, 1910.
15. M. Born, Ann. Phys., 55, 177, 1918.
16. В. А. Маринин, Л. В. Полякова, З. С. Королькова, Вестник ЛГУ, серия физ.-химич., 1958, вып. 3, 73.
17. В. Цветков, А. Петрова, Ж. техн. физики, 14, 289, 1944.
18. C. G. Le-Fevre, R. J. W. Le-Fevre, G. M. Parkins, J. Chem. Soc., 1958, 1468.
19. C. G. Le-Fevre, R. J. W. Le-Fevre, G. M. Parkins, J. Chem. Soc., 1960, 1814.
20. M. Arpneay, R. J. W. Le-Fevre, G. M. Parkins, J. Chem. Soc., 1960, 2890.
21. R. J. W. Le-Fevre, K. M. S. Sundaram, J. Chem. Soc., 1963, 1880.
22. R. J. W. Le-Fevre, K. M. S. Sundaram, J. Chem. Soc., 1963, 3188.
23. R. J. W. Le-Fevre, K. M. S. Sundaram, J. Chem. Soc., 1963, 3547.
24. Ю. Я. Гоглиб, Диссертация, Ленинград, Педагогический ин-т им. Герцена, 1956.
25. D. Dous, J. Chem. Phys., 41, 2656, 1964.
26. K. Nagai, I. Ishikawa, J. Chem. Phys., 43, 4508, 1965.
27. P. J. Flory, R. L. Jernigan, J. Chem. Phys., 48, 3823, 1968.
28. R. J. W. Le-Fevre, K. M. S. Sundaram, J. Chem. Soc., 1962, 1494.

29. R. J. W. Le-Fevre, K. M. S. Sundaram, J. Chem. Soc., 1962, 4003.  
 30. P. Doty, H. Wagner, S. Singer, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 32, 1947.  
 31. E. Y. Arlman, W. Boog, D. J. Coumon, J. Polymer Sci., 16, 543, 1953.  
 32. J. Hengstenberg, E. Schuch, Makromolek. Chem., 74, 55, 1964.  
 33. A. Crugnola, F. Danusso, J. Polymer Sci., B6, 535, 1968.  
 34. H. Benoit, Theses, Faculte des Sciences de L'universite de Strasbourg, Paris, 1950.  
 35. H. Benoit, Ann. Phys., 6, 561, 1951.  
 36. H. Benoit, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 49, 517, 1952.  
 37. C. T. O'Konski, H. Yoshioka, W. H. Orttung, J. Phys. Chem., 63, 1558, 1959.  
 38. K. Yoshioka, C. T. O'Konski, J. Polymer Sci., 6, A-2, 421, 1968.  
 39. N. C. Stellwagen, Ph. D. Thesis, University of California, Berkeley, 1967.  
 40. H. Nakayama, K. Yoshioka, J. Polymer Sci., A3, 813, 1965.  
 41. M. Matsumoto, H. Watanabe, K. Yoshioka, Biopolymers, 6, 929.  
 42. K. Kikuchi, K. Yoshioka, Biopolymers, 12, 2667, 1973.  
 43. A. R. Foweraker, B. R. Jennings, Polymer, 16, 720, 1975.  
 44. I. Tinoco, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3476, 1955.  
 45. K. Yoshioka, C. T. O'Konski, Biopolymers, 4, 499, 1966.  
 46. R. M. Pytkowicz, C. T. O'Konski, Biochim. Biophys. Acta, 36, 466, 1959.  
 47. S. Krause, C. T. O'Konski, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5082, 1959.  
 48. S. Krause, C. T. O'Konski, Biopolymers, 1, 503, 1963.  
 49. P. Moser, P. G. Squire, C. T. O'Konski, J. Phys. Chem., 70, 744, 1966.  
 50. W. H. Orttung, J. Amer. Chem. Soc., 87, 924, 1965.  
 51. C. T. O'Konski, A. J. Haltner, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3604, 1956; 79, 5634, 1957.  
 52. T. Isemura, Y. Mukohata, Nippon Kagaku Zasshi, 80, 1558, 1959.  
 53. C. T. O'Konski, J. B. Applequist, Nature, 178, 1464, 1956.  
 54. C. T. O'Konski, R. M. Pytkowicz, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4815, 1957.  
 55. R. S. Wilkinson, G. B. Thurston, Biopolymers, 15, 1555, 1976.  
 56. K. Jamaoka, Ph. D. Thesis, University of California, Berkely, 1964.  
 57. M. Wallach, H. Benoit, J. Polymer Sci., 57, 41, 1962.  
 58. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, В. С. Сказка, Высокомол. соед., 7, 1111, 1965.  
 59. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 8, 1466, 1966.  
 60. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, В. С. Сказка, J. Polymer Sci., C 16, 3205, 1968.  
 61. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Пирогова, Высокомолек. соед., А9, 1575, 1583, 1967.  
 62. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Т. В. Пекер, Н. В. Цветкова, Докл. АН СССР, 207, 1173, 1972.  
 63. Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, Э. У. Уринов, Л. И. Кученко, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А17, 61, 1975.  
 64. В. Н. Цветков, Makromolek. Chem., 160, 1, 1972.  
 65. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, Высокомолек. соед., А15, 1248, 1973.  
 66. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, И. А. Курашева, Высокомолек. соед., А15, 400, 1973.  
 67. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Н. В. Погодина, Г. Ф. Колбина, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., А17, 2493, 1975.  
 68. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, Europ. Polymer J., 7, 767, 1971.  
 69. Е. И. Рюмцев, Н. В. Погодин, Ю. П. Гетманчук, Высокомолек. соед., А17, 1719, 1975.  
 70. Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Н. В. Погодина, Т. В. Пекер, Высокомолек. соед., А18, 743, 1976.  
 71. A. Peterlin, H. Stuart, Hand und Jahrbuch d. Chem. Phys., 8, 26, 1943.  
 72. П. Дебай, Полярные молекулы, Гостехиздат, 1931.  
 73. Реология, под ред. Ф. Эйриха, Изд-во иностр. лит., 1962.  
 74. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebn. exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.  
 75. J. Hearst, J. Chem. Phys., 38, 1062, 1963.  
 76. Н. В. Погодина, Диссертация, Ленинград, ЛГУ, 1975.  
 77. Н. В. Погодина, К. С. Поживилко, Х. Даутценберг, К. И. Линов, Б. Филипп, Е. И. Рюмцев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., В18, 851, 1976.  
 78. В. Н. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.  
 79. A. M. North, Chem. Soc. Rev., 1, 49, 1972.  
 80. П. Дебай, Г. Закк, Теория электрических свойств молекул, ОНТИ, 1936.  
 81. W. Kuhn, N. Dührkop, H. Martin, Z. phys. Chem., B45, 121, 1939.  
 82. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, Гостехиздат, 1949.  
 83. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирина, Р. И. Драгилева, Высокомолек. соед., А10, 2132, 1968.  
 84. A. Peterlin, H. A. Stuart, Z. Phys., 112, 129, 1939.  
 85. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 205, 328, 1972.  
 86. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 165, 360, 1965.  
 87. W. Kuhn, Helv. chim. acta, 31, 1092, 1948.

88. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Н. В. Погодина, Докл. АН СССР, 224, 112, 1975.  
 89. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A11, 2528, 1968.  
 90. V. N. Tsvetkov, E. I. Rjumtsev, I. N. Shtennikova, E. V. Korneeva, B. A. Krentsel, Ju. B. Amerik, Europ. Polymer J., 9, 481, 1973.  
 91. Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Н. В. Погодина, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Высокомолек. соед., A18, 439, 1976.  
 92. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Н. В. Погодина, Г. Ф. Колбина, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Ю. Б. Америк, А. А. Батурина, Высокомолек. соед., A18, 2016, 1976.  
 93. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, Е. В. Корнеева, Б. А. Кренцель, Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Высокомолек. соед., A15, 2158, 1973.  
 94. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A11, 132, 1969.  
 95. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., A13, 506, 1971.  
 96. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A14, 67, 1972.  
 97. Е. И. Рюмцев, В. Н. Цветков, Оптика и спектроскопия, 26, 607, 1969.

УДК 541(64+24)

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛОВ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ

*Будтов В. П., Подосенова И. Г., Егорова Е. И.*

Описана методика анализа вида ММР полимеров, не отягощенная информацией об абсолютном значении моментов ММР. Сущность методики заключается в анализе соотношения между моментами ММР, характеризующими как высокомолекулярную, так и низкомолекулярную часть ММР. Возможности использования методики для анализа и сопоставления промышленных образцов проиллюстрированы на примерах изменения вида ММР в зависимости от условий полимеризации стирола.

Вследствие статистического характера реакций полимеризации любой реальный синтезируемый полимер представляет собой смесь полимергомологов различной ММ. Информация о ММР полимеров (его форма, положение максимума, асимметрия и т. д.) зависит от используемого метода анализа ММР. При этом для описания пол-

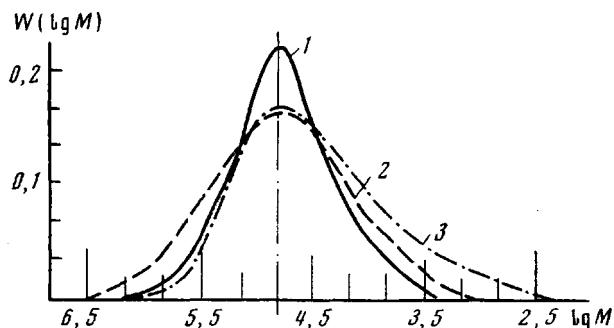


Рис. 1. Экспериментальные дифференциальные функции ММР, близкие к нормальному логарифмическому с  $\bar{M}_z/\bar{M}_w = \bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,1$  (1) и 4,4 (2); к  $\gamma$ -распределению с  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4,3$  и  $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 2,1$  (3)

ного ММР и для анализа влияния молекулярных характеристик на свойства полимерного материала особенно важно количественное описание высоко- и низкомолекулярных долей ММР. Именно эти части ММР отражают особенности процесса полимеризации и дают большое разнообразие физико-механических и эксплуатационных свойств материалов [1, 2].