

УДК 541.64:535.557

**ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ  
АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДГИДРАЗИДА  
В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ**

*Цветков В. Н., Коломиец И. Н., Лезов А. В.,  
Степченков А. С.*

Определены экстраполированные к нулевой концентрации значения удельной постоянной Керра  $K$ . Полученные экспериментальные данные хорошо описываются теоретической зависимостью  $K$  от контурной длины молекул полиамидгидразида для кинетически жестких червеобразных цепей. С помощью теории определена величина угла наклона дипольного момента мономерного звена к направлению цепи полиамидгидразида  $\theta = (81,5 \pm 1,5)^\circ$ . Сопоставление значений времени релаксации, полученных из кривых спада двойного лучепреломления после окончания электрического импульса, с характеристической вязкостью некоторых образцов полиамидгидразида подтверждает вывод о высокой кинетической жесткости его макромолекул.

Исследования динамооптических [1] и гидродинамических [2] свойств растворов пара-ароматического полиамидгидразида (ПАГ) в ДМСО позволили установить, что конформация его молекул может быть моделирована червеобразной цепью с большой равновесной жесткостью. На обширном экспериментальном материале было показано [3, 4], что измерение электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ, эффект Керра) является одним из основных методов изучения электрической структуры и кинетики вращательного движения жесткоцепных макромолекул.

В данной работе изучали эффект Керра в растворах ряда образцов ПАГ, ММ и характеристические вязкости  $[\eta]$  которых по данным работ [1, 2] приведены в таблице.

Измерение ЭДЛ растворов ПАГ в ДМСО в постоянном и переменном синусоидальном электрическом поле затруднено вследствие электропроводности растворов, вызывающей оптические неоднородности, которые маскируют эффект Керра. В связи с этим в работе использовали методику измерения ЭДЛ в импульсном электрическом поле, которая позволила при достаточно малой длительности (менее  $3 \cdot 10^{-4}$  с) и низкой частоте следования (1–5 Гц) импульсов избавиться от мешающего влияния электропроводности.

Импульсное электрическое поле формировали с помощью ключевой схемы с частичным разрядом накопительной емкости (рис. 1). Ключом служили три параллельно соединенных триода ГИ-41, которые открывались положительными импульсами с генератора Г5-6А и вызывали разряд накопительного конденсатора С. Таким образом на сопротивления нагрузки R и ячейке Керра Я формировалась прямоугольные импульсы, амплитуду которых регулировали изменением напряжения выпрямителя В, заряжающего конденсатор С, и измеряли цифровым вольтметром В4-6. Измерения проводили при длительности импульсов  $8 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-4}$  с.

**Гидродинамические и электрооптические характеристики  
образцов ПАГ в ДМСО**

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-1} \text{ м}^3/\text{кг}$	$M \cdot 10^{-4}$	$x$	$K \cdot 10^{18} \text{ м}^5/\text{кг} \cdot \text{В}^2$	$\langle \tau \rangle \cdot 10^6, \text{ с}$	$F$
<b>1</b>	6,00	3,40	6,83	1,78	7,8	0,42
<b>2</b>	4,20	2,40	4,82	1,42	4,6	0,37
3	3,80	1,90	3,82	1,30	—	—
4	1,72	1,20	2,41	0,26	2,8	0,12
5	1,48	1,10	2,01	0,36	—	—
6	1,10	0,90	1,81	0,16	—	—
7	0,87	0,86	1,73	0,11	—	—
8	0,50	0,52	1,05	0,03	—	—

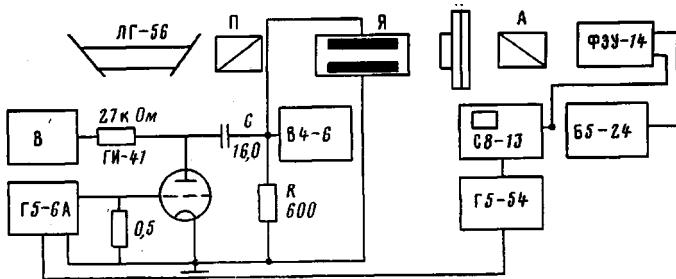


Рис. 1. Схема установки для измерения ЭДЛ в импульсном поле; П – поляризатор, Я – ячейка Керра, К – эллиптический компенсатор с отсчетным лимбом, А – анализатор, В – выпрямитель

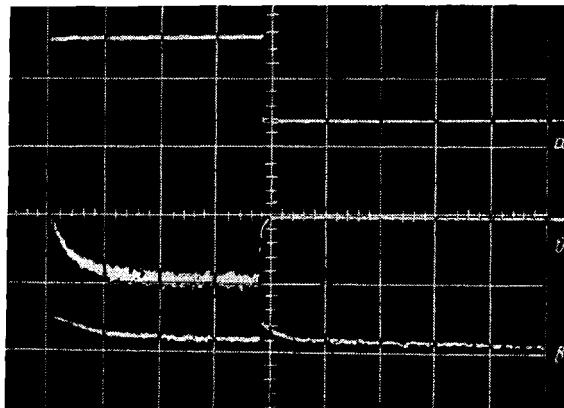


Рис. 2. Осциллограмма электрического импульса, подаваемого на ячейку Керра (а), импульса фототока (образец 1) при азимуте компенсатора  $\varphi=0$  (б) и в положении «компенсации», когда интенсивность света в течение электрического импульса и в промежутках между импульсами одинакова (в)

Ячейка Керра представляла собой два полуцилиндрических электрода из титана длиной  $l=3$  см с зазором 0,03 см, вставленных через молибденовые стержни в стеклянную трубку, к торцам которой были приклейены оптические стекла.

Для измерения ЭДЛ применяли оптическую схему [3, 5, 6], в которой использовали эллиптический компенсатор без полутеневого устройства с разностью хода 0,01 длины световой волны  $\lambda$ . Источником света служил гелий-неоновый лазер ( $\lambda=632,8$  нм). Вышедший из анализатора свет преобразовывался фотоумножителем ФЭУ-14 в фототок, постоянная составляющая и импульсные изменения которого регистрировались на экране осциллографа С8-13.

При определении величины и знака ЭДЛ компенсатор поворачивался в направлении, соответствующем уменьшению амплитуды импульса фототока и устанавливался в положение  $\varphi$ , при котором интенсивность света одна и та же в течение действия электрического поля и во время пауз между импульсами (рис. 2, в). В этих условиях «компенсации» выполняется соотношение

$$\delta = -2\delta_0 \sin 2\varphi \quad (\delta, \delta_0 \ll 1),$$

где  $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n l$  – разность фаз, вызванная ЭДЛ  $\Delta n$  в ячейке Керра;  $\delta_0$  – разность

фаз, вносимая компенсатором;  $\varphi$  – азимут компенсатора, отсчитываемый от направления оптической оси поляризатора. Знак  $\varphi$  определяет знак измеряемой анизотропии. Погрешность измерения  $\varphi$  не превышала  $\pm 10$  мин, что приводило к ошибке в определении разности необыкновенного и обычного показателей преломления  $\Delta n \pm 2 \cdot 10^{-9}$ .

На рис. 3 представлена зависимость величины  $\Delta n$  ЭДЛ от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$  для растворов образцов 1 и 4 (таблица) при различных концентрациях  $c$ . При всех концентрациях  $\Delta n$  пропорционально  $E^2$  (закон Керра) и положительно по знаку, так же как для чистого ДМСО (кривая 1). Это позволяет по наклонам прямых (рис. 1) определить удельные постоянные Керра  $K = \Delta n / c E^2$  ( $\Delta n$  – избыточное над

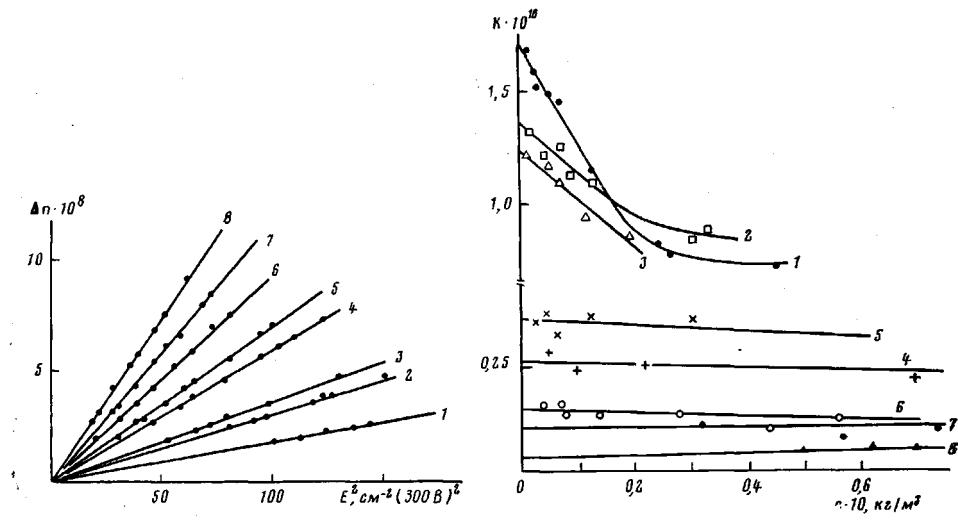


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость ЭДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$  образцов 1 (2, 4, 6, 7) и 4 (3, 5, 8). Различным кривым соответствуют концентрации раствора  $c=0$  (1); 0,07 (2); 1,03 (3); 0,28 (4); 2,23 (5); 0,52 (6); 0,70 (7) и 7,01  $\text{kg}/\text{m}^3$  (8)

Рис. 4. Концентрационные зависимости удельной постоянной Керра  $K$  образцов ПАГ в ДМСО. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

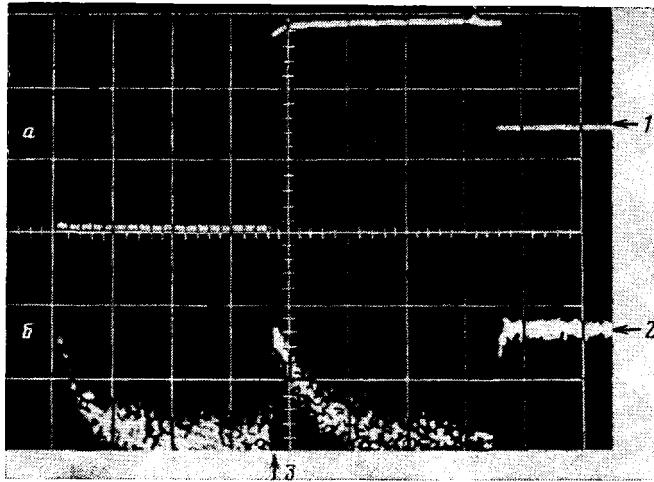


Рис. 5. Осциллограмма электрического импульса с переменной полярностью (а) и соответствующего ему импульса фототока (б). Стрелки (1) и (2) указывают положение нулевого уровня соответственно электрического и оптического импульсов; стрелка (3) – положение провала в оптическом импульсе

растворителем ЭДЛ раствора) для всех растворов; экстраполированные на нулевую концентрацию удельные постоянные (рис. 4) приведены в таблице. Для ДМСО величина  $\Delta n/E^2 = 1,97 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$ .

Значения  $K$  для образцов ПАГ весьма велики, по порядку они совпадают с величинами  $K$  для спиральных полипептидов [3, 4], что указывает на высокую жесткость молекулярных цепей ПАГ, проявляющуюся в ЭДЛ. Другая особенность значений  $K$  – весьма резкая зависимость их от ММ также характерна для жесткоцепных полимеров, для которых эффект Керра вызван дипольной ориентацией макромолекул [3].

Для выяснения механизма ориентации молекул ПАГ, ответственного за наблюдаемое ЭДЛ, проводили специальные опыты, в которых на ячейку Керра подавалось электрическое поле в форме двух последовательных им-

пульсов равной амплитуды, по противоположной полярности, которые формировались с помощью двухканального генератора типа Г5-7А. На рис. 5, а представлена осциллограмма указанных электрических импульсов. В таком знакопеременном импульсном поле после быстрого обращения полярности наблюдали провал в импульсе фототока (рис. 5, б), что соответствовало последовательному спаду и нарастанию ЭДЛ и непосредственно свидетельствовало о дипольно-ориентационном механизме ЭДЛ [5] за счет постоянных диполей, жестко связанных с молекулами ПАГ.

Эти результаты показывают, что равновесные электрооптические свойства молекул ПАГ следует интерпретировать с позиций теории эффекта Керра для кинетически жестких червеобразных цепей [4, 7]. Согласно последней, зависимость постоянной Керра  $K$  от относительной длины молекулярной цепи  $x = 2M/M_L A$  ( $A$  — длина сегмента Куна,  $M_L$  — ММ единицы длины цепи) определяются соотношением

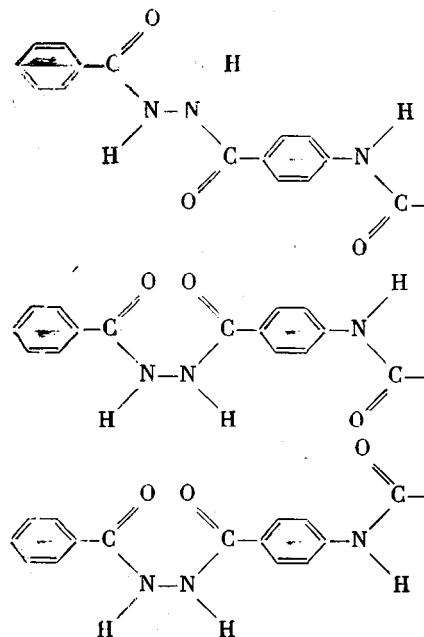
$$\frac{K}{K_\infty} = \frac{3}{5} \frac{\frac{5}{3}x - \frac{52}{9} - \frac{2}{27x}(1-e^{-3x}) + \frac{8}{x}(1-e^{-2x}) - 2e^{-x}}{x - 0,8[1 - (1-e^{-x})/x]} \cdot \left\{ 1 - 0,6 \operatorname{tg}^2 \theta \frac{1 - (1-e^x)/x}{x - 0,8[1 - (1-e^{-x})/x]} \right\} \quad (1)$$

Здесь  $K_\infty$  — значение  $K$  в гауссовой области ( $x \rightarrow \infty$ ), равное

$$K_\infty = \frac{2\pi N_A}{135n} \left( \frac{n^2+2}{kT} \right)^2 Q^2 \Delta a (\mu_0^2/M_0) S^2 \cos^2 \theta, \quad (2)$$

где  $M_0$  ММ мономерного звена цепи;  $\mu_0$  и  $\Delta a$  — его дипольный момент и оптическая анизотропия соответственно;  $\theta$  — угол, образуемый диполем  $\mu_0$  с направлением цепи;  $S$  — число мономерных звеньев в сегменте Куна;  $n$  — показатель преломления раствора;  $Q$  — множитель внутреннего поля, равный  $(\epsilon+2)/3$  по Лоренцу и  $3/(2\epsilon+1)$  по Онзагеру ( $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя, равная 49 для ДМСО).

На рис. 6 точками представлены экспериментальные величины  $K$  в зависимости от  $M$  или  $x$  (по данным таблицы). Значения  $x$  вычислены с использованием известных  $A=53$  нм [2, 4] и  $M_L=18,7 \cdot 10^8$  Дальтон/см. Ниже приведены возможные конфигурации периода идентичности молекулярной цепи ПАГ.



Сплошной кривой 1 изображена теоретическая зависимость (1), в которой для наилучшего согласия с экспериментальными данными принято  $K_\infty = 3,78 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{В}^2$  и  $\theta = (61,5 \pm 1,5)^\circ$ ; пунктирные кривые 2 и 3, представляющие зависимость (1) при  $\theta = 60$  и  $63^\circ$  соответственно, характеризуют погрешность в определении угла  $\theta$ .

Зная  $K_\infty$  и  $\theta$  и используя известные [4] значения  $\Delta a = 58 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  и  $S = 105$ , можно по формуле (2) вычислить дипольный момент мономерного звена  $\mu_0$  ПАГ (в качестве «мономерного звена» принимали третью часть периода идентичности цепи). Полученные таким образом значения  $\mu_0$  существенно зависят от выбора  $Q$  и при учете внутреннего поля по Лоренцу оказываются равными  $0,6D$ , а по Онзагеру —  $6D$  ( $1D = 3,36 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ ).

С другой стороны, величина  $\mu_0$  может быть оценена по схеме аддитивности диполей валентных связей ( $\mu_{c-o} = 2,8D$ ,  $\mu_{n-n} = 1,3D$  и  $\mu_{c-n} = 0,6D$ ) [8], входящих в период идентичности, если учесть, что молекулярная

цепь ПАГ может быть аппроксимирована коленчатым валом [9] с валентным углом  $120^\circ$ . Такая оценка показывает, что в зависимости от конформаций цепи, некоторые из которых изображены на рис. 6, значение  $\mu_0$  может изменяться от 1 до  $3D$ . Эта величина лежит в пределах возможных экспериментальных значений  $\mu_0$ , получаемых с использованием различных множителей  $Q$  в формуле (2).

Однако для обсуждаемых здесь вопросов гораздо существеннее не абсолютная величина  $\mu_0$ , оценить которую в столь полярном растворителе, как ДМСО можно лишь весьма приближенно, а угол наклона  $\theta$  дипольного момента  $\mu_0$  к направлению цепи. Исходя из структуры «коленчатого вала» и дипольных моментов валентных связей цепи, легко показать, что для различных конформаций (рис. 6) угол  $\theta$  может лежать в пределах  $60-80^\circ$ , что достаточно хорошо коррелирует с найденными выше экспериментальными значениями  $\theta = 61,5^\circ$ .

Таким образом, в молекулярных цепях ПАГ продольная составляющая мономерного диполя  $\mu_0 \cos \theta$  значительно меньше его нормальной составляющей  $\mu_0 \sin \theta$ . Вместе с тем эффект Керра в растворах ПАГ положителен (совпадает по знаку с  $\Delta a$ ) и весьма велик (особенно для больших  $M$ ), хотя, согласно уравнению (2), положительный вклад в ЭДЛ вносит именно продольная составляющая  $\mu_0 \cos \theta$ . В этой особенности проявляется способность продольных составляющих мономерных диполей «накапливаться» в цепной молекуле с возрастанием ее длины [7]. Напротив, нормальная составляющая  $\mu_0 \sin \theta$ , которая не «накапливается» с ростом цепи, проявляется в ЭДЛ в тем большей степени, чем ниже ММ полимера. Этим объясняется весьма резкое уменьшение  $K$  в растворах ПАГ с уменьшением  $M$  (таблица). При дальнейшем уменьшении  $M$  можно ожидать перемены знака ЭДЛ (рис. 6).

Используемая импульсная схема позволяла исследовать кинетику эффекта Керра путем изучения кривых установления и спада ЭДЛ при включении и выключении электрического импульса соответственно. Зависимости от времени величины фототока при нарастании и спаде  $\Delta n$  фиксировались на экране запоминающей электронно-лучевой трубы осциллографа С8-13 (рис. 7). Постоянная времени нагрузки фотоумножителя не превышала  $10^{-8}$  с. Для регистрации спада фототока при достаточно быстрой развертке осциллографа запуск развертки задерживался на время длительности импульса с помощью генератора Г5-54 (рис. 1). Из соответствующих ос-

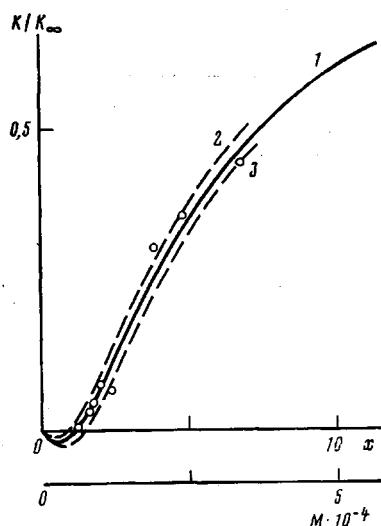


Рис. 6. Зависимость приведенной постоянной Керра  $K/K_\infty$  от  $x$  и  $M$  для  $\theta = 61,5^\circ$  (1),  $60^\circ$  (2),  $63^\circ$  (3). Экспериментальные точки соответствуют  $K_\infty = 3,78 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{В}^2$

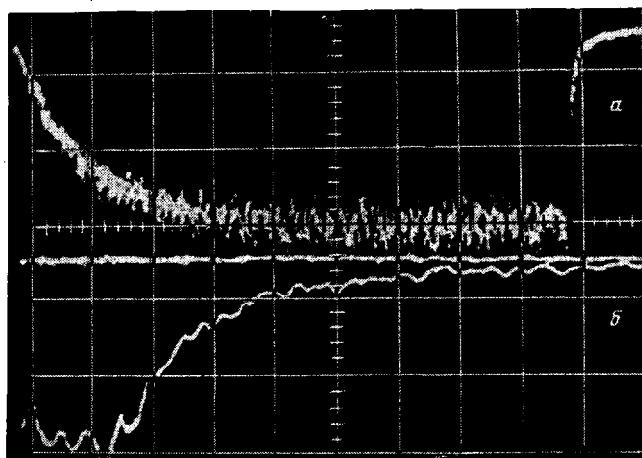


Рис. 7. Осциллографмма нарастания (коэффициент развертки  $2 \cdot 10^{-5}$  с/деление) (а) и спада (коэффициент развертки  $10^{-6}$  с/деление) (б) импульса фототока

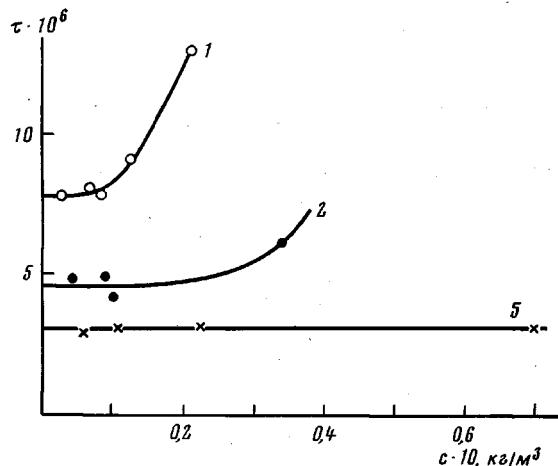


Рис. 8. Концентрационные зависимости времени релаксации  $\langle \tau \rangle$  образцов 1, 2 и 5 (цифры у кривых)

циллограмм для фототока  $I$  (рис. 7) получались зависимости приведенного ЭДЛ  $\Delta n(t)/\Delta n_0$  от времени при установлении и спаде эффекта. При этом использовалось соотношение  $(\Delta n(t)/\Delta n_0) = (I(t)/I_0)^{1/n}$ , где  $\Delta n_0$  и  $I_0$  — значения ЭДЛ и фототока для равновесного эффекта полимера.

Если установление ЭДЛ ПАГ хорошо аппроксимировалось экспоненциальной функцией, то кривые спада  $\Delta n(t)/\Delta n_0$  обычно не могли быть аппроксимированы экспонентой с одним временем релаксации  $\tau$ , что указывало на полидисперсность по ММ изучаемых образцов ПАГ. Для характеристики полидисперсности определяли две средние величины:  $\langle 1/\tau \rangle$  из начального наклона кривой  $\Delta n(t)$  и  $\langle \tau \rangle$  из площади под этой кривой. Произведение  $\langle 1/\tau \rangle \langle \tau \rangle$ , характеризующее ширину ММР полимера для различных образцов ПАГ, лежало в пределах от 1,5 до 2,5.

Значения  $\langle \tau \rangle$ , экстраполированные на нулевую концентрацию для некоторых образцов (рис. 8), представлены в таблице. Сопоставление их с молекулярными массами  $M$  и характеристическими вязкостями соответствующих образцов  $[\eta]$  по уравнению

$$1/\epsilon \langle \tau \rangle = FRT/M[\eta]\eta_0$$

позволяет вычислить коэффициенты  $F$ , значения которых приведены в таблице.

Полученные величины  $F$  соответствуют теоретическим значениям, которые можно ожидать для кинетически жестких цепных молекул, участ-

вующих в процессе релаксации ЭДЛ по механизму «крупномасштабного» вращения как целого в растворе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Михайлова Н. А., Волохина А. В., Калмыкова В. Д. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 191.
2. Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Астапенко Э. П., Окатова О. В., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 320.
3. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Погодина Н. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2141.
4. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2606.
5. Fredericq E., Houssier C. Electric dichroism and electric birefringence. Oxford: Clarendon Press, 1973, p. 48.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964.
7. Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 328.
8. Минкин В. И., Осинов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968, с. 75.
9. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 1621.

Институт физики Ленинградского  
государственного университета  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
9.I.1981

#### ELECTRICAL BIREFRINGENCE OF SOLUTIONS OF AROMATIC POLYAMIDE HYDRAZIDE IN DIMETHYL SULFOXIDE

*Tsvetkov V. N., Kolomiets I. P., Lezov A. V.,  
Steptchenkov A. S.*

#### Summary

The birefringence in impulse electrical field for solutions of some samples of *p*-aromatic polyamide hidrazide (PAH) in DMSO has been studied. The values of specific Kerr constant *K* extrapolated to the zero concentration are determined. The obtained experimental data are well described by the theoretic dependence of *K* on the outline length of PAH molecules for kinetically rigid worm-like chains. The value of the angle between dipole moment and direction of PAH chain is theoretically calculated being equal to  $(61.5 \pm 1.5)^\circ$ . The comparison of values of relaxation time found from the curves of birefringence decay after cessation of electrical impulse with the intrinsic viscosity of some PAH samples confirms the conclusion about the high kinetic rigidity of its macromolecules.