

УДК 541.64:535.5:532.73

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИБУТИЛИЗОЦИАНАТОВ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ¹

© 2002 г. Т. А. Ротинян*, С. В. Люлин**, А. В. Лезов*, Н. В. Цветков*, И. М. Неелов***,
С. Б. Язиков*, Е. И. Рюмцев*, Ю. Я. Готлиб**

*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

***University of Helsinki
PB55 Helsinki FIN00014, Finland

Поступила в редакцию 10.10.2001 г.
Принята в печать 14.03.2002 г.

Исследовано электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) растворов высокомолекулярной фракции полибутилизоцианата ($M_{D\eta} = 770 \times 10^3$) в тетрахлорметане в сильных полях. Обнаружено отклонение от линейности зависимости ЭДЛ от квадрата напряженности поля. Экспериментальную зависимость сопоставляли с теоретическими, рассчитанными для палочкообразной, свободносочлененной и поворотно-изомерной моделей цепи. Показано, что поворотно-изомерная модель полимерной цепи на тетраэдрической решетке приводит к значениям величины статистического сегмента и дипольного момента мономерной единицы, согласующиеся с известными экспериментальными данными. Полученные экспериментальные результаты подтверждают вывод теории о том, что ориентация поворотно-изомерной полимерной цепи с постоянным продольным дипольным моментом, эквивалентна ориентации “эффективной” свободносочлененной цепи с зависящей от поля длиной жесткого сегмента. Длина эффективного сегмента близка к средней длине регулярного *транс*-участка полимерной цепи на тетраэдрической решетке.

ВВЕДЕНИЕ

Приложение электрического поля к раствору полимера вызывает ориентацию оптически анизотропных молекул, обладающих постоянным дипольным моментом и приводит к возникновению макроскопического электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ). В области слабых электрических полей, когда потенциальная энергия молекулы, равная произведению ее дипольного момента на напряженность E электрическо-

го поля (напряженность E электрического поля – это градиент от разности потенциалов U), много меньше kT , двойное лучепреломление является линейной функцией E^2 , что соответствует закону Керра [1]. В области сильных полей потенциальная энергия макромолекулы в поле становится сравнимой с kT . В этом случае зависимость ЭДЛ Δn от E^2 отклоняется от линейного закона и стремится к насыщению. Теория ЭДЛ растворов жестких аксиально-симметричных частиц описывает зависимость двуплучепреломления от квадрата напряженности электрического поля функцией Ланжевена, параметром которой является отношение потенциальной энергии молекул в поле к величине kT [1, 2]. Функция Ланжевена задает ориентацию молекулы во внешнем поле. Чем больше величина дипольного момента молекулы, тем раньше зависимость Δn от E^2 отклоняется от

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-33135, 02-03-33132, 99-03-33405, 00-03-33082, 02-03-32749), Российской Федеральной программы “Интеграция” (код проекта 326.38), фонда INTAS (гранты 99-1114, 99-00365, 00-712) и программы ESF SUPERNET.

E-mail: yugotlib@imc.macro.ru (Готлиб Юлий Яковлевич).

линейной и при больших полях перестает зависеть от E^2 . Таким образом, в сильных полях предельная величина двойного лучепреломления Δn зависит только от оптической анизотропии молекулы. Теоретические результаты были подтверждены экспериментальными исследованиями растворов ряда жесткоцепных полимеров, молекулы которых имеют палочкообразную форму [1].

Выполненные нами исследования ЭДЛ растворов фракций полибутилизоцианата (ПБИЦ) в сильных полях [3] показали, что даже в случае сравнительно коротких полимерных цепей на зависимость Δn от E^2 оказывает влияние конечная равновесная гибкость макромолекул. Недавно задачу о влиянии термодинамической гибкости макромолекул на зависимость ЭДЛ Δn от E^2 рассматривали с использованием поворотно-изомерных моделей длинных полимерных цепей [4–6].

В настоящей работе впервые представлены результаты экспериментальных исследований ЭДЛ растворов высокомолекулярной фракции ПБИЦ в сильных полях. Проведено сопоставление экспериментальной и теоретических зависимостей Δn от E^2 , рассчитанных с использованием поворотно-изомерной и свободносочлененной моделей полимерной цепи. Показано, что наилучшее согласие теории и эксперимента достигается при использовании поворотно-изомерной модели цепи. При этом значение дипольного момента мономерного звена и длины статистического сегмента молекул ПБИЦ совпадают с полученными из данных гидродинамических и диэлектрических измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила высокомолекулярная фракция ПБИЦ, синтезированного по схеме, описанной в работе [7]. Молекулярная масса $M_{D\eta} = 770 \times 10^3$ фракции была определена в работе [8] по экспериментальным значениям коэффициента поступательной диффузии D молекул ПБИЦ и его характеристической вязкости в тетрахлорметане. Растворы ПБИЦ в тетрахлорметане (ТХМ) с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 2.238$ и показателем преломления $n = 1.4607$ готовили при 294 К.

ЭДЛ измеряли в импульсном электрическом поле прямоугольной формы с амплитудой до 3.9 кВ. Длительность импульсов не превышала 10 мс. В качестве ячейки Керра использовали стеклянную трубку с впаянными в нее титановыми электродами длиной 3 см и зазором между ними 0.2 см. Источником света служил Не–Не-лазер ($\lambda = 632.8$ нм).

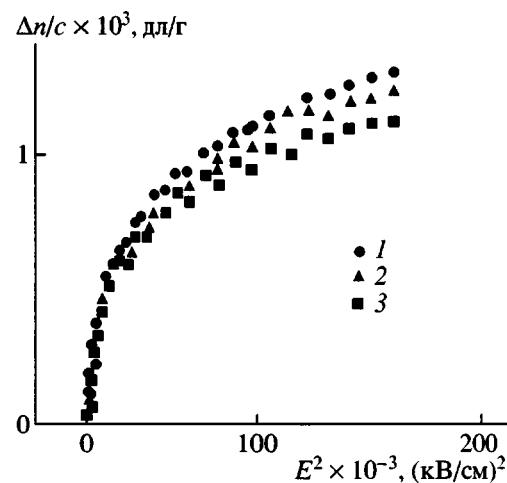


Рис. 1. Зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/c$ ПБИЦ в тетрахлорметане от квадрата напряженности электрического поля E^2 при $c = 0.049$ (1), 0.011 (2) и 0.005 г/дл (3).

Измерения ЭДЛ проводили компенсационным и амплитудным методами [2, 9]. Компенсатором служили слюдяная пластинка с разностью хода в 0.01λ (малые анизотропии) и пластинка $\lambda/4$ (большие анизотропии). В области предельно высоких значений напряженности электрического поля на экране осциллографа, подключенного к выходу фотоумножителя, наблюдался осциллирующий сигнал, максимумы и минимумы которого соответствуют изменению разности фаз интерферирующих обыкновенного n_0 и необыкновенного n_e лучей, кратному π . Число наблюдаемых минимумов светового потока определяло величину двойного лучепреломления $\Delta n = n_0 - n_e$, возникающего в исследуемом растворе: $\Delta n = m\lambda/l$ (m – номер соответствующего максимума светового потока) [10].

Величину ЭДЛ Δn пересчитывали с учетом параметров поляризационной оптической схемы и измерительной ячейки, что позволило получить зависимость ЭДЛ Δn от E^2 во всем диапазоне изменения напряженности поля E .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/c$ от квадрата напряженности электрического поля E для фракции ПБИЦ в ТХМ при различных концентрациях раствора c представлены на рис. 1. Необходимо отметить слабую концентрационную зависимость приведенного ЭДЛ, характерную и для исследованных ранее [8] высокомолекулярных фракций ПБИЦ. Величина $\Delta n/c$ возрастает на 15–20% при уменьшении концентрации раствора в 20 раз.

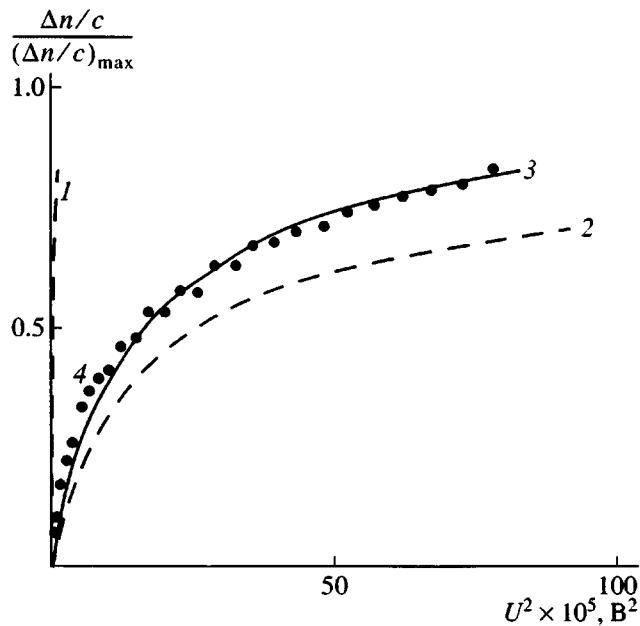


Рис. 2. Полевая зависимость ЭДЛ раствора ПБИЦ в ТХМ при $c = 0.005$ г/дл. Сопоставление с теоретическими зависимостями для модели жесткой палочки (1), свободносочлененной цепи из 19 палочек длиной, равной длине сегмента Куна $S = 370$ и числа статистических сегментов $N = 20$ в цепи. Указанные выше значения μ_0 и S взяты из работ [1, 8], где они были определены по данным диэлектрических, электрооптических и гидродинамических исследований растворов ПБИЦ в ТХМ. Подстановка величины дипольного момента молекулы ПБИЦ в формулу, описывающую зависимость $\Delta n/c$ от E^2 для палочкообразных молекул ([1, стр. 305]), дает практически мгновенный выход приведенного ЭДЛ на предельное значение (при разности потенциалов U , отличающейся на два порядка от экспериментального значения – рис. 2). Таким образом, для адекватного теоретического описания ЭДЛ в растворах ПБИЦ необходимо учитывать конечную равновесную гибкость его макромолекул.

В области слабых полей зависимость Δn от E^2 является линейной, что свидетельствует о выполнении закона Керра. Постоянную Керра ПБИЦ $K = (\Delta n_e - \Delta n_0)/cE^2$ рассчитывали из разности наклонов ЭДЛ для раствора Δn_e и растворителя Δn_0 . Экстраполированное к бесконечному разбавлению значение $K = 1.7 \times 10^{-6}$ см⁵/г (стВ)² соответствует определенному ранее для высокомолекулярной фракции ПБИЦ, молекулы которого находятся в конформации статистического клубка [8].

Увеличение амплитуды электрического поля при всех исследованных концентрациях раствора приводит к отклонению зависимости $\Delta n/c - E^2$ от линейного закона и стремлению ее к насыщению (рис. 1).

Экспериментальная зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n/c$, отнесенного к $(\Delta n/c)_{\max}$, от квадрата разности потенциалов U^2 , измеренная для минимальной концентрации $c = 0.005$ г/дл ПБИЦ в ТХМ, приведена на рис. 2. Эта зависимость была сопоставлена с теоретическими, рассчитанными с использованием палочкообразной, свободносочлененной и поворотно-изомерной моделями полимерной цепи.

Самая простая модель макромолекулы, применяемая для описания ЭДЛ растворов полимеров – это модель жесткой палочки, длина которой равна контурной длине реальной молекулы ПБИЦ. Такая модель годится для описания ЭДЛ в растворах жестких полимерных цепей. Дипольный момент M молекулы ПБИЦ в этом случае можно рассчитать исходя из значения дипольного момента мономерного звена ПБИЦ $\mu_0 = 1.6$ Д, равновесной жесткости молекул, выраженной в числе мономерных звеньев в сегменте Куна $S = 370$ и числа статистических сегментов $N = 20$ в цепи. Указанные выше значения μ_0 и S взяты из работ [1, 8], где они были определены по данным диэлектрических, электрооптических и гидродинамических исследований растворов ПБИЦ в ТХМ. Подстановка величины дипольного момента молекулы ПБИЦ в формулу, описывающую зависимость $\Delta n/c$ от E^2 для палочкообразных молекул ([1, стр. 305]), дает практически мгновенный выход приведенного ЭДЛ на предельное значение (при разности потенциалов U , отличающейся на два порядка от экспериментального значения – рис. 2). Таким образом, для адекватного теоретического описания ЭДЛ в растворах ПБИЦ необходимо учитывать конечную равновесную гибкость его макромолекул.

С этой целью экспериментальная зависимость $\Delta n/c$ от U^2 была сопоставлена с теоретической, рассчитанной с использованием модели свободносочлененной цепи. В рамках этой модели электрооптические характеристики молекул ПБИЦ определяются дипольным моментом статистического сегмента $M_S = S\mu_0$. В качестве μ_0 и S использовали те же значения, что и в случае палочкообразной модели. Теоретическая зависимость ЭДЛ от квадрата разности потенциалов U^2 оказалась более слабой, чем экспериментальная, особенно в области сильных электрических полей (рис. 2). Таким образом, простой механизм гибкости, задаваемый моделью свободносочлененной цепи, также не годится для описания ЭДЛ в растворах ПБИЦ.

В работах [4–6] для описания ЭДЛ в растворах полимеров в сильных полях была использована поворотно-изомерная модель длинной гибкой полимерной цепи, размещенной на тетраэдрической решетке. В этой модели термодинамическая гибкость полимерной цепи в отсутствие поля задается параметром x

$$x = E_g/kT, \quad (1)$$

зависящим от разности значений энергий E_g поворотных изомеров, находящихся в *гоши*- и *транс*-состояниях: $E_g = E_{gauche} - E_{trans}$. Предполагается,

что оба свернутых изомера являются энергетически эквивалентными.

Доля транс-изомеров $P_0(t)$ в цепи в отсутствие поля задается через параметр модели x [4]:

$$P_0(t) = \frac{1}{1 + 2e^{-x}} \quad (2)$$

Тогда доля гоши-изомеров $P_0(g)$ в цепи однозначно определяется из условия нормировки и составляет

$$P_0(g) = \frac{1 - P_0(t)}{2} = \frac{e^{-x}}{1 + 2e^{-x}} \quad (3)$$

В качестве равновесной жесткости S молекул ПБИЦ в отсутствие поля можно использовать длину сегмента Куна, рассчитанную для тетраэдрической модели с помощью выражения [11]

$$S = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1 + 3P_0(t)}{1 - P_0(t)} \quad (4)$$

Вторым параметром модели является дипольный момент мономерного звена μ_0 , который в молекулах ПБИЦ направлен вдоль контура цепи [1]. Величина μ_0 входит в безразмерный параметр поля ξ следующим образом:

$$\xi = \mu_0 E / kT \quad (5)$$

В присутствии сильного электрического поля молекулы ПБИЦ вытягиваются в транс-цепь, что, в соответствии с уравнениями (2) и (4), приводит к увеличению их термодинамической жесткости. Величина эффективного сегмента, рассчитанная при значении параметров поворотно-изомерной модели $S = 370$ и $\mu_0 = 1.6$ Д, неограниченно возрастает с ростом параметра порядка s (рис. 3).

$$s = 1.5(\cos^2 \theta - 1/3), \quad (6)$$

где θ – угол между мономерной единицей цепи на тетраэдрической решетке и направлением внешнего электрического поля.

Теоретическая зависимость приведенного двойного лучепреломления от квадрата разности потенциалов поля U , рассчитанная с использованием поворотно-изомерной модели представлена на рис. 2. Наилучшее согласие экспериментальной и теоретической зависимостей наблюдается при $S = 370–400$, что соответствует значениям параметра гибкости $x = 6.12–6.19$ и дипольного момента мономерной единицы ПБИЦ $\mu_0 = 1.5–1.6$ Д, согласующимися с известными из литературы значениями [1, 8]. Таким образом, применение поворотно-изомерной модели позволяет получить количественное соответствие теории и эксперимента в широкой

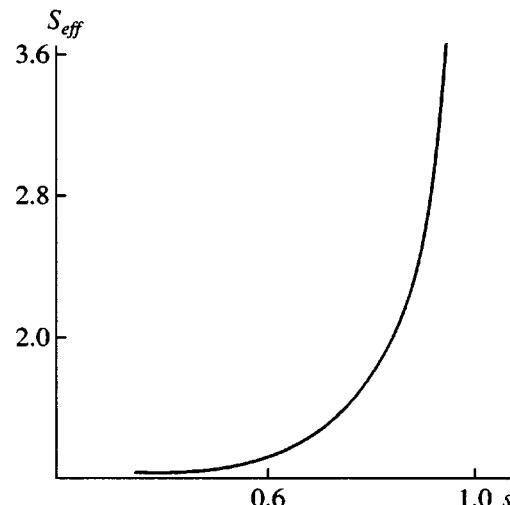


Рис. 3. Зависимость величины эффективного сегмента S_{eff} от степени порядка s .

области изменения напряженности электрического поля. Конформационные изменения в молекулах ПБИЦ, возникающие под действием электрического поля, можно сопоставить с соответствующими характеристиками свободносочлененной цепи, если предположить, что ее равновесная жесткость увеличивается с ростом напряженности поля E .

Полученные экспериментальные данные и их теоретический анализ свидетельствуют о наличии эффекта индуцированного сильным электрическим полем повышения жесткости цепи ПБИЦ, т. е. возрастания длины продольного статистического сегмента цепи при увеличении напряженности электрического поля E .

ВЫВОДЫ

В работе рассмотрено влияние термодинамической гибкости полимерной цепи на электрическое двойное лучепреломление растворов высокомолекулярной фракции ПБИЦ, молекулы которого содержат около двадцати статистических сегментов, в сильных электрических полях. Показано, что поворотно-изомерная модель полимерной цепи на тетраэдрической решетке дает значения величины статистического сегмента и дипольного момента мономерной единицы, находящихся в хорошем согласии с другими известными экспериментальными данными.

Экспериментальные результаты изучения ЭДЛ растворов ПБИЦ подтверждают вывод теории о том, что ориентация поворотно-изомерной полимерной цепи с постоянным продольным дипольным моментом при заданном значении поля мо-

жет быть представлена как ориентация “эффективной” свободносочлененной цепи с зависящей от поля длиной жесткого сегмента. Длина эффективного сегмента близка к средней длине регулярного *транс*-участка полимерной цепи на тетраэдрической решетке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
2. Fredericq E., Houssier C. Electric Dichroism and Electric Birefringence. Oxford: Clarendon Press, 1973.
3. Лезов А.В., Ротинян Т.А., Рюмцев Е.И. // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 76. № 6. С. 1008.
4. Lyulin S.V., Neelov I.M., Gotlib Yu.Ya. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 26. P. 9354.
5. Lyulin S.V., Neelov I.M., Gotlib Yu.Ya. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 24. P. 9126.
6. Люлин С.В., Неелов И.М., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1382.
7. Цветков В.Н., Штеникова И.Н., Рюмцев Е.И., Андреева Л.Н., Гетманчук Ю.П., Спирин Ю.Л., Драгилева Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 9. С. 2132.
8. Цветков В.Н., Лезов А.В., Андреева Л.Н., Цветков Н.В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 3. С. 672.
9. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
10. Ротинян Т.А., Рюмцев Е.И., Язиков С.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 8. С. 331.
11. Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А., Люлин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 493.

Electric Birefringence of Poly(butyl isocyanate) Solutions in Strong Electric Fields

T. A. Rotinyan*, S. V. Lyulin**, A. V. Lezov*, N. V. Tsvetkov*,
I. M. Neelov***, S. B. Yazikov*, E. I. Ryumtsev*, and Yu. Ya. Gotlib**

*Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,
Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, 198904 Russia

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

***University of Helsinki,
PB55 Helsinki FIN00014, Finland

Abstract—Electric birefringence (EBF) was studied for solutions of a poly(butyl isocyanate) high-molecular-mass fraction ($M_{D\eta} = 770 \times 10^3$) in tetrachloromethane in strong fields. The deviation from the linear dependence of EBF on the squared field strength was revealed. The experimental dependence was compared with the theoretical relationships calculated for the rodlike, freely jointed, and rotational-isomer models of a chain. It was shown that the values of the statistical segment length and the dipole moment of the monomer unit obtained for the rotational isomeric state model of a polymer chain on the tetrahedral lattice are consistent with known experimental data. The experimental results obtained confirm the theoretical conclusion that the orientation of the rotational-isomer polymer chain with a constant longitudinal dipole moment is equivalent to that of the “effective” freely jointed chain with the field-dependent length of the rigid segment. The length of the effective segment is close to the average length of the regular *trans* sequence of a polymer chain on the tetrahedral lattice.