

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:535.5:539.199

© 1990 А. В. Лёзов, Н. В. Цветков

**ПРИМЕНЕНИЕ СИНУСОИДАЛЬНЫХ ИМПУЛЬСОВ В ЭФФЕКТЕ КЕРРА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ
В ПРОВОДЯЩИХ РАСТВОРАХ**

Разработана и описана установка, позволяющая проводить измерения электрического двойного лучепреломления в проводящих полимерных растворах с применением импульсных синусоидальных полей различной частоты. В качестве примера ее применения приведены результаты исследований растворов ароматического полиамидбензидимидазола в DMAA. Полученные данные содержат сведения как о динамических, так и о равновесных электрооптических характеристиках молекул этого полимера.

В ряде экспериментальных и теоретических работ, выполненных в последнее время, было показано, что электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ), т. е. эффект Керра, может служить эффективным методом исследования конформационных, динамических и электрооптических свойств молекул жесткоцепных полимеров в растворах [1, 2].

Основные трудности, возникающие в таких исследованиях, связаны с тем, что жесткоцепные полимеры, как правило, растворимы лишь в сильных, полярных растворителях, имеющих высокую электропроводимость и значительную величину собственного ЭДЛ. Поэтому исследования ЭДЛ в таких растворах возможны лишь с применением импульсной техники. Использование метода прямоугольных импульсов постоянного напряжения и модуляции эллиптической поляризации светового пучка [3] позволяет проводить измерение эффекта Керра в полимерных растворах, используя такие растворители, как ацетон и циклогексанон (удельная электропроводность $\rho=3 \cdot 10^{-8}$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$, постоянная Керра $K=100 \cdot 10^{-12}$ см $^2 \cdot$ статВ $^{-2}$) [4] или дихлоруксусная кислота (ДХУК) с $\rho=4 \cdot 10^{-8}$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$, $K=-4 \cdot 10^{-12}$ см $^2 \cdot$ статВ $^{-2}$ [5]. Эти измерения дают возможность определить как равновесные значения ЭДЛ, так и времена его спада (после выключения поля), характеризующие вращательную подвижность свободных макромолекул в растворе. Но основной вопрос — о природе наблюдаемого ЭДЛ (вызвано ли оно жесткими или индуцированными молекулярными диполями) — можно решать лишь, используя знакопеременное, импульсное поле. Однако в сильно проводящих растворах такие исследования, ввиду их трудности, до настоящего времени не проводили. Решению этой методической задачи посвящена настоящая работа.

На рис. 1 представлена блок-схема разработанной установки, позволяющей измерять ЭДЛ в проводящих растворах с применением импульсных синусоидальных полей различной частоты.

В своей оптической части методика не отличается от описанной ранее: измерения величины ЭДЛ проводятся с помощью эллиптического поворотного компенсатора с применением модулятора эллиптичности поляризованного света [3]. Отличительной частью установки, представленной на рис. 1, является наличие в ней блока элементов 14–24, обеспечивающего формирование синусоидальных импульсов.

Непрерывный синусоидальный сигнал амплитудой до 10 В с генератора 16 поступает на электронный ключ, собранный на полевом транзисторе КП903Б. Управление ключом осуществляется прямоугольными импульсами длительностью $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ с, поступающими с генератора 14 и определяющими длительность формируемого радиоимпульса. Сформированный таким образом синусоидальный импульс подается на первый каскад усилителя 21 (которым служит широкополосный усилитель генератора ГЗ-112/1), а затем на второй каскад усилителя радиоимпульсов 22. Второй каскад усилителя собран на лампе ГУ-50 по схеме резисторного усилителя (в диапазоне частот 20 Гц – 10 кГц) и резонансного усилителя с перестраиваемым контуром (в диапазоне частот 10 кГц – 1,5 мГц). Приведенная схема позволяет получать радиоимпульсы с амплитудой до 400–800 В в зависимости от частоты

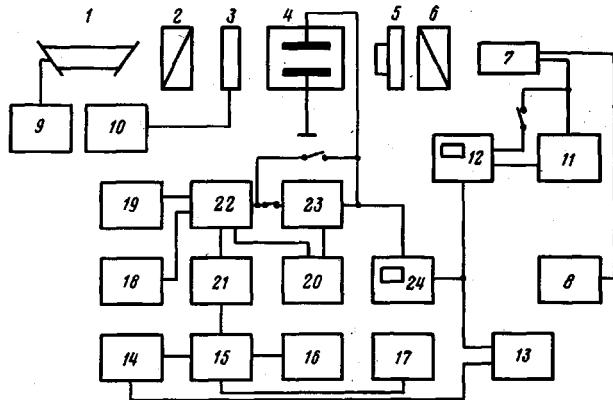


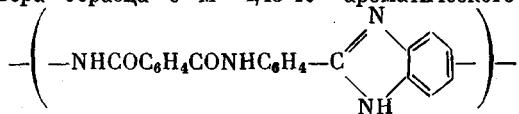
Рис. 1. Блок-схема установки: 1 – источник света (гелий-неоновый лазер, $\lambda=632,8$ нм); 2 и 6 – анализатор и поляризатор (призмы Франка – Риттера); 3 – пьезокерамический модулятор эллиптичности поляризации света; 4 – ячейка Керра; 5 – эллиптический компенсатор; 7 – фотоприемник (ФЭУ-14); 8 и 9 – блоки питания; 10 – генератор питания модулятора (ГЗ-41); 11 – селективный вольтметр (В6-1); 12 – осциллограф (С8-13); 13 – задающий генератор прямоугольных импульсов (Г5-60); 14 – генератор прямоугольных импульсов (Г5-6А); 15 – электронный ключ; 16 – генератор синусоидальных напряжений (ГЗ-112/1); 17 – источник постоянного напряжения (Б5-49); 18 – универсальный источник питания (УИП-2); 19 – источник высокого напряжения (ВС-27); 20 – универсальный источник питания (УИП-1); 21 – первый каскад усилителя радиоимпульсов (усилитель генератора ГЗ-112/1); 22 – второй каскад усилителя радиоимпульсов; 23 – буферный каскад; 24 – осциллограф для измерения амплитуды радиоимпульса (С8-13)

заполнения импульса. Она дает возможность изучать дисперсию ЭДЛ при использовании таких растворителей, как ДХУК или циклогексанон.

При изучении растворов ароматических ПА неизбежно использование сильных растворителей, таких, как ДМФА или ДМАА. Их электропроводность лежит в области значений (в зависимости от степени очистки) $\rho \approx 2 \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$, что на 2 порядка превосходит величины ρ для циклогексанона или ДХУК. При исследовании радиоимпульсного ЭДЛ в таких растворителях электрическая схема (рис. 1) требует дополнительного введения буферного каскада 23 для согласования высокого выходного сопротивления усилителя с низким сопротивлением ячейки. Этот каскад собрал по схеме двойного эммиттерного повторителя на транзисторах КТ940А, КТ834В (в области частот 20 Гц – 100 кГц) и КТ940А, КТ809А (в области частот 100–800 кГц), имеет сопротивление в цепи эммиттера 280 Ом и позволяет подавать на ячейку Керра импульсы синусоидального напряжения с амплитудой до 100 В.

В качестве примера применения описанной схемы ниже приводятся данные по ЭДЛ, полученные впервые для раствора образца с $M=4,45 \cdot 10^4$ ароматического

полиамидбензимидазола (ПАБИ)



в ДМАА. В этих опытах использовали ячейку Керра с электродами длиной 80 мм по ходу светового пучка и с зазором между ними 0,8 мм.

На рис. 2 представлена величина ДЛП раствора концентрации $0,23 \cdot 10^{-2}$ г/см 3 в зависимости от квадрата амплитудного значения напряженности E^2 приложенного синусоидально-импульсного электрического поля при различных частотах v . Каждая прямая, соответствующая определенной частоте v , иллюстрирует выполнение закона Керра. Наклон прямой (за вычетом наклона прямой, соответствующей чистому растворителю, $\Delta n_0/E^2 = 2,3 \cdot 10^{-10}$ см 2 ·статВ $^{-2}$) дает возможность определить

удельную постоянную Керра растворенного полимера $K_v = 2 \frac{\Delta n - \Delta n_0}{c E^2}$ при частоте v .

В области частот $v \leq 3 \cdot 10^3$ Гц K_v практически не зависит от v и соответствует равновесному значению постоянной Керра растворенного полимера $K_{v \rightarrow 0} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ см 5 ·г $^{-1}$ (статВ) $^{-2}$.

С использованием данных рис. 2 на рис. 3 представлена кривая дисперсии ЭДЛ в виде зависимости относительной величины $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ от частоты поля v . Полученная кривая шире дисперсионной кривой Дебая (штриховая кривая), что свидетельствует о наличии распределения времен релаксации в изучаемом ЭДЛ. Среднее время релаксации τ , вычисленное из соотношения $\tau = 1/2\pi v$ (v – частота, при которой $K_v = 0,5 K_{v \rightarrow 0}$), оказалось $11,5 \cdot 10^{-6}$ с. Эту величину следует сравнить с характеристической вязкостью $[\eta] = 520$ см 3 /г и ММ исследуемого полимера, используя известное

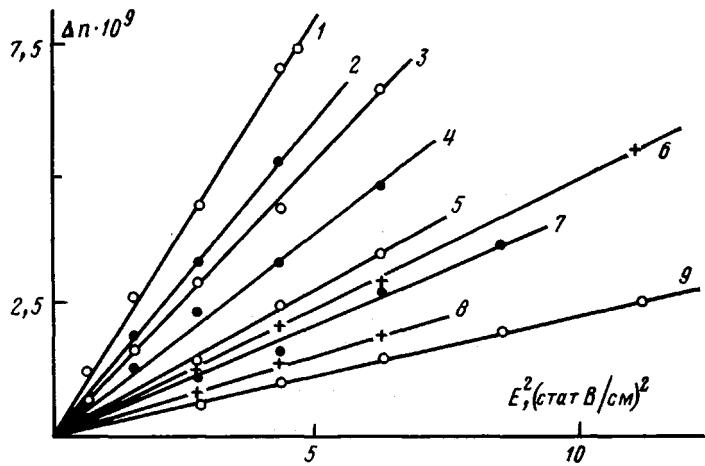


Рис. 2. Зависимость величины ЭДЛ Δn раствора ПАБИ в ДМАА от квадрата амплитудного значения E^2 напряженности поля при частотах $\nu=0,5, 1$ и 3 (1), 7 (2), 10 (3), 20 (4), 50 (5), 70 (6), 180 (7) и 200 кГц (8); 9 — чистый ДМАА

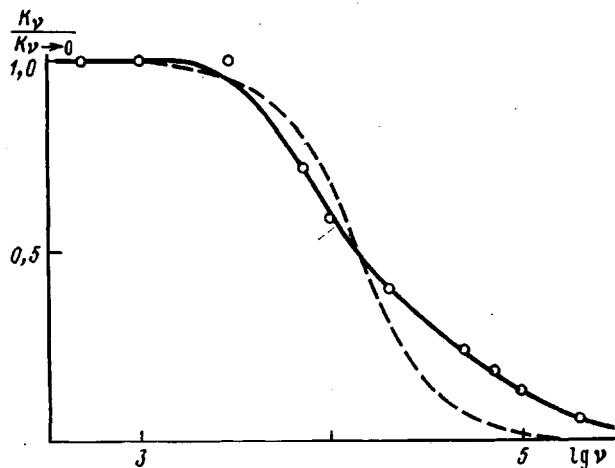


Рис. 3. Зависимость относительной величины удельной постоянной Керра $K_v / K_{v \rightarrow 0}$ от частоты поля ν для ПАБИ

соотношение [2]

$$\tau = M[\eta] \eta_0 / 2FRT, \quad (1)$$

где $\eta_0 = 1$ мПа·с — вязкость растворителя.

Подставляя указанные значения τ , M , $[\eta]$ и η_0 , получаем величину коэффициента $F=0,4$. Эта величина лежит в пределах значений, предсказываемых теорией для жестких частиц (молекул), врачающихся как целое в среде растворителя. Полученный результат означает, что основным механизмом, ответственным за наблюдаемое ЭДЛ, является крупномасштабное движение молекул ПАБИ, жесткие диполи которых врачаются вместе с молекулами под действием электрического поля. Дипольный момент молекулы μ для исследуемого высокомолекулярного полимера можно оценить, сравнив равновесное значение его постоянной Керра $K_{v \rightarrow 0} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ см⁵·г⁻¹(статВ)⁻² с величиной его оптического коэффициента сдвига $\Delta n / \Delta \tau = 3 \cdot 10^{-8}$ г⁻¹·см⁻² в явлении ДЛП в потоке [6] и используя соотношение

$$\langle \mu^2 \rangle = 54kT M K_{v \rightarrow 0} / (\epsilon + 2)^2 N_A (\Delta n / \Delta \tau), \quad (2)$$

где $\epsilon = 40$ — диэлектрическая проницаемость ДМАА. Подставляя в формулу (2) численные значения входящих в него величин, получаем среднеквадратичную величину молекулярного дипольного момента, ответственного за измеряемое ЭДЛ $\langle \mu^2 \rangle^{0,5} = 62D$. Учитывая, что эта большая величина получена из измерений в полярном сильно проводящем растворителе, ее значение можно рассматривать лишь по порядку величины. Однако она разумно коррелирует с дипольным моментом мономерного звена ($\mu_0 \approx 4D$), который может быть оценен исходя из химической структуры полимерной цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Погодина Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2141.
2. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 380 с.
3. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
4. Коломиец И. П., Лезов А. В., Марченко Г. П., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2415.
5. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Филиппов А. П., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 5. С. 1167.
6. Штеникова И. Н., Гармонова Т. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1643.

Физический институт при Ленинградском
государственном университете

Поступила в редакцию
10.03.89

A. V. Lezov, V. N. Tsvetkov

USAGE OF SINUSOIDAL IMPULSES IN THE KERR EFFECT FOR THE STUDY OF DYNAMICS OF POLYMER MOLECULES IN CONDUCTING SOLUTIONS

Summary

The plant for measuring of electrical birefringence in conducting polymer solutions using the impulse sinusoidal fields of various frequencies has been worked out and described. As an example of its application the results of the study of solutions of aromatic polyamidobenzimidazole in DMAA are presented. The obtained data contain the information both about dynamic and equilibrium electrooptical characteristics of molecules of this polymer.

© 1990 С. А. Дубровский, М. В. Афанасьева, М. А. Лагутина,
К. С. Казанский

ИЗМЕРЕНИЕ НАБУХАНИЯ СЛАБОСШИТЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Описаны методы измерения набухания слабосшитых полиэлектролитных гидрогелей с равновесной степенью набухания $\sim 10^3$ мл/г. Для измерения свободного набухания разработана методика автоматической регистрации объема избыточной жидкости, не поглощенной образцом. Масса вещества, необходимая для измерений от 0,5 до 15 мг, предельная степень набухания ~ 5 л/г, точность измерений 5%. Зависимость набухания от давления, прилагаемого непосредственно к образцу гидрогеля, измеряли в устройстве, аналогичном поршню, где объем образца между двумя проницаемыми пластинками определяется по положению поршня. Неопределенность в давлении составляет ~ 100 Па, степень набухания 4%. Метод корректен при вариации тех же параметров в интервалах 1–30 кПа и 40–600 мл/г соответственно. Оба метода надежно апробированы на химически или радиационно сшитых, частично ионизованных полиякриламидных гелях и пригодны для непрерывного наблюдения за набуханием образцов при изменении внешней среды – pH, ионной силы, концентрации многовалентных ионов, а также для регистрации динамики набухания.

Новое поколение влагопоглощающих полимеров – сильнонабухающие полимерные гидрогели (СПГ) представляют собой, как правило, полиэлектролитные сетки с низкой плотностью узлов сшивания. Большой интерес, проявляемый в последнее время к такого рода полимерам, обусловлен, с одной стороны, значительным прогрессом в теории заряженных сеток, с другой – рядом важных практических аспектов, среди которых агромелиорация засушливых почв, новые технологии растениеводства, влагопоглощающие материалы и изделия санитарного назначения, некоторые биомедицинские применения.

Усовершенствование способов синтеза и регулирования структуры СПГ, их подбор для решения той или иной практической задачи в значительной степени определяются возможностью количественной оценки набухания гидрогелей в широком интервале внешних условий, поскольку именно набухание является наиболее важ-