

УДК 541(25+64):532.77

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА КЕРРА В РАСТВОРАХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Цветков В. Н.

Работа посвящена дальнейшему развитию теории эффекта Керра в растворах жесткоцепных полимеров, молекулы которых моделируются червеобразными цепями. С учетом различия в продольно-дипольной и поперечно-дипольной жесткостях молекулярной цепи получены соотношения, выражающие зависимость постоянной Керра от длины полимерной цепи. Показано, что отличие поперечно-дипольной гибкости цепи от ее продольно-дипольной гибкости существенно влияет на характер молекулярно-массовой зависимости эффекта Керра в полимерных растворах.

Электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ, эффект Керра), измеренное в равновесных условиях в растворе жесткоцепного полимера, имеет характерную зависимость от молекулярной массы последнего [1, 2]. Понять эту зависимость можно, используя теорию электрооптических свойств червеобразных цепей [1–3].

Исходным соотношением при этом может служить известное выражение Ланжевена – Борна для постоянной Керра K в растворе неполимерных молекул с осевой симметрией оптических и диэлектрических свойств.

$$K = (\Delta n/cE^2)_{E \rightarrow 0} = B[(\gamma_1 - \gamma_2)/M][(\mu^2/2kT)(3 \cos^2 \theta - 1) + \delta_1 - \delta_2] \quad (1)$$

Здесь Δn – двойное лучепреломление в растворе с концентрацией c ($\text{г}/\text{см}^3$) в поле напряженностью E ; γ_1, γ_2 – оптические, δ_1, δ_2 – диэлектрические поляризуемости молекулы в направлении ее оси и нормальному к ней соответственно; θ – угол, образуемый диполем молекулы μ с ее осью; M – молекулярная масса; B – оптический коэффициент, равный

$$B = (2\pi N_A / 1215kTn)(n^2 + 2)^2(\epsilon + 2)^2 \quad (2)$$

В ансамбле свернутых цепных молекул полимера дипольный, оптический и диэлектрический члены, входящие в уравнение (1), являются статистическими величинами, усредненными по всем конформациям макромолекул. В соответствии с этим для раствора цепных молекул выражение (1) примет форму

$$K = (B/MkT) \langle (\gamma_1 - \gamma_2)[\mu^2(3 \cos^2 \theta - 1)/2kT + (\delta_1 - \delta_2)] \rangle, \quad (3)$$

где угловые скобки означают конформационное усреднение. Естественной осью симметрии оптических свойств цепной молекулы является вектор h , соединяющий концы молекулярной цепи, а усредненная разность двух ее главных оптических поляризуемостей в направлениях h и нормальному к нему в теории оптической анизотропии червеобразных цепей [4] определяется выражением

$$\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle = (3/5) \Delta a S x f_1(x) / f_2(x) \quad (4)$$

Здесь Δa – оптическая анизотропия мономерного звена цепи, S – число мономерных звеньев в сегменте Куна (длина A), $x = 2L/A = 2P/S$ – удвоенное число сегментов в свободно сочлененной цепи, моделирующей молекулу, контурная длина которой равна L , а степень полимеризации P . Функ-

ции $f_1(x)$ и $f_2(x)$ определяются выражениями

$$f_1(x) = x - 1 + e^{-x}, \quad f_2(x) = x^2 - 0,8f_1(x) \quad (5)$$

Разность двух главных диэлектрических поляризуемостей $\langle\delta_1 - \delta_2\rangle$ червеобразной цепи также определяется формулой (3) после замены в ней Δa на Δb — диэлектрическую анизотропию мономерного звена.

В соответствии с осевой симметрией оптических свойств цепной молекулы угол θ в формуле (3) означает угол между дипольным моментом μ макромолекулы и вектором h , а дипольный член, входящий в выражение (3), должен быть усреднен по всем конформациям молекулярной цепи

$$\langle \mu^2 (3 \cos^2 \theta - 1)/2 \rangle = \langle \mu_{\parallel}^2 - \mu_{\perp}^2 / 2 \rangle \quad (6)$$

Здесь μ_{\parallel}^2 и μ_{\perp}^2 — квадраты составляющих дипольного момента макромолекулы в направлениях, параллельном и перпендикулярном вектору h соответственно.

Для описания дипольных свойств свободносочлененной цепи Куном кроме геометрического сегмента A было введено понятие электрического (дипольного) сегмента как жесткой линейной последовательности однородно направленных дипольных моментов μ_0 мономерных звеньев цепи [5]. В этой модели число мономерных звеньев S в электрическом сегменте предполагается равным их числу в геометрическом сегменте, а соотношение между дипольными моментами мономерного звена μ_0 и сегмента μ_s определяется равенством $\mu_s = \mu_0 S$ независимо от направления диполя сегмента μ_s (и соответственно μ_0) — параллельно геометрическому сегменту A или нормально к нему. Иными словами, «дипольная» и «геометрическая» жесткости цепи в этой модели принимаются равными (рис. 1, a). Однако при этом учитывается различие в характеристиках векторного сложения сегментных диполей μ_s для двух случаев — когда направления μ_s и A совпадают ($\mu_s = \mu_{s\parallel}$) и когда μ_s перпендикулярен A ($\mu_s = \mu_{s\perp}$).

В первом случае из простых геометрических соображений ясно, что направление диполя μ всей цепи, составленного векторным суммированием диполей $\mu_{s\parallel}$, совпадает с направлением h , т. е. для любой молекулярной конформации в уравнении (6) угол θ и μ_{\perp} равны нулю и выполняется равенство $\mu_{\parallel}/\mu_{s\parallel} = h/A$. При этом при достаточной длине цепи (в гауссовой области) среднеквадратичная величина $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle$ (по аналогии с $\langle h^2 \rangle = NA^2$) определяется выражением

$$\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle = N \mu_{s\parallel}^2, \quad (7)$$

где N — число дипольных сегментов в цепи.

Во втором случае, когда сегментный диполь μ_s перпендикулярен к A (т. е. $\mu_s = \mu_{s\perp}$), средние квадраты $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle$ и $\langle \mu_{\perp}^2 \rangle$, согласно Куну, определяются выражениями

$$\begin{aligned} \langle \mu_{\parallel}^2 \rangle &= N \mu_{s\perp}^2 (h/L) / \mathcal{L}^*(h/L), \\ \langle \mu_{\perp}^2 \rangle &= N \mu_{s\perp}^2 [1 - (h/L) / \mathcal{L}^*(h/L)], \end{aligned} \quad (8)$$

где $\mathcal{L}^*(h/L)$ — обратная функция Ланжевена от параметра свернутости h/L цепи [6]. Из уравнения (8) следует, что с уменьшением свернутости цепи (при возрастании отношений h/L) $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle / N \mu_{s\perp}^2$ уменьшается, а $\langle \mu_{\perp}^2 \rangle / N^2 \mu_{s\perp}^2$ увеличивается.

Обобщение этих представлений на область червеобразных цепей и развитие на их основе теории эффекта Керра для ансамбля жесткоцепных молекул [1–3] позволили количественно интерпретировать экспериментальные данные по ЭДЛ в растворах жесткоцепных полимеров [3, 7], в том числе инверсию знака постоянной Керра при изменении молекулярного веса полимера [8].

Структурной единицей молекулы, моделируемой червеобразной цепью, является мономерное звено, имеющее дипольный момент μ_0 , в общем случае наклонный под углом ϑ к направлению цепи и потому характеризуемый двумя составляющими $\mu_{0\parallel} = \mu_0 \cos \vartheta$ и $\mu_{0\perp} = \mu_0 \sin \vartheta$, параллельной цепи и нормальной к ней соответственно. Геометрическая жесткость червеоб-

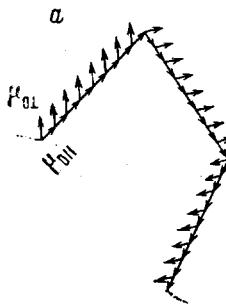


Рис. 1

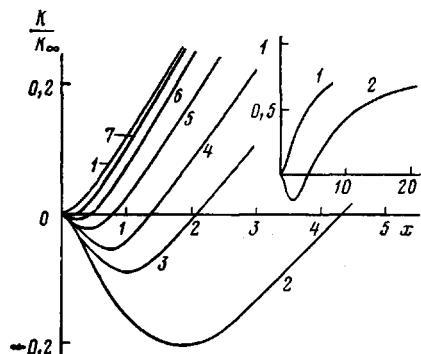
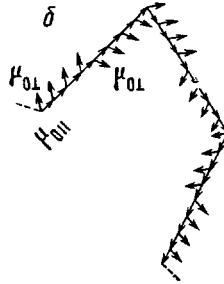


Рис. 2

Рис. 1. Цепь свободносочлененных дипольных сегментов. *а* — продольно-дипольная и поперечно-дипольная гибкости цепи равны ($\alpha=1$), *б* — продольно-дипольная гибкость цепи вдвое меньше поперечно-дипольной ($\alpha=2$)

Рис. 2. Зависимость отношения K/K_∞ от $x=2L/A$. Номера кривых соответствуют значениям угла ϑ и параметра α : 1 — $\vartheta=0^\circ$; 2 — $\vartheta=70^\circ$, $\alpha=1$; 3 — $\vartheta=70^\circ$, $\alpha=1.5$; 4 — $\vartheta=70^\circ$, $\alpha=2$; 5 — $\vartheta=70^\circ$, $\alpha=3$; 6 — $\vartheta=70^\circ$, $\alpha=5$; 7 — $\vartheta=70^\circ$, $\alpha=10$

разной цепи характеризуется числом мономерных звеньев $S/2$ в ее persistentной длине *a*, или их числом *S* в геометрическом сегменте Кунна.

В работах [1–3] принималась гипотеза Кунна о равенстве дипольной и геометрической жесткостей молекулярной цепи, что в отношении продольно-дипольной жесткости (характеризуемой числом $S_{\parallel}=S$ продольных составляющих $\mu_{0\parallel}$ мономерных диполей в электрическом сегменте), учитывая сказанное выше, не вызывает сомнения. Однако эта гипотеза может оказаться несостоятельной для многих встречающихся на практике жесткоцепных молекул. Так, в первую очередь это относится к цепным молекулам, имеющим конформацию «коленчатого вала», свойственную всем пара-ароматическим полиамида и полизэфиром [9]. Характерной особенностью таких молекул является высокая геометрическая жесткость цепи при наличии значительной свободы вращений полярных атомных групп молекулы вокруг пара-ароматических осей, параллельных направлению молекулярной цепи. Эти вращения не приводят к сколько-нибудь значительным искривлениям цепи и потому практически не влияют на ее геометрическую и продольно-дипольную жесткости. Однако наличие указанных вращений означает резкое ослабление корреляции в ориентациях нормальных составляющих $\mu_{0\perp}$ диполей соседних мономерных звеньев и соответствующее уменьшение поперечно-дипольной жесткости цепи.

Поэтому для адекватного описания дипольных и электрооптических свойств цепных молекул в общем случае следует различать длины электрических сегментов, составленных из продольных $\mu_{0\parallel}$ и поперечных $\mu_{0\perp}$ составляющих дипольных моментов μ_0 мономерных звеньев, определяя дипольные моменты электрических сегментов $\mu_{s\parallel}$ и $\mu_{s\perp}$ выражениями

$$\mu_{s\parallel}=S_{\parallel}\mu_{0\parallel}=S_{\parallel}\mu_0 \cos \vartheta, \quad \mu_{s\perp}=S_{\perp}\mu_{0\perp}=S_{\perp}\mu_0 \sin \vartheta, \quad S_{\parallel}=S, \quad S_{\perp}=S/\alpha,$$

где $\alpha \geq 1$. Модель свободносочлененной цепи с коэффициентом $\alpha=2$ иллюстрирует рис. 1, б.

В соответствии с этим число *N* электрических сегментов в цепи в уравнении (7) следует заменить на $N=N_{\parallel}=P/S_{\parallel}=M/M_0 S$, а в обоих уравнениях (8) на $N_{\perp}=P/S_{\perp}=\alpha P/S=\alpha M/M_0 S$, где *M* и *M₀* — молекулярные массы полимера и мономерного звена соответственно.

Чтобы перейти к модели червеобразной цепи [10], правую часть уравнения (7) следует умножить на $1-(1-e^{-x})/x=f_1(x)/x$, после чего вместо выражения (7) будем иметь для среднего квадрата составляющей дипольного момента макромолекулы в направлении вектора *h*, полученной суммированием продольных составляющих $\mu_0 \cos \vartheta$ диполей мономерных звеньев

$$\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle = (M/M_0) S \mu_0^2 \cos^2 \vartheta f_1(x)/x, \quad (9)$$

где x — удвоенное число геометрических (или продольно дипольных) сегментов в цепи, а $f_1(x)$ определяется формулой (5).

Уравнения (8) требуют более существенных преобразований. Во-первых, поскольку в этих уравнениях величины $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle$ и $\langle \mu_{\perp}^2 \rangle$ получены за счет сложения нормальных составляющих μ_{\parallel} мономерных диполей, соответствующее им удвоенное число поперечно-дипольных сегментов в цепи равно не x , а αx , и потому правые части уравнений (8) должны быть умножены на $f_1(\alpha x)/\alpha x$. Во-вторых, как было показано ранее [4], для червеобразной цепи величина $(h/L)/\mathcal{Z}^*(h/L)$ является однозначной функцией числа сегментов $x/2$ в цепи. Если при этом речь идет о поперечно-дипольных сегментах, связь имеет вид

$$(h/L)/\mathcal{Z}^*(h/L) = \frac{1}{3} - 2f_1(\alpha x)/5f_2(\alpha x) \quad (10)$$

Выполнив все указанные преобразования, вместо первого из уравнений (8), будем иметь для среднего квадрата составляющей дипольного момента макромолекулы в направлении вектора h , полученной суммированием поперечных составляющих $\mu_0 \sin \theta$ диполей мономерных звеньев

$$\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle = (M/M_0)(S\mu_0^2/\alpha^2 x)f_1(\alpha x)[\frac{1}{3} - 2f_1(\alpha x)/5f_2(\alpha x)]\sin^2 \theta \quad (11)$$

Вместо второго из уравнений (8) для среднего квадрата составляющей дипольного момента макромолекулы в направлении, перпендикулярном к h , получим

$$\langle \mu_{\perp}^2 \rangle = 2(M/M_0)(S\mu_0^2/\alpha^2 x)f_1(\alpha x)[\frac{1}{3} + f_1(\alpha x)/5f_2(\alpha x)]\sin^2 \theta \quad (12)$$

Сумма значений $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle$ из уравнений (9) и (11) дает величину $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle$, входящую в выражение (6), а $\langle \mu_{\perp}^2 \rangle$ в формуле (6) определяется выражением (12). Таким образом, суммируя уравнения (9), (11) и (12) для червеобразной цепи, получаем

$$\begin{aligned} \langle \mu_{\parallel}^2 - \mu_{\perp}^2/2 \rangle &= (M/M_0)[f_1(x)/x][\cos^2 \theta - \\ &- 3f_1^2(\alpha x)\sin^2 \theta/5\alpha^2 f_1(x)f_2(\alpha x)] \end{aligned} \quad (13)$$

Подставляя выражение (13) в формулу (3) (с учетом уравнения (6)) и заменяя в формуле (3) $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle$ и $\langle \delta_1 - \delta_2 \rangle$, согласно выражению (4), окончательно получим

$$\frac{K}{K_\infty} = \frac{3\langle h^4 \rangle f_1^2(x)}{5\langle h^2 \rangle^2 f_2(x)} \left[1 - \frac{3f_1^2(\alpha x)}{5\alpha^2 f_1(x)f_2(\alpha x)} \operatorname{tg}^2 \theta + \frac{6kTx \Delta b}{5\mu_0^2 S f_2(x) \cos^2 \theta} \right]. \quad (14)$$

Здесь предельное значение постоянной Керра K в области $x \rightarrow \infty$

$$K_\infty = (B\Delta a/M_0 kT) \mu_0^2 S^2 \cos^2 \theta \quad (15)$$

Выражение (14) содержит множитель

$$\langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2 = [\frac{11}{3}x^2 - (2x+8)f_1(x) + \frac{2}{27}f_1(3x)]/f_1^2(x), \quad (16)$$

введенный для учета полидисперсности по конформациям в ансамбле червеобразных цепей [3, 11] и меняющийся от 1 до $\frac{5}{3}$ с изменением x от 0 до ∞ .

Из уравнений (9) и (11) видно, что средний квадрат составляющей молекулярного диполя параллельной h — величина $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle$ — образуется за счет суммирования квадратов как продольных составляющих мономерных диполей $\mu_0 \cos \theta$, так и их нормальных составляющих $\mu_0 \sin \theta$. Напротив, в средний квадрат $\langle \mu_{\perp}^2 \rangle$ составляющей молекулярного диполя, перпендикулярной к h , вносят вклад только квадраты нормальных составляющих мономерных диполей $\mu_0 \sin \theta$.

Согласно уравнениям (14) и (15), выражение для постоянной Керра K содержит три члена, из которых первый дает вклад, вносимый в K продольными составляющими $\mu_0 \cos \theta$ мономерных диполей, второй — их нормальными составляющими $\mu_0 \sin \theta$ и третий определяет величину ЭДЛ за счет диэлектрической анизотропии цепи. Знак первого члена совпадает со знаком Δa , знак второго противоположен ему. Знак третьего члена полу-

жителен, независимо от знака Δa (и соответственно Δb). С возрастанием длины цепи (параметра x) роль второго и третьего членов в ЭДЛ убывает и в области больших молекулярных масс, согласно уравнению (15), эффект Керра определяется только продольными составляющими мономерных диполей. В этом состоит принцип «накапливания» продольных дипольных составляющих в полимерной цепи с увеличением ее длины.

Особенно быстро убывает с увеличением x доля последнего, анизотропного члена, что хорошо видно из уравнения, следующего из выражений (14) и (15) при $x \rightarrow 0$

$$K_{x \rightarrow 0} = (B/kT)(\Delta a/M_0)(P\mu_0)^2 [(3 \cos^2 \vartheta - 1)/2 + kT\Delta b/P\mu_0^2] \quad (17)$$

В области малых x относительная роль второго (анизотропного) члена в уравнении (17) по сравнению с дипольным (первый член) убывает обратно пропорционально степени полимеризации P . Поэтому наибольшее относительное значение анизотропный член имеет для мономера ($P=1$), и его необходимо принимать в расчет при обсуждении электрооптических свойств последнего.

В зависимости от значений μ_0 , ϑ , Δa , Δb постоянная Керра для мономера может быть как положительной, так и отрицательной, и ее знак может совпадать со знаком величины K для высокомолекулярного полимера и быть противоположным ему. В последнем случае с увеличением молекулярной массы полимера наблюдается инверсия знака ЭДЛ. Структурные особенности гребнеобразных мезогенных молекул, приводящие к этому, рассмотрены в работе [12].

В случае линейных (не гребнеобразных) жесткоцепных полимеров практически единственным структурным условием для инверсии знака K является наличие в мономерном звене дипольного момента, наклоненного под достаточно большим углом ϑ ($\vartheta \geq 55^\circ$) к оси оптической симметрии звена. При этих условиях, согласно уравнению (17), если не учитывать анизотропный член, знак K в растворе мономера противоположен знаку Δa , а для полимерных образцов с увеличением их молекулярной массы знак K меняется с противоположного знаку Δa на совпадающий с последним (соотношение (15)).

Эти явления действительно наблюдаются экспериментально [8] и количественно могут быть описаны уравнением (14).

Однако соотношение (14) дает также и дополнительную информацию, показывая, что для полимерных цепей, продольно-дипольная и поперечно-дипольная жесткости которых различны, молекулярно-массовая зависимость ЭДЛ может иметь характерные особенности. Это иллюстрирует рис. 2, где представлены теоретические кривые зависимости K/K_∞ от x , построенные согласно выражению (14). При этих построениях третий, анизотропный, член в уравнении (14) не учитывался, поскольку такой учет требует использования численных значений μ_0 и Δb , т. е. данных для конкретно выбранного полимера. Кроме того, как уже указывалось, за исключением области очень малых x , анизотропный член не оказывает существенного влияния на характер кривых зависимости K от x .

Кривые 1 и 2 на рис. 2 соответствуют электрооптическим свойствам двух типов молекул с резко различающимися углами ϑ (0° и 70°), образуемыми их мономерными диполями μ_0 с направлением цепи. При этом, однако, дипольные жесткости указанных молекул не отличаются от их геометрических жесткостей ($\alpha=1$). В соответствии с этим в зависимости, описываемой кривой 2 (при $\vartheta=70^\circ$), инверсия знака отношения K/K_∞ происходит при длине цепи, содержащей около двух сегментов ($x=4,3$).

Кривыми 3–7 представлена зависимость отношения K/K_∞ от x для молекул, характеризуемых одним и тем же значением $\vartheta=70^\circ$, но отличающихся значениями α . Чем больше поперечно-дипольная гибкость цепи отличается от ее геометрической гибкости, т. е. чем больше значение α , тем при меньших значениях x происходит инверсия знака постоянной Керра и тем меньше глубина минимума на кривой зависимости K/K_∞ от x . При $\alpha=10$ (кривая 7) зависимость K/K_∞ от x близка к зависимости, получаемой при $\vartheta=0$ и описываемой кривой 1, полностью лежащей в обла-

сти положительных значений K/K_∞ . При учете третьего (анизотропного) члена в выражении (14) сходство кривых 1 и 7 могло бы оказаться еще большим.

Таким образом, пониженное значение поперечно-дипольной жесткости цепных молекул может в значительной степени нивелировать эффект инверсии знака ЭДЛ, вызванный большой величиной угла между диполем мономерного звена и молекулярной цепью. Это обстоятельство необходимо учитывать при обсуждении экспериментальных данных по ЭДЛ в растворах полимеров с высокой равновесной (геометрической) жесткостью цепи, и в первую очередь для молекул в конформации типа коленчатый вал.

Из сказанного выше также следует, что экспериментальное изучение зависимости ЭДЛ от молекулярной массы растворенного жесткоцепного полимера может дать информацию как о направлении диполя в его мономерном звене, так и о поперечно-дипольной гибкости его молекулярной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 2. С. 328.
2. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Погодина Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2141.
3. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. // Advances Polymer Sci. 1981. V. 39, P. 95.
4. Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 2. С. 360.
5. Kuhn W. // Helv. chim. acta. 1948. V. 31. № 4. P. 1092.
6. Kuhn W., Grün F. // Kolloid-Z. 1942. B. 101. S. 248.
7. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
8. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Андреева Л. Н., Билибин А. Ю., Скородобов С. С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 1. С. 147.
9. Tsvetkov V. N. // Europ. Polymer J. 1976. Т. 12. № 10. P. 867.
10. Porod G. // Monatsh. Chem. 1949. V. 80. P. 251.
11. Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 1. С. 80.
12. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Погодина Н. В., Филиппов А. П. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 5.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10.XI.1985

MOLECULAR MASS DEPENDENCE OF THE KERR EFFECT IN RIGID POLYMERS SOLUTIONS

Tsvetkov V. N.

Summary

The theory of the Kerr effect in solutions of rigid polymers represented by worm-like chains is developed. The expressions for the dependence of the Kerr constant on the polymer chain length have been derived taking into account the difference between longitudinal and transverse dipole rigidity of the molecular chain. The difference is shown to affect essentially the character of the molecular mass dependence of the Kerr effect in polymer solutions.