

УДК 541.64:539.2

БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР–РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2008 г. А. К. Дадиванян*, А. Е. Грищенко**, Н. В. Цветков**, Е. И. Рюмцев**

*Московский государственный областной университет 105005 Москва, ул. Радио, 10-а

**Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 9

Обзор содержит результаты исследований ближнего ориентационного порядка в растворах полимеров поляризационно-оптическими, электрооптическими и спектроскопическими методами. Описано влияние ближнего ориентационного порядка на динамическое двойное лучепреломление, фотоупругость, двойное лучепреломление в электрическом поле, ИК-спектры поглощения и поляризацию флуоресценции систем полимер–растворитель. Рассматривается проблема учета внутреннего поля в оптических и электрооптических экспериментах. Приведены результаты изучения влияния свойств полимера и растворителя на величины, характеризующие ближний ориентационный порядок в полимерных растворах.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач современной физики полимеров является установление связи между строением макромолекул и свойствами полимеров. Ранее считалось, что растворы полимеров представляют собой бесструктурный континуум, однако при исследовании анизотропии оптической поляризуемости макромолекул методом ДЛП в потоке было установлено, что в них существует ближний ориентационный порядок – корреляция ориентаций полимерных цепей и молекул растворителя, который существенно влияет на оптическое поведение макромолекул [1, 2]. Хотя континуальные представления о растворах полимеров позволяют описать некоторые их свойства [3–5], с его помощью нельзя объяснить многие экспериментальные факты.

Оrientационный порядок в растворах полимеров можно исследовать методами динамического ДЛП [4], фотоупругости [4, 5] и электрического ДЛП [5, 6], которое позволяет выявить влияние корреляции ориентаций не только на анизотропию оптической поляризуемости, но и на дипольный момент макромолекулы.

Влияние ближнего ориентационного порядка на поляризацию поглощения и излучения может быть изучено также методами линейного ИК-дихроизма и поляризованной флуоресценции.

E-mail: dadivank@mail.ru (Дадиванян Артем Константинович).

В настоящем обзоре представлены результаты исследований методами динамического ДЛП, фотоупругости, электрооптики, линейного ИК-дихроизма и поляризованной флуоресценции ориентационного порядка молекул растворителя относительно цепных молекул. Анализируются вопросы влияния свойств среды на экспериментально наблюдаемые характеристики макромолекулярных цепей в растворе.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ

Ближний ориентационный порядок в растворах полимеров

Идея о существовании ближнего ориентационного порядка в растворах полимеров возникла при изучении оптической анизотропии макромолекул в различных растворителях. Еще в 30-е годы XX века методами ДЛП в электрическом поле и рассеяния света было показано, что значения анизотропии оптической поляризуемости молекул, определяемой формулой

$$\delta^2 = \frac{1}{2} \{ (\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 + (\alpha_{22} - \alpha_{33})^2 + (\alpha_{33} - \alpha_{11})^2 \} \quad (1)$$

(α_{11} , α_{22} и α_{33} – диагональные компоненты тензора поляризуемости молекул в произвольной системе координат), в жидкой и газовой фазах различаются [7]. Для объяснения полученных данных была ис-

пользована предложенная Френкелем [8] гипотеза о существовании в жидкостях ближнего ориентационного порядка – корреляции ориентации молекул. Эта гипотеза была подтверждена также исследованием зависимости степени деполяризации рассеянного жидкостями света и их ДЛП в электрическом поле от температуры, показавшими, что с повышением температуры величина анизотропии оптической поляризуемости молекул в жидкой фазе стремится к значениям, полученным в газовой фазе [9, 10].

На основе гипотезы о ближнем ориентационном и координационном порядках в конце 40-х годов XX века Ансельмом была построена теория деполяризации рассеяния света и электрического ДДП в неполярных жидкостях [11]. Эффективное электрическое поле, которое ориентирует молекулы жидкости, автор этой теории рассчитал по Онзагеру [12]. Для описания ориентирующего взаимодействия молекул Ансельм ввел функцию корреляции ориентации и положений молекул, которая является обобщением введенной ранее Debye и Menke [13], а также Prins и Zernike [14] функции корреляции. Функция корреляции $G_0(\mathbf{r}, \Omega)$ зависит от расстояния между центрами инерции двух молекул и углов Эйлера r, ϑ, ϕ, ψ , задающих ориентацию одной молекулы относительно другой. В выражения, полученные для коэффициента деполяризации и постоянной Керра, входит величина

$$J = \iint_{\Omega V} G_0(\mathbf{r}, \Omega) \cos^2 \vartheta d\Omega dV, \quad (2)$$

где $G_0(\mathbf{r}, \Omega)$ – функция корреляции, ϑ – угол между осями симметрии двух молекул, V – объем системы.

Тот факт, что и в постоянную Керра, и в коэффициент деполяризации входит один и тот же параметр J , позволил автору [11] оценить этот параметр из измерений одной из указанных величин и вычислить вторую. Таким образом, теория Ансельма дает информацию о взаимной ориентации молекул в неполярной жидкости.

О корреляции ориентации молекул в растворах как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений до начала 60-х годов XX века не было сделано какого-либо заключения. В частности, в растворах полимеров растворитель

обычно рассматривался как непрерывная среда, и для его характеристики пользовались только величинами, описывающими его макроскопические свойства. Так, при растворении полимеров рассматривались энтропия и энталпия смешения, при исследовании электрических свойств – диэлектрическая проницаемость среды, при изучении анизотропной поляризации макромолекул – показатель преломления полимера и растворителя и т.д. [1, 3–5, 15, 16].

Ближний ориентационный порядок в растворах полимеров был обнаружен при исследовании оптической анизотропии макромолекул в разных растворителях [1, 2].

Теория оптической анизотропии макромолекул развита в ряде работ для различных моделей [4]. Величина оптической анизотропии может быть определена из данных динамического ДЛП и вискозиметрии растворов полимеров или фотупругости полимеров в высокоэластическом состоянии:

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \left(\frac{\Delta n}{g \eta_0 c} \right) = [n] = [n]_i + [n]_f + [n]_{fs}, \quad (3)$$

при использовании модели свободносочлененной цепи

$$[n]_i = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} [\eta]_0 (\alpha_1 - \alpha_2)$$

$$[n]_f = \frac{M(n_k^2 - n_s^2)^2}{120\pi\rho^2 RT n_s^3} f(P)$$

$$[n]_{fs} = \frac{(n_s^2 + 2)(n_k^2 - n_s^2)^2}{180\pi RT n_s^3 \rho} [\eta]_0 M_g S (L_2 - L_1)_s.$$

Здесь Δn – ДЛП раствора при градиенте скорости g , $[\eta]_0 = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$ – характеристическая вязкость

раствора, M_g – молекулярная масса мономерного звена, M – молекулярная масса полимера, ρ – плотность полимера, S – число мономерных звеньев в сегменте, $f(P)$ и $(L_2 - L_1)_s$ – функции осевого отношения эллипсоидов вращения, которыми аппроксимируются макромолекула и

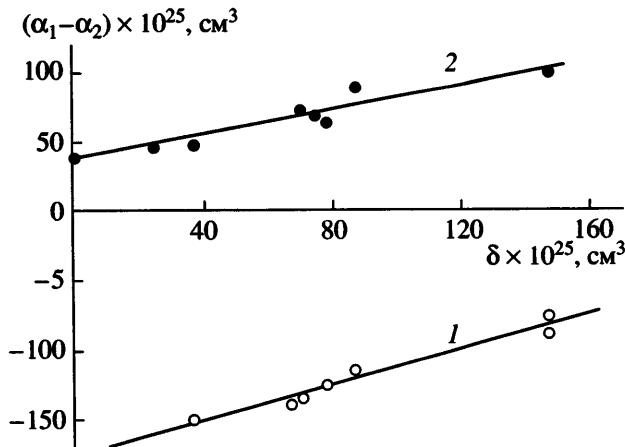


Рис. 1. Зависимость экспериментального значения сегментной оптической анизотропии ПС (1) и ПХП (2) от анизотропии оптической поляризуемости молекул растворителя.

сегмент, η и η_0 – вязкости раствора и растворителя, c – концентрация полимера.

Для модели свободносочлененной цепи величина $\alpha_1 = \alpha_{11}$, $\alpha_2 = (\alpha_{22} + \alpha_{33})/2$, где α_{11} , α_{22} , α_{33} – диагональные компоненты тензора поляризуемости сегмента (ось 1 направлена вдоль сегмента).

В случае, когда показатели преломления полимера и растворителя близки, можно пренебречь эффектом формы и определить оптическую анизотропию непосредственно из данных по ДЛП и вязкости растворов полимеров по соотношению [17]

$$\Delta n = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n} g(\eta - \eta_0)(\alpha_1 - \alpha_2), \quad (4)$$

справедливость которого была установлена экспериментально при исследовании оптической анизотропии макромолекул в широкой области концентраций [18].

Из изложенного следует, что при равенстве показателей преломления полимера и растворителя величина оптической анизотропии макромолекул, измеренная в различных растворителях, должна быть одинаковой. Однако исследования, проведенные Фрисман с сотрудниками [19, 20] и Гармоновой [21], показали, что значения измеряемой оптической анизотропии макромолекул в разных растворителях могут существенно различаться. В работах [19, 20], в которых был исследован ПВА, наблюдаемый эффект был объяснен

как результат различия заторможенности вращения боковой эфирной группы, вызванной взаимодействием полимер–растворитель, а в работе [21] различие в анизотропии оптической поляризуемости ПЭ было связано с изменением конформации цепи главных валентностей макромолекулы. Детальные исследования оптической анизотропии макромолекул и ДЛП в различных системах полимер – низкомолекулярное соединение были проведены в работах [1, 21–32]. Были исследованы как макромолекулы, не имеющие анизотропных боковых групп (полихлорпрен-1,4 (ПХП), полигуттадиен-1,4-цик, полизопрен-1,4-цик-натуральный каучук, полизопрен-1,4-транс-гуттаперча, ПВХ), так и макромолекулы с анизотропными боковыми группами (ПС, поли- α -метилстирол, поли- n -хлорстирол, поли-2,5-дихлорстирол, поли-3,4-дихлорстирол, поли-2,5-диметилстирол, ПВА, поливинилпропионат, поливинилбутират).

Зависимости оптической анизотропии ПС и ПХП от анизотропии оптической поляризуемости растворителя δ приведены на рис. 1. Значения $\alpha_1 - \alpha_2$ макромолекул в разных растворителях приведены в табл. 1. Видно, что в случае макромолекул, не обладающих оптически анизотропными боковыми группами, величина сегментной оптической анизотропии в ароматических растворителях оказывается существенно выше, чем при использовании неароматических растворителей. Поэтому авторы работ [1, 24, 26] заключили, что объяснение влияния растворителя на оптическую анизотропию макромолекул, основанное только на рассмотрении конформационных изменений боковых групп полимерных цепей, вряд ли справедливо.

Попытки объяснить различие значений анизотропии оптической поляризуемости макромолекул с помощью гипотезы о конформационных изменениях цепи главных валентностей [21] тоже оказались безуспешными. Действительно, сегментную оптическую анизотропию можно представить в виде

$$\alpha_1 - \alpha_2 = S(a_{||} - a_{\perp}), \quad (5)$$

где $a_{||}$ и a_{\perp} – разность поляризуемостей мономерного звена в направлениях, параллельном и перпендикулярном цепи главных валентностей звена, S – число мономерных звеньев в сегменте.

Таблица 1. Оптическая анизотропия макромолекул и величины, характеризующие ближний ориентационный порядок в системах полимер–растворитель

Полимер	Растворитель	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25} \text{ см}^3$	Z_s^*	Z_0	$\overline{\cos^2 \vartheta}$	$\overline{\cos^2 \vartheta_m}$
ПХП	Тетрахлорметан	39	—	9 ± 2	—	—
	Дихлорэтан	46	—	9 ± 2	—	—
	Тетрахлорэтилен	49	—	9 ± 2	0.31	—
	Бромбензол	65	11	9 ± 2	0.31	0.31
	Толуол	70	10	9 ± 2	0.30	0.28
	Хлорбензол	73	10	9 ± 2	0.30	—
	<i>n</i> -Ксиол	91	11	9 ± 2	0.28	0.26
	α -Метилнафталин	102	9	8 ± 2	0.30	—
	α -Бромнафталин	117	10	8 ± 2	0.30	—
Полиизопрен-1,4- <i>cis</i>	Тетрахлорметан	46	—	9 ± 2	—	—
	Бензол	52	—	9 ± 2	0.33	—
	Толуол	52	—	9 ± 2	0.33	—
	Хлорбензол	53	—	9 ± 2	0.33	—
	Тетрахлорэтилен	54	—	9 ± 2	0.32	—
	<i>m</i> -Ксиол	57	—	9 ± 2	0.32	—
	<i>n</i> -Ксиол	73	—	9 ± 2	0.31	—
Полиизопрен-1,4- <i>транс</i>	Тетрахлорметан	66	—	9 ± 2	—	—
	Бензол	80	—	9 ± 2	0.31	—
Полибутиадиен-1,4- <i>cis</i>	Тетрахлорметан	61	—	9 ± 2	—	—
	Бензол	68	—	9 ± 2	0.33	—
	<i>n</i> -Ксиол	104	—	9 ± 2	0.30	—
ПС	Бромоформ	-150	—	15 ± 3	—	—
	α -Метилнафталин	-86	—	15 ± 3	0.31	—
	α -Бромнафталин	-74	—	15 ± 3	0.31	—
Поли- α -метилстирол	Бромоформ	-150	—	15 ± 3	—	—
	α -Бромнафталин	-92	—	15 ± 3	0.32	—
Поли- <i>n</i> -хлорстирол	Бромоформ	-250	—	15 ± 3	—	—
	α -Бромнафталин	-110	—	15 ± 3	0.29	—
	α -Метилнафталин	-79	—	15 ± 3	0.28	—
Поли-3,4-ди-хлорстирол	Бромоформ	-248	—	15 ± 3	—	—
	α -Бромнафталин	-170	—	15 ± 3	0.31	—
Поли-2,5-ди-хлорстирол	Бромоформ	-245	—	15 ± 3	—	—
	α -Бромнафталин	-140	—	15 ± 3	0.30	—
Поли-2,5-диметилстирол	Бромоформ	-171	—	15 ± 3	—	—
	α -Бромнафталин	-106	—	15 ± 3	—	—
ПВА	Дихлорэтан	-39	—	18 ± 3	—	—
	Хлороформ	-24	—	18 ± 3	—	—
	Циклогексанон	-23	—	18 ± 3	—	—
	Тетрахлорметан	-16	—	18 ± 3	—	—
	<i>o</i> -Ксиол	+2	—	18 ± 3	0.32	—
	Бензол	+4	25	18 ± 3	0.29	—
	Толуол	+10	20	18 ± 3	0.28	—
	Хлорбензол	+14	—	18 ± 3	0.32	—
	α -Бромнафталин	+76	—	15 ± 3	0.31	—

Таблица 1. Окончание

Полимер	Растворитель	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25} \text{ см}^3$	Z_s^*	Z_0	$\overline{\cos^2 \vartheta}$	$\overline{\cos^2 \vartheta_m}$
ПВХ	Циклогексанон	10	—	6 ± 1	—	—
	Дибутилфталат	115	5	6 ± 1	0.13	0.13
	Нитробензол	160	5	6 ± 1	0.17	0.15
Поливинил-пропионат	Хлороформ	-40	—	20 ± 4	—	—
	Тетрахлорметан	-31	—	20 ± 4	—	—
	Бензол	-4	—	20 ± 4	0.32	—
Поливинилбутират	Толуол	+1	—	20 ± 4	0.32	—
	Хлороформ	-48	—	20 ± 4	—	—
	Тетрахлорметан	-36	—	20 ± 4	—	—
	Бензол	-8	—	20 ± 4	0.32	—

Если предположить, что наблюдаемый эффект связан с величиной S , то надо допустить, что, например, длина статистического сегмента ПХП (табл. 1) в разных растворителях различается в 3 раза. В то же время известно, что в случае гибкоцепных макромолекул длина сегмента меняется не более чем на 20% [33]. Расчеты показали, что связанное с этим эффектом изменение величины $\alpha_1 - \alpha_2$ не может быть больше 30%, что на порядок меньше наблюдаемого на опыте [24].

Ароматические растворители обладают большими значениями анизотропии поляризуемости, поэтому в работе [24] была исследована зависимость наблюдаемой оптической анизотропии макромолекул от анизотропии оптической поляризуемости молекул растворителя b . Такая зависимость для ряда макромолекул приведена на рис. 1. Как видно, величина измеряемой оптической анизотропии молекул исследованных полимеров растет с увеличением анизотропии поляризуемости молекул растворителя. Аналогичные результаты были получены позднее для других полимеров Munk [25] и Stein с соавторами [28]. Следует отметить, что в работе Munk анизотропия молекул растворителя характеризовалась величиной $\Delta n/g\eta_0$, а в работе Stein, в которой оптическая анизотропия определялась методом фотоупругости, величиной

$$b_1 - b_2 = b_{xx} - [(b_{yy} + b_{zz})/2] \quad (6)$$

(b_{xx} , b_{yy} , b_{zz} – главные поляризуемости молекулы растворителя, причем b_{zz} – наибольшая поляризуемость).

При аппроксимации поляризуемости аксиально симметричным эллипсоидом правильнее принять за ее продольное значение компоненту, наиболее отличающуюся от других, а за поперечное – среднее значение двух других компонент. Что касается величины $\Delta n/g\eta_0$, то в нее входит фактор J , определяемый соотношением (2), который не поддается оценке. Тем не менее, величины $b_1 - b_2$ и $\Delta n/g\eta_0$, за некоторыми исключениями, правильно характеризуют анизотропию молекул, и их использование в большинстве случаев не приводит к большим ошибкам.

Увеличение измеряемой оптической анизотропии макромолекул с ростом анизотропии оптической поляризуемости молекул растворителя свидетельствует о том, что последняя играет существенную роль в наблюдаемом эффекте. При этом имеются два альтернативных объяснения. Согласно первому, из-за анизотропии внутреннего поля, возникающей в результате анизотропии поляризуемости молекул растворителя, происходит изменение поляризуемости химических связей, вследствие чего значения $a_1 - a_2$, измеряемые в разных растворителях, могут различаться. Второе объяснение [1] основано на учете анизотропии поляризуемости, которую вносят в наблюдаемую величину оптически анизотропные молекулы растворителя, ориентированные относительно полимерной цепи. Вывод о правильности того или иного подхода может быть сделан на основании исследования макромолекул, значения оптической анизотропии которых существенно различаются.

В работе [24] были изучены ПС, поли- μ -хлорстирол, поли- α -метилстирол, поли-2,5-дихлорстирол, поли-3,4-дихлорстирол, поли-2,5-диметилстирол и ПВА в изотропных (или малоанизотропных) и анизотропных растворителях.

На рис. 2 приведена зависимость разности значений $\alpha_1 - \alpha_2$ в анизотропном и изотропном растворителях от сегментной оптической анизотропии в изотропном растворителе. В качестве анизотропного растворителя взяты α -бромнафталин и α -метилнафталин, значения анизотропии оптической поляризуемости молекул которых равны 150×10^{-25} см [3], а в качестве изотропного – бромоформ. Следует отметить, что хотя бромоформ на самом деле не является изотропным, анизотропия оптической поляризуемости его молекул примерно на порядок меньше, чем молекул α -бромнафталина и α -метилнафталина, поэтому бромоформ практически можно считать оптически изотропным растворителем. Как видно на рис. 2, разность значений оптической анизотропии макромолекул в анизотропном и изотропном растворителях практически не зависит от их собственной анизотропии. Авторы [24] считают, что такое поведение анизотропии оптической поляризуемости макромолекул нельзя объяснить с помощью гипотезы об изменении поляризуемости макромолекул.

Из приведенных механизмов влияния растворителя на анизотропию оптической поляризуемости макромолекул не противоречит экспериментальным данным только гипотеза о ближнем ориентационном порядке в растворах полимеров.

Зависимость энергии межмолекулярных взаимодействий от взаимного положения полимерной цепи и окружающих ее молекул растворителя должна привести к ориентации последних относительно макромолекулярной цепи, т.е. к образованию в растворах полимеров ближнего ориентационного порядка. При этом если молекулы растворителя являются оптически анизотропными, они должны внести вклад в наблюдаемую оптическую анизотропию макромолекул. Тогда определяемая экспериментально величина $\alpha_1 - \alpha_2$ должна содержать два члена [1]:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)_0 + (\alpha_1 - \alpha_2)_s. \quad (7)$$

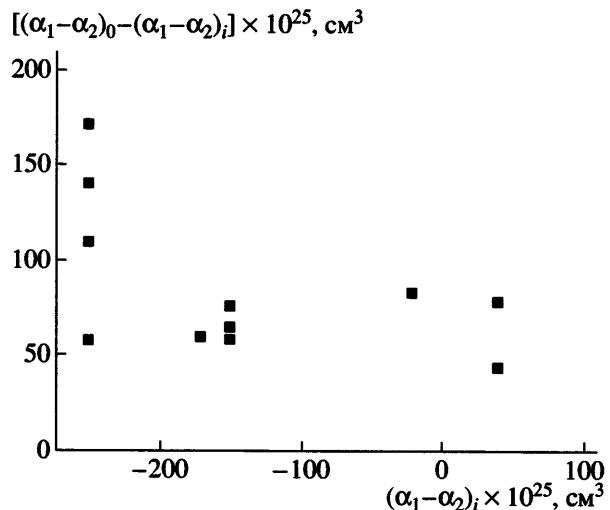


Рис. 2. Зависимость величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_0 - (\alpha_1 - \alpha_2)_s$ от оптической анизотропии макромолекул, измеренной в изотропном растворителе.

Здесь $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ – истинная анизотропия оптической поляризуемости сегмента, $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ – разность поляризуемостей, вносимая в измеряемую величину молекулами растворителя, ориентированными относительно макромолекулярной цепи.

Величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ определяется анизотропией оптической поляризуемости молекул растворителя, степенью их ориентации относительно полимерной цепи и числом ориентированных молекул, приходящихся на сегмент. Ясно, что истинная величина сегментной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ может быть определена непосредственно из опыта только при использовании оптически изотропного растворителя. Поэтому значение $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$, полученное, например, в тетрахлорметане, будет истинной сегментной анизотропией, определяемой структурой макромолекулы, а разность значений $\alpha_1 - \alpha_2$ в анизотропном растворителе и тетрахлорметане является избыточной анизотропией $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$, обусловленной корреляцией ориентации полимерной цепи и молекул растворителя.

Избыточную анизотропию можно выразить через компоненты тензора поляризуемости молекулы растворителя, степень ориентации молекул растворителя относительно макромолекулярной цепи и число ориентированных молекул, приходящихся на сегмент. Компоненты тензора поля-

ризуемости молекулы в системе X, Y, Z , связанной с полимерной цепью, можно найти из соотношения

$$b_{\sigma\tau} = (\beta_1 - \beta_2)\cos(1\sigma)\cos(1\tau) + \beta_2\delta_{\sigma\tau}, \quad (8)$$

где β_1 и β_2 – диагональные компоненты аксиально симметричного тензора поляризуемости молекулы растворителя в системе координат, связанной с молекулой; $\delta_{\sigma\tau}$ – компоненты тензора поляризуемости молекулы в системе, связанной с полимерной цепью; (1σ) и (1τ) – углы между осью 1 и осями σ и τ ; $\delta_{\sigma\tau}$ – символ Кронекера: $\delta_{\sigma\tau} = 1$ при $\sigma = \tau$ и $\delta_{\sigma\tau} = 0$ при $\sigma \neq \tau$; $\sigma, \tau = X, Y, Z$.

Для разности поляризуемостей, вносимой одной молекулой растворителя, после усреднения по углам получено выражение

$$\overline{b_{||} - b_{\perp}} = \frac{3}{2}(\beta_1 - \beta_2)\left(\overline{\cos^2 \vartheta} - \frac{1}{3}\right) \quad (9)$$

(ϑ – угол между полимерной цепью и осью симметрии молекулы растворителя).

Если относительно сегмента ориентируется Z молекул растворителя, то величина избыточной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ будет равна

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_s = \frac{3Z}{2}(\beta_1 - \beta_2)\left(\overline{\cos^2 \vartheta} - \frac{1}{3}\right). \quad (10)$$

В случае, когда молекулы растворителя оптически изотропны ($\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$), величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s = 0$, и $(\alpha_1 - \alpha_2)$ принимает значение, равное истинной сегментной анизотропии.

Следует отметить, что хотя выражение (10) получено для молекул с аксиально симметричными эллипсоидами поляризуемости, его можно использовать в случае молекул всех ароматических соединений, так как поляризуемость в этом случае можно аппроксимировать аксиально симметричным эллипсоидом.

Соотношения (7) и (10) позволяют определить избыточную оптическую анизотропию, вносимую в сегментную анизотропию ориентированными молекулами растворителя. Кроме того, они позволяют также оценить степень ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи, если известны число ориентированных относительно сегмента молекул, анизотропия их

поляризуемости и избыточная анизотропия, вносимая растворителем.

Для определения величины Z Дадиванян с соавторами исследовали зависимость сегментной оптической анизотропии макромолекул в анизотропных и изотропных растворителях от концентрации полимера [29–32]. Концентрацию полимера меняли в весьма широких пределах – от разбавленных растворов до систем, не содержащих растворителя. Так как при концентрации полимера выше 10–20% метод динамического ДЛП невозможно использовать, в области высоких концентраций полимера оптическую анизотропию определяли методом фотоупругости.

Ближний ориентационный порядок в полимерных гелях

Величина оптической анизотропии статистического сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)$ ветвей набухшей молекулярной полимерной сетки может быть определена из исследований двойного лучепреломления Δn полимерных гелей приложении к ним растягивающего напряжения σ [34]:

$$\Delta n = BN_c(\alpha_1 - \alpha_2)\frac{R^2}{R_0^2}(\lambda^2 - \lambda^{-1}), \quad (11)$$

где $N_c = \Phi Na^3$ – число ветвей в единице объема набухшей сетки, λ – степень растяжения образца, N – число сегментов в ветви сетки.

С учетом того, что механическое напряжение определяется соотношением

$$\sigma = N_c k T \frac{R^2}{R_0^2}(\lambda^2 - \lambda^{-1}), \quad (12)$$

можно получить общее выражение для коэффициента фотоупругости $\Delta n/\sigma$ с учетом ориентационных эффектов

$$\frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} (\alpha_1 - \alpha_2). \quad (13)$$

Здесь \bar{n} – показатель преломления полимерного геля, $\alpha_1 - \alpha_2$ определяется формулой (5).

В работах Дадиваняна с соавторами [29–32] была исследована фотоупругость образцов ПХП, набухших в тетрахлорметане, бромоформе,

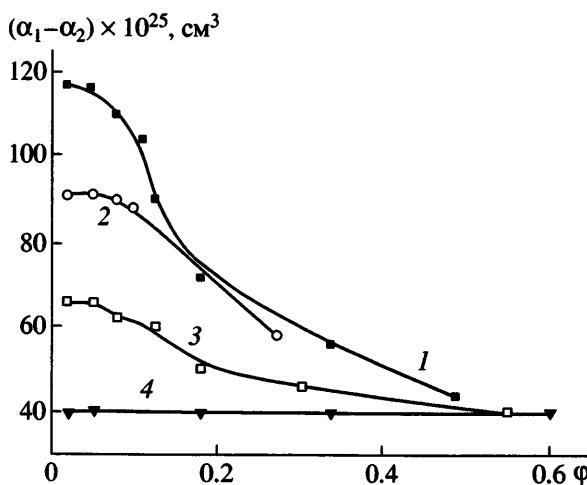


Рис. 3. Зависимость сегментной оптической анизотропии ПХП от объемной доли полимера в *n*-ксилоле (1), α -бромнафталине (2), бромбензоле (3) и тетрахлорметане (4).

α -бромнафталине, α -метилнафталине, толуоле, бромбензоле и *n*-ксилоле, а также образцов ПВХ, набухших в циклогексаноне, нитробензоле, дибутилфталате, и других систем полимер–растворитель.

В концентрированных растворах и гелях полимеров макромолекулярные клубки перекрываются, и эффектом формы (соотношение (3)) можно пренебречь. В связи с тем, что показатели преломления полимера и растворителя в исследованных системах близки, эффект микроформы пренебрежимо мал, однако во всех случаях обусловленная им оптическая анизотропия вычиталась из наблюдаемой величины, и рассматривалась только собственная анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2$.

Зависимость измеряемой оптической анизотропии ПХП от объемной доли полимера ϕ приведена на рис. 3. Полученный результат свидетельствует о сильной концентрационной зависимости сегментной анизотропии ПХП в оптически анизотропных растворителях и отсутствии такой зависимости в тетрахлорметане, поляризуемость молекул которого практически изотропна. Аналогичные зависимости были получены и для других полимеров. Такое поведение зависимости $\alpha_1 - \alpha_2$ от концентрации позволило авторам связать ее с ближним ориентационным порядком. Действительно, поскольку анизотропия поляризуемости молекул тетрахлорметана равна нулю, а бромоформа и циклогексанона сравнительно мала, и

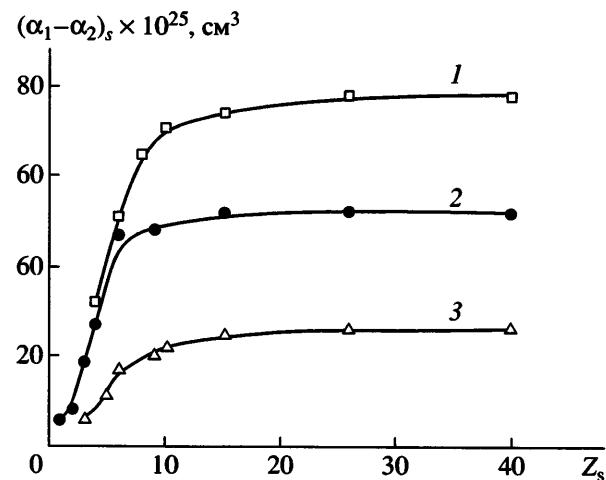


Рис. 4. Зависимость избыточной анизотропии от числа молекул растворителя, приходящихся на сегмент Z_s в системах ПХП– α -бромнафталин (1), ПХП–*n*-ксилол (2), ПХП–бромбензол (3).

форма молекул этих растворителей близка к сферической, избыточная анизотропия, вносимая ими, незначительна, и значение разности поляризуемостей, полученное при использовании указанных растворителей может быть принято за истинную сегментную анизотропию.

Истинная анизотропия макромолекул $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ не зависит от природы растворителя и концентрации полимера в системе. Поэтому естественно считать, что зависимость наблюдаемой величины оптической анизотропии макромолекул обусловлена изменением избыточной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$, вносимой анизотропным растворителем. Для установления характера зависимости величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ от концентрации полимера авторы рассмотрели зависимость избыточной анизотропии от числа молекул растворителя, приходящихся на сегмент Z_s . Величину Z_s можно выразить через объемную долю полимера ϕ :

$$Z_s = \frac{(1 - \phi)\rho_s M_0}{\phi\rho_0 M_s} \quad (14)$$

(M_0 и M_s – молекулярная масса сегмента и растворителя, ρ_0 и ρ_s – плотность полимера и растворителя).

Зависимость избыточной анизотропии от Z_s представлена на рис. 4. Как видно, величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ сначала растет с увеличением Z_s , а затем достигает насыщения при определенных значениях Z_s .

Предельная величина Z_s (Z_s^*) равна максимальному числу молекул растворителя, которые могут ориентироваться относительно сегмента (табл. 1). Там же приведены данные о числе молекул растворителя Z_0 , которые могут заполнить первый монослой вокруг сегмента. Величины Z_0 получены при рассмотрении молекулярных моделей. Сравнение Z_s^* и Z_0 показывает, что их значения близки. Иными словами, относительно сегмента макромолекулы могут ориентироваться практически только молекулы растворителя, заполняющие первый монослой вокруг полимерных цепей, т.е. находящиеся в непосредственном контакте с макромолекулярными цепями.

Исследование ЖК-фазы растворов полимеров [35] и набухших полимеров [36] методом ЯМР также показало, что относительно полимерных цепей могут ориентироваться молекулы растворителя, находящиеся в окружающем цепи первом монослое. При исследовании избирательной сорбции методом светорассеяния было установлено, что число сорбируемых цепью молекул растворителя также не превосходит число молекул, которые могут поместиться в первом монослое относительно макромолекулы [37, 38].

Значения $\cos^2\vartheta$ для растворов ПХП, ПВХ и ПВА, определенные с использованием значений Z_s^* , приведены в табл. 1.

В случае растворов ПБ, полизопренов, ПВХ, ПВА, концентрационные зависимости оптической анизотропии которых детально не исследовались в широкой области концентраций, в качестве Z_0 было взято число молекул, заполняющих первый монослой вокруг сегмента, и по этим значениям и величинам оптической анизотропии в разбавленных растворах определяли величину $\cos^2\vartheta$ [32]. Значения Z_0 и $\cos^2\vartheta$ для этих полимеров в ряде растворителей также приведены в табл. 1. Как видно, средние значения функции ориентации $\cos^2\vartheta - 1/3$ достаточно малы, что свидетельствует о весьма малой степени ориентации молекул растворителя относительно макромолекул. Величина функции ориентации может меняться в пределах $-0.5 \dots +1.0$, обращаясь в нуль при равномерном распределении молекул по на-

правлениям. Различие значений $\cos^2\vartheta$ для разных систем является следствием неодинакового строения макромолекул и молекул растворителя и энергии межмолекулярных взаимодействий в разных системах.

Малые значения фактора ориентации позволили объяснить и факт близости величин анизотропии поляризуемости малых молекул, измеренных в растворах и в газовой фазе [7]. В растворах полимеров различие значений оптической анизотропии макромолекул при использовании разных растворителей существенно, так как относительно жесткого участка макромолекулы может ориентироваться значительно большее число молекул растворителя, чем относительно одной малой молекулы. Как известно, длина статистического сегмента в несколько раз больше размеров малых молекул, поэтому число молекул растворителя в первом монослое вокруг статистического сегмента в несколько раз больше, чем в монослое вокруг малой молекулы.

Следует отметить, что исследования, проведенные методом линейного ИК-дихроизма, дали значения $\cos^2\vartheta - 1/3$, близкие к полученным из исследований оптической анизотропии, что следует из табл. 1. Это позволяет утверждать, что различие значений оптической анизотропии в разных растворителях обусловлено именно корреляцией ориентаций молекул растворителя и полимерных цепей.

ДЛП в полимерных гелях было детально исследовано в работах Грищенко с соавторами [39–43].

Изучение роли ориентационных взаимодействий в оптическом поведении полимерных гелей затрудняется эффектом формы, проявляющимся, когда показатели преломления сухого полимера n_k и растворителя (пластификатора) n_s отличаются. В этом случае оптическая анизотропия не деформированной ветви молекулярной сетки $\gamma_1 - \gamma_2$ складывается из трех слагаемых [4, 5]: оптической сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$, анизотропии макроформы $(\gamma_1 - \gamma_2)_f$ и анизотропии микроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5}[(\alpha_1 - \alpha_2) + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}] + (\gamma_1 - \gamma_2)_f. \quad (15)$$

Анализ результатов исследований эффекта формы показывает, что в области больших концентраций $c > 1/[\eta]$ ($[\eta]$ – характеристическая вязкость) оптической анизотропии макроформы можно пренебречь, т.е. концентрационная зависимость оптической анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ в набухших полимерах или гелях обусловлена двумя слагаемыми

$$(\alpha_1 - \alpha_2)^* = (\alpha_1 - \alpha_2) + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}. \quad (16)$$

На рис. 5 в качестве примера представлены концентрационные зависимости сегментной оптической анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ полигексилметакрилата в различных растворителях. Известно, что концентрационная зависимость анизотропии микроформы линейно зависит от относительной объемной концентрации ϕ полимера в геле [11, 40]

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}^* = (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}(1 - \phi). \quad (17)$$

Здесь $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ – экстраполированное на нулевую концентрацию значение анизотропии микроформы.

Аппроксимация концентрационной зависимости анизотропии микроформы линейной функцией делает процедуру нахождения оптической сегментной анизотропии $\Delta\alpha$ чрезвычайно простой. Для этого необходимо применить линейную экспоненциальную аппроксимацию концентрационных зависимостей $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ на $\phi = 1$. Воспользовавшись формулами (16) и (17), нетрудно получить

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \lim_{\phi \rightarrow 1} [(\alpha_1 - \alpha_2) + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}(1 - \phi)]. \quad (18)$$

Значения $\alpha_1 - \alpha_2$ (рис. 5) полигексилметакрилата в различных растворителях приведены в табл. 2. Там же даны значения $\alpha_1 - \alpha_2$ для полиэтилакрилата, ПС, ПММА, полиметилакрилата в разных растворителях.

Результаты табл. 2 свидетельствуют о том, что сегментная анизотропия, определенная из данных по фотоупругости набухших полимеров, существенно зависит от растворителя (пластификатора). Величины $\alpha_1 - \alpha_2$, измеренные в растворителях с большой анизотропией поляризуемости молекул, оказываются, как и в разбавленных растворах, как правило, более положительными, чем величины $\alpha_1 - \alpha_2$, измеренные в растворите-

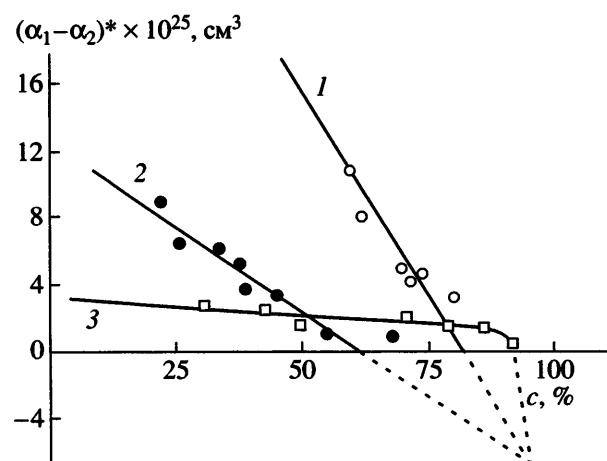


Рис. 5. Концентрационные зависимости эффективной анизотропии полигексилметакрилата в воде (1), этиловом спирте (2) и ДМФА (3).

лях с малой оптической анизотропией молекул. Значения оптической анизотропии молекул растворителя Δb_s в собственных осях были вычислены с использованием валентно-оптической схемы и табличных значений поляризуемостей химических связей и групп по формуле [44]

$$\Delta b_s = b_x - \frac{b_y + b_z}{2}, \quad (19)$$

где b_x – поляризуемость молекулы растворителя вдоль оси наибольшей вытянутости, b_y и b_z – поляризуемость в двух перпендикулярных направлениях.

Полученные таким образом значения Δb_s молекул растворителей представлены в табл. 2. Во всех рассмотренных случаях под значением поляризуемости b_x подразумевается поляризуемость в направлении максимальной вытянутости молекулы, а b_y и b_z соответствуют поляризуемости молекулы в перпендикулярных направлениях.

Видно, что с ростом оптической анизотропии молекул растворителя наблюдается повышение положительного значения экспериментально определяемой величины сегментной анизотропии цепных молекул. При этом увеличение $\alpha_1 - \alpha_2$ не зависит от знака невозмущенного межмолекулярным взаимодействием значения собственной анизотропии макромолекул. Это приводит к тому, что абсолютные значения $\alpha_1 - \alpha_2$ транс-ПБ и цис-ПБ увеличиваются с ростом Δb_s , величины

Таблица 2. Полимер, растворитель, показатель преломления растворителя n_s , разность поляризумостей молекул растворителя Δb_s , оптическая анизотропия сегмента $\Delta\alpha$ в условиях его межмолекулярных взаимодействий с молекулами растворителя

Полимер	Растворитель	n_s	$\Delta b_s \times 10^{25} \text{ см}^3$	$\Delta\alpha \times 10^{25} \text{ см}^3$
Полиэтилакрилат	Бромбензол	1.56	63.3	+10
	Бензол	1.50	29.6	+3
	ДМФА	1.43	13.0	-11
	Дибромэтан	1.63	15.0	-14
	Бromoформ	1.60	19.5	-37
Полигексилметакрилат	Вода	1.33	3	-6
	Этанол	1.36	16	-6
	ДМФА	1.43	13	+1
ПММА	Бromoформ	1.60	19.5	-9.0
	Дихлорэтан	1.45	12	-4.0
	Диоксан	1.46	2.7	-4.2
	Этилацетат	1.37	32.8	-9.0
	Бензол	1.50	29.6	+4.0
Полиметилакрилат	Бромбензол	1.56	63.3	+22.5
	Бromoформ	1.60	19.5	-12.4
	Тетрахлорэтан	1.49	20	-12.4
	Бензол	1.50	29.6	+13.8
ПС	Амилацетат	1.40	62.1	-162
	Циклогексанон	1.45	22.4	-168
	Толуол	1.50	44	-150
	Тетрахлорэтан	1.49	20	-142
	Декалин	1.48	50	-150
	Бromoформ	1.60	19.5	-165
	α -Хлорнафталин	1.63	11.5	-115
	Бромбензол	1.56	63.3	-120
	Тетрабромэтан	1.63	20	-140
	Дибромбензол	1.60	30	-150
	α -Бромнафталин	1.66	120	-110

$\alpha_1 - \alpha_2$ ПС уменьшаются по абсолютной величине, а изменение значения $\alpha_1 - \alpha_2$ полиэтилакрилата, полигексилметакрилата, ПММА и полиметилакрилата с ростом оптической анизотропии Δb_s молекул растворителя приводит даже к инверсии знака измеряемой сегментной оптической анизотропии.

Наблюдаемый разброс экспериментальных точек не является следствием экспериментальных ошибок. Он отражает то обстоятельство, что увеличение положительного значения сегментной анизотропии в модели, предлагаемой в работах [39–43], объясняется лишь одним механиз-

мом. Предполагается, что молекулы пластификатора (растворителя) ориентируются так, что оси, соответствующие их максимальным размерам, располагаются преимущественно параллельно относительно макромолекулярных цепей, внося тем самым вклад в экспериментально определяемую сегментную анизотропию. Эта модель не учитывает, в частности, диполь-дипольных взаимодействий, которые в некоторых случаях могут заметным образом изменить предполагаемый характер ориентации молекул растворителя относительно полимерных сегментов. Именно этим можно объяснить некоторые отклонения от общей зависимости экспериментальных значений

$\alpha_1 - \alpha_2$ ПС, измеренных в растворителях, содержащих химические связи, обладающие большими дипольными моментами (бромбензол, тетрахлорэтан и тетрабромэтан) – рис. 6. Кроме того, рассматриваемая модель предполагает, что число молекул, ориентирующихся относительно полимерных сегментов, не зависит от молекулярных особенностей растворителя.

Одной из причин зависимости экспериментального значения сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ от растворителя является не всегда оправданное использование для ее оценки уравнения Куна–Трелоара (формула (13)). В указанной формуле множитель $((n^2 + 2)/3)^2$, учитывающий влияние внутреннего поля, получен в предположении беспорядочного расположения молекул в отсутствие внешнего поля. Это справедливо для газов, а также для жидкостей при условии слабого межмолекулярного взаимодействия. Однако такие представления не корректны в случае конденсированных систем, состоящих из анизометрических молекул, в частности полимерных цепей. В данном случае необходимо учитывать эффекты, связанные с ориентационным взаимодействием. Учет анизотропии внутреннего поля при определении оптической анизотропии цепных молекул методом ДЛП [45, 46] приводит к появлению по-

$$\text{правочного множителя } h(n) = 1 - \frac{6n^2 - 1}{5n^2 + 2} \text{ в правой}$$

части формулы (13), что может увеличить значение $\alpha_1 - \alpha_2$ в 1.3–1.8 раза по сравнению со значением, вычисленным по соотношению (13). Эти оценки соответствуют аналогичным оценкам, полученным и другими авторами, независимо от деталей их предположений о характере внутреннего поля [47]. Существенным здесь является то, что влияние внутреннего поля может изменить экспериментально определяемое значение сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ лишь по абсолютной величине. Экспериментальные зависимости в принципе не соответствуют этим выводам. С увеличением оптической анизотропии молекул растворителя Δb_s всегда растет положительное значение величины $\alpha_1 - \alpha_2$ независимо от знака собственной сегментной анизотропии (рис. 6). Наиболее важный аргумент, подчеркивающий невозможность объяснить зависимость $\alpha_1 - \alpha_2$ от Δb_s эффектами внутреннего поля, следует из анализа результатов опытов, представленных на

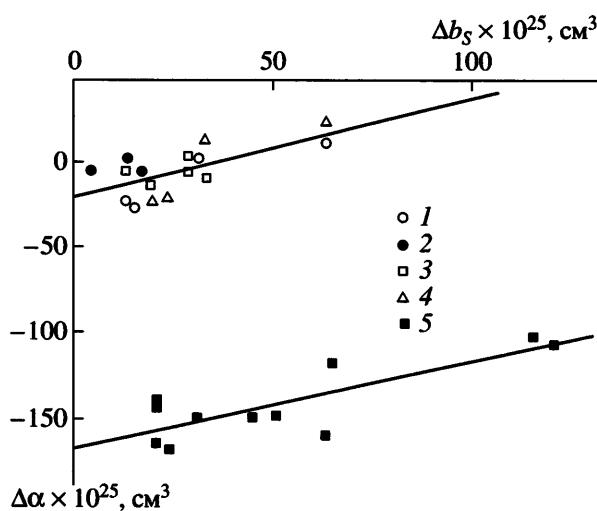


Рис. 6. Зависимость экспериментальных значений сегментной анизотропии полиэтилакрилата (1), полигексилметакрилата (2), ПММА (3), полиметилакрилата (4) и ПС (5) от величины оптической анизотропии молекул растворителя Δb_s (растворители приведены в табл. 2).

рис. 6. Видно, что для оптически изотропных полимеров наблюдается даже изменение знака измеряемого значения сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ при замене изотропных молекул растворителя на анизотропные.

В первом приближении, как видно из рис. 6, зависимости $\alpha_1 - \alpha_2$ от Δb_s можно считать линейными. При этом наклоны этих зависимостей практически совпадают.

Влияние растворителя на оптические свойства гребнеобразных полимеров

Можно ожидать, что с увеличением длины боковых групп эффекты, обусловленные ориентацией молекул растворителя относительно основной цепи, будут компенсироваться эффектами, связанными с ориентацией молекул относительно боковых групп.

Рассмотрим теоретическую зависимость оптической анизотропии мономерного звена гребнеобразных полимеров от числа валентных связей z в боковой цепи. Известно, что вклад боковой ветви в анизотропию мономерного звена в осях основной цепи равен [48]

$$\Delta b_L = -\frac{1}{12} \Delta a_i v (1 - e^{-6z/v}). \quad (20)$$

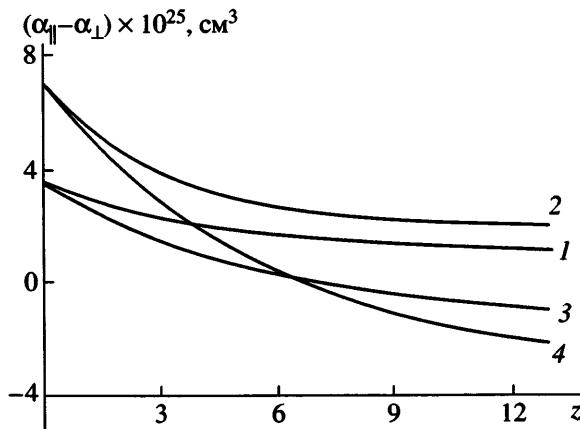


Рис. 7. Теоретические зависимости $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \times 10^{25}$, см³ от z . 1 – для изотропного растворителя ($v = 18 < v^*$); 2 – для анизотропного растворителя ($v = 18 < v^*$; $2\Delta a_s = 3.5 \times 10^{-31}$ м³); 3 – для изотропного растворителя ($v = 36 > v^*$); 4 – для анизотропного растворителя ($v = 36 > v^*$; $2\Delta a_s = 3.5 \times 10^{-31}$ м³).

Здесь Δa_i – вклад одной химической связи в оптическую анизотропию боковой цепи, v – число валентных связей в статистическом сегменте боковой ветви.

Обозначим оптическую анизотропию мономерного звена без боковой группы через Δb_0 . Тогда суммарную собственную анизотропию мономерного звена с учетом анизотропии боковой группы можно выразить так:

$$\begin{aligned} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})_i &= \Delta b_0 + \Delta b_L = \\ &= \Delta b_0 - \frac{1}{12} \Delta a_i v (1 - e^{-6z/v}). \end{aligned} \quad (21)$$

Следует ожидать, что в гелях и растворах гребнеобразных полимеров ориентация молекул растворителя осуществляется относительно как основной цепи, так и боковых групп. Естественно, что ориентированные молекулы растворителя будут вносить вклад в экспериментально наблюдаемое значение оптической анизотропии, определяемое из исследований ДЛП в потоке или фотоупругости набухших полимеров.

Произведем оценку вклада молекул растворителя в оптическую анизотропию мономерного звена гребнеобразного полимера. Допустим, что вблизи каждой связи ориентируется δ молекул растворителя. Пусть главная оптическая ось молекулы растворителя образует угол ϑ с направлением основной цепи или боковой ветви. Тогда

вклад молекул растворителя, приходящийся на каждую связь, может быть выражен следующим образом [1, 25]:

$$\Delta a_s = F(\vartheta) \delta \Delta b_s = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \delta \Delta b_s, \quad (22)$$

где Δb_s – анизотропия молекулы растворителя в собственных осях. Очевидно, что суммарный вклад $a_{\parallel} - a_{\perp}$ молекул растворителя, ориентированных относительно основной и боковой цепей, в измеряемую оптическую анизотропию и ее зависимость от длины боковой цепи может быть выражен соотношением, аналогичным формуле (21):

$$(a_{\parallel} - a_{\perp})_s = 2 \Delta a_{s0} - \frac{1}{12} \Delta a_{sb} v (1 - e^{-6z/v}), \quad (23)$$

где Δa_{s0} и Δa_{sb} – вклад молекул растворителя, приходящиеся на одну валентную связь основной и боковой цепи соответственно. Коэффициент перед первым слагаемым учитывает то обстоятельство, что число валентных связей, входящих в мономерное звено основной цепи, равно двум.

Таким образом, суммарное эффективное значение оптической анизотропии мономерного звена гребнеобразного полимера в геле или растворе равно

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = (a_{\parallel} - a_{\perp})_i + (a_{\parallel} - a_{\perp})_s. \quad (24)$$

На рис. 7 представлена теоретическая зависимость $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ от z в соответствии с формулой (24) с учетом соотношений (21) и (23). Кривые построены, исходя из предположения, что оптические анизотропии, приходящиеся на одну валентную связь основной и боковых цепей, равны и, кроме того, сольватационные способности связей не зависят от их месторасположения ($\Delta a_{s0} = \Delta a_{sb} = \Delta a_s$). Кривая 1 соответствует зависимостям $a_{\parallel} - a_{\perp}$ от z в изотропном растворителе, а кривая 2 – в анизотропном ($\Delta a_s = 1.75 \times 10^{-31}$ м³). Кривые построены для случая, когда боковые цепи характеризуются малой термодинамической жесткостью ($v = 18$). Видно, что в этом случае анизотропный растворитель вносит положительный вклад в оптическую анизотропию мономерного звена при любых значениях z (кривая 2 лежит выше кривой 1).

Однако существует критическое значение v^* термодинамической жесткости боковых цепей, при превышении которого ситуация резко меня-

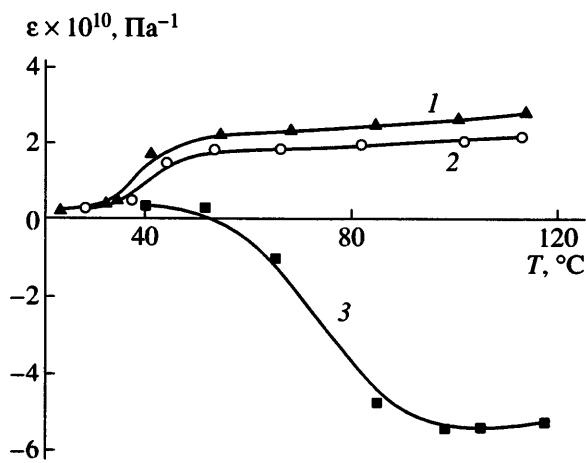
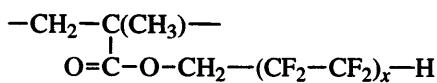


Рис. 8. Температурные зависимости коэффициентов фотоупругости ПФМА-2 (1), ПФМА-3 (2) и ПФМА-4 (3).

ется. Оказывается, что при малых z вклад молекул анизотропного растворителя в оптическую анизотропию мономерного звена положителен, а с увеличением z происходит инверсия знака этого эффекта (пересечение кривых 3 и 4 на рис. 7). Тогда оптическая анизотропия мономерного звена в анизотропном растворителе оказывается более отрицательной по мере удлинения боковых цепей. Для рассмотренного случая критическое значение $v^* = 24$.

Для сопоставления теоретических зависимостей (формулы (11), (13) и (15)) с экспериментом было исследовано ДЛП в растворах и пленках гребнеобразных фторированных поли-*n*-алкилметакрилатов, химическая структура мономерных звеньев которых имеет вид



Исследован гомологический ряд, характеризующийся значениями $x = 2, 3, 4$ и 5 : октафтор-*n*-амилметакрилат (ПФМА-2), додекафтор-*n*-гептилметакрилат (ПФМА-3), гексадекафтор-*n*-нонилметакрилат (ПФМА-4) и эйкофафтор-*n*-ундекилметакрилат (ПФМА-5). Изучены зависимости ДЛП Δn в потоке растворов в бутилацетате и гексафторбензоле, что позволило по формуле Куна определить разность главных поляризумостей $\alpha_1 - \alpha_2$ статистических сегментов исследованных полимеров в соответствующих растворителях.

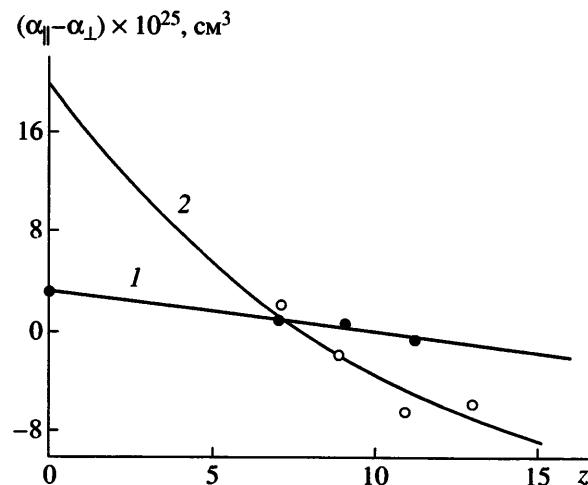


Рис. 9. Зависимость $(\alpha_{||} - \alpha_{\perp})$ от z фторированных поли-*n*-алкилметакрилатов в блоке (1) и гексафторбензоле (2). Кривая 2 соответствует теоретической зависимости (формула (24)).

Оптические свойства первых трех полимеров были также изучены методом фотоупругости, и для каждого из них был найден коэффициент фотоупругости $\epsilon = \Delta n/\sigma$ при разной температуре. Температурные зависимости ϵ представлены на рис. 8. При комнатной температуре полимеры находятся в твердом состоянии и характеризуются небольшими значениями ϵ . При нагревании они переходят в высокоэластическое состояние и зависимости $\epsilon = f(t)$ претерпевают резкое изменение. Значения коэффициентов фотоупругости, полученных для трех полимеров в области высокоэластического состояния ($\epsilon = 2 \times 10^{-10}$ Па⁻¹ для ПФМА-2, $\epsilon = 1.8 \times 10^{-10}$ Па⁻¹ для ПФМА-3, $\epsilon = 5.4 \times 10^{-10}$ Па⁻¹ для ПФМА-4, позволили найти значения $\alpha_1 - \alpha_2$ этих полимеров по формуле (13).

На рис. 9 приведены экспериментальные зависимости оптической анизотропии мономерного звена $a_{||} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2)/S$ исследованных полимеров в зависимости от числа валентных связей z в боковых цепях. Кривая 1 соответствует зависимости $a_{||} - a_{\perp}$ от z в блоке, кривая 2 – в гексафторбензоле. Видно, что зависимости, полученные при исследовании полимеров в анизотропном растворителе, каким является гексафторбензол, и в блоке, существенно отличаются.

Формула (19) с учетом зависимостей (16) и (17) позволяет оценить термодинамическую жесткость боковых цепей исследованных полимеров. Экспериментальные точки наилучшим образом

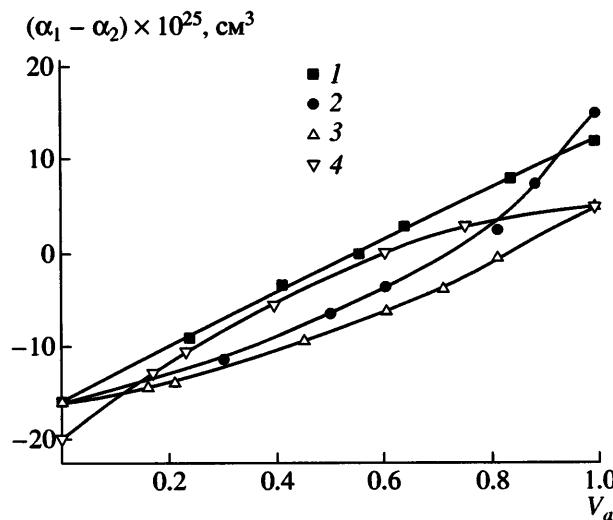


Рис. 10. Зависимость сегментной анизотропии ПВА от объемной доли анизотропного растворителя (бензол, толуол, хлорбензол) для систем толуол–тетрахлорметан (1), бензол–тетрахлорметан (2), бензол–циклогексанон (3) и хлорбензол–тетрахлорметан (4).

аппроксимируются кривой 2 (рис. 9), которая построена по формуле (24) при следующих предположениях: $\Delta b_0 = \Delta b_{\text{пп}} = 3.5 \times 10^{-31} \text{ м}^3$ [4, 5], $\Delta a_i = 0$ [43] и $v = 48$.

Сравнение числа валентных связей в статистическом сегменте боковых цепей $v = 48$ с аналогичным числом, характеризующим жесткость обычных цепных молекул, показывает их существенное различие. Оценки термодинамической жесткости боковых цепей по крайней мере в 3 раза превосходят жесткость свободных (т.е. не входящих в боковые ветви) молекулярных цепей аналогичной химической структуры.

Экстраполяция кривой 2 на рис. 9 позволяет оценить вклад молекул растворителя в экспериментальное значение оптической анизотропии Δa_{s0} . Точка пересечения кривой 2 с осью ординат соответствует величине $\Delta b_0 + 2\Delta a_{s0}$, откуда $\Delta a_{s0} = 8.5 \times 10^{-31} \text{ м}^3$. Приведенная величина весьма существенно отличается от аналогичных оценок вклада анизотропных молекул растворителя в оптическую анизотропию некоторых карбоцепочных полимеров. Так, например, вклад молекул бензола в оптическую анизотропию ПММА, полиметилакрилата, полиэтилакрилата, рассчитанный на одну валентную связь основной цепи, не превышает величину $2 \times 10^{-31} \text{ м}^3$ [39]. Это свидетель-

ствует о том, что ориентационный порядок боковых цепей приводит к увеличению их термодинамической жесткости, по-видимому, стимулируя и ориентационный порядок оптически анизотропных молекул растворителя относительно фрагментов молекулярных цепей таких молекул. Наличие ориентационного порядка в боковых цепях косвенно подтверждают результаты исследований гидродинамических свойств названных полимеров [49]. Термодинамическая жесткость основных цепей в исследованном полимерномологическом ряду возрастает по мере удлинения боковых радикалов. Такую же закономерность наблюдали, в частности, в ряду поли-*n*-алкилметакрилатов [48]. Это является свидетельством внутримолекулярного структурирования, связанного с взаимодействием боковых ветвей, особенно четко проявляющимся при увеличении их длины.

Наличие атомов фтора в боковых радикалах фторированных полиметакрилатов усиливает эти эффекты по сравнению с соответствующими по числу валентных связей в боковых цепях поли-*n*-алкилметакрилатами.

Ближний ориентационный порядок и межмолекулярные взаимодействия

В работе Дадиваняна и Аграновой [50] было проведено исследование оптической анизотропии ПВА в смешанных растворителях бензол–циклогексанон, бензол–тетрахлорметан, толуол–тетрахлорметан, хлорбензол–тетрахлорметан.

Зависимости сегментной оптической анизотропии ПВА от состава растворителя приведены на рис. 10. В смешанных растворителях молекулы одного из компонентов являются оптически анизотропными (бензол, толуол, хлорбензол), а другого – изотропными (тетрахлорметан) или малоанизотропными (циклогексанон). Как видно, величина оптической анизотропии ПВА в системе тетрахлорметан–толуол растет пропорционально объемной доле анизотропного растворителя, в то время как в других системах эта зависимость отклоняется от линейной.

На рис. 11 приведены зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ ПВА от объемной доли V_a анизотропного растворителя. Видно, что в системе ПВА–тетрахлорметан–толуол величина характеристической вязкости ПВА изменяется прямо пропорционально объемной доле толуола, что

свидетельствует об отсутствии избирательной сорбции в данной системе. Это означает, что концентрация анизотропного растворителя в макромолекулярном клубке и в первом монослое, окружающем полимерную цепь, равна его концентрации в растворе в целом. Следовательно, при изменении состава растворителя число молекул Z толуола, которые ориентируются относительно сегмента, должно меняться пропорционально объемной доле толуола. При отсутствии зависимости $\cos^2 \vartheta$ от состава растворителя это должно привести к прямо пропорциональной зависимости величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$, а следовательно, и измеряемой оптической анизотропии, от объемной доли толуола, что и наблюдается экспериментально. Таким образом, приведенные данные позволили заключить, что степень ориентации молекул толуола относительно макромолекулярных цепей ПВА не зависит от состава смешанного растворителя.

Зависимости характеристической вязкости ПВА от объемной доли анизотропного растворителя в случае других систем, как видно из рис. 11, отклоняются от прямолинейной, что свидетельствует об избирательной сорбции макромолекулами одного из компонентов. Аналогичные отклонения наблюдаются и в зависимостях оптической анизотропии от состава растворителя (рис. 10). На основании этой корреляции авторы [50] делают вывод о том, что изучение оптической анизотропии макромолекул в смесях изотропного и анизотропного растворителей может быть использовано как удобный и надежный метод исследования избирательной сорбции макромолекулами компонентов смешанного растворителя.

Для выяснения того, достаточна ли энергии межмолекулярных взаимодействий для образования ближнего ориентационного порядка, в системе полимер–растворитель в работе [51] была рассмотрена ее зависимость от взаимной ориентации полимерной цепи и молекул растворителя. Были исследованы системы ПИБ–бензол и ПЭ–бензол как простейшие пары полимер–растворитель. Авторы ограничились расчетом взаимодействия углеводородной цепи с изолированной молекулой растворителя.

Вычисления проводили методом математического моделирования [52], причем модели строили как по химическим формулам молекул, так и

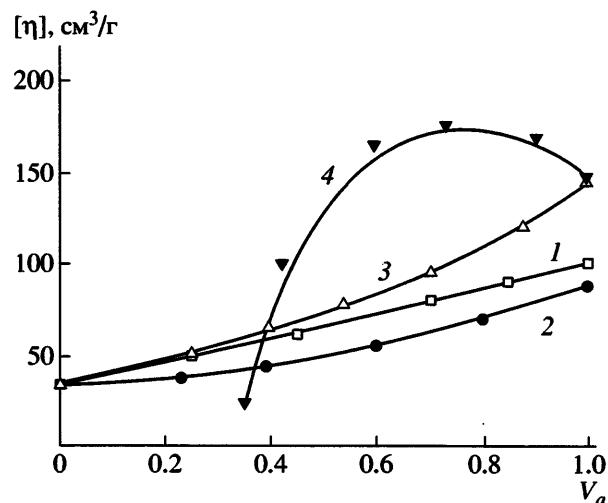


Рис. 11. Зависимость характеристической вязкости ПВА от объемной доли анизотропного растворителя для систем тетрахлорметан–толуол (1), тетрахлорметан–бензол (2), циклогексан–бензол (3), тетрахлорметан–хлорбензол (4).

по координатам их атомов, учитывая внутреннее вращение вокруг единичных связей. При этом определяли энергию взаимодействия между различными молекулами и отдельными частями одной и той же молекулы и проводили минимизацию энергии. Ближний порядок макромолекулы в растворе аналогичен ее дальнему порядку в кристаллическом состоянии [53], поэтому в случае ПЭ рассматривалась плоская *транс*-цепь [54], а в случае ПИБ – спираль 8₅ [55].

Для расчетов брали участок цепи длиной 20 Å. Группы ≡CH, =CH₂ и –CH₃ были заменены модельными атомами, энергия взаимодействия которых хорошо описывает взаимодействие указанных групп [56]. Такая замена делает зависимость энергии взаимодействия от величин, определяющих взаимное расположение молекул, более гладкой, что значительно облегчает исследование. Суммарная энергия взаимодействия молекул представлялась в виде суммы величин энергии взаимодействия между атомами полимера и растворителя, которая определялась соотношением

$$E_{ij} = A/R_{ij}^{12} + B/R_{ij}^6 \quad (25)$$

(R – расстояние между атомами i и j , $A = 1.15 \times 10^{10}$ Дж моль⁻¹ Å¹², $B = -5.3 \times 10^6$ Дж моль⁻¹ Å⁶ [56]).

Положение центра масс молекулы бензола относительно углеводородной цепи определяли в цилиндрической системе координат Y, r, α , ось которой в случае ПЭ проходит через плоскость *транс*-цепи на равном расстоянии от атомов углерода, а в случае ПИБ совпадает с осью спирали. Взаимная ориентация молекул определяется углами Эйлера ϑ, ϕ и ψ . Симметрия молекул позволила ограничиться пределами изменения $\vartheta = 0^\circ - 90^\circ$ и $\phi = -90^\circ \dots +90^\circ$, для ψ брали значения 0° и 30° , значения α меняли в интервале $0^\circ - 180^\circ$ для ПЭ и в интервале $0^\circ - 360^\circ$ для ПИБ. Значения ϑ и ϕ брали через каждые 15° , α – через 30° . Величину Y принимали равной 0 и 0.625 \AA для ПЭ и 0 для ПИБ, исходное значение r – равным 5 \AA . При данных значениях ϑ, ϕ, ψ, Y и α находили r , при котором энергия взаимодействия минимальна. Проведение минимизации по r обусловлено тем, что в растворе молекулы плотно упакованы, и можно рассматривать только состояния, соответствующие плотной упаковке.

Вычисления $E(r, \Omega)$, где $\Omega \equiv (\vartheta, \phi, \psi)$ – углы Эйлера, показали существенную зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от углов ϑ и ϕ . Зависимость энергии взаимодействия от параметров, характеризующих ориентацию, означает, что должна существовать преимущественная ориентация молекул растворителя относительно полимерной цепи. Степень такой ориентации $\cos^2 \vartheta$ определяли по соотношению

$$\cos^2 \vartheta = \frac{\int \cos^2 \vartheta e^{-E(\tau, \Omega)/kT} d\tau d\Omega}{\int e^{-E(\tau, \Omega)/kT} d\tau d\Omega}, \quad (26)$$

в котором $\tau \equiv (r, Y, \alpha)$ – переменные, определяющие положение центра масс молекулы растворителя в цилиндрической системе координат, связанной с полимерной цепью.

Интегрирование было заменено суммированием, и для набора координат $\vartheta_i, \phi_k, \psi_l, \alpha_m, r_p, Y_n$, было получено

$$\cos^2 \vartheta = \frac{\sum_{i, k, l, m, n, p} \cos^2 \vartheta_i e^{-E_{i, k, l, m, n, p}/kT} r_p \sin \vartheta_i}{\sum_{i, k, l, m, n, p} e^{-E_{i, k, l, m, n, p}/kT} r_p \sin \vartheta_i}. \quad (27)$$

Величина $\cos^2 \vartheta$ оказалась равной 0.266 для системы ПИБ–бензол и 0.215 для системы ПЭ–бензол, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (табл. 1). На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что энергия межмолекулярных взаимодействий достаточна для того, чтобы имела место корреляция ориентации макромолекул и молекул растворителя, и можно теоретически рассчитать среднее значение степени ориентации молекул относительно полимерных цепей. Последнее становится особенно важным в тех случаях, когда экспериментальное определение этой величины сопряжено с затруднениями.

Полученная зависимость энергии взаимодействия между макромолекулами и молекулами растворителя от углов, характеризующих ориентацию последних относительно полимерных цепей, позволила объяснить влияние температуры на величину избыточной анизотропии, вносимой молекулами растворителя в анизотропию оптической поляризуемости макромолекулы в системах ПВА–толуол, ПВА–*n*-ксилол, полихлоропрен–*n*-ксилол [23, 30]. В этих работах показано, что величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ уменьшается с повышением температуры. Приведенные данные находятся в хорошем согласии с зависимостью, полученной по соотношению (27).

Очевидно, существенное влияние на величины, характеризующие ближний ориентационный порядок, должна оказывать энергия взаимодействия полимер–растворитель. Действительно, так как энергия взаимодействия молекул полимера и растворителя определяет вероятность нахождения молекулы растворителя в данном положении относительно полимерной цепи, то и среднее значение степени ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи должно зависеть от энергии взаимодействия полимер–растворитель.

В работе [24] было исследовано влияние энергии взаимодействия на корреляцию ориентации

молекул полимера и растворителя в растворах ПИБ.

На рис. 12 приведена зависимость величины $(\alpha_1 - \alpha_2)/(\beta_1 - \beta_2) = 3Z(\cos^2 \vartheta - 1/3)/2$ от отношения $[\eta]/[\eta]_0$, которая может служить косвенной мерой взаимодействия полимер–растворитель. Величина $(\alpha_1 - \alpha_2)/(\beta_1 - \beta_2)$ монотонно растет с увеличением $[\eta]/[\eta]_0$. Этот результат авторы объясняют влиянием энергии взаимодействия на степень ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи. Однако даже в идеальном растворителе имеет место ориентация молекул растворителя относительно полимерных цепей. Такой результат не является неожиданным, поскольку каким плохим бы ни был растворитель, энергия взаимодействия полимер–растворитель должна зависеть от углов, характеризующих взаимную ориентацию полимерных цепей и молекул растворителя, что неминуемо должно привести к отличию от нуля среднего значения функции ориентации.

СПЕКТРОСКОПИЯ СИСТЕМ С БЛИЖНИМ ОРИЕНТАЦИОННЫМ ПОРЯДКОМ

Исследование ориентационного порядка методом линейного ИК-дихроизма

Степень ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи может быть определена из исследования линейного ИК-дихроизма систем ориентированных набухших полимеров.

Величина дихроичного отношения $R = \epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp}$, где ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} – коэффициенты поглощения ИК-излучения, электрический вектор которого колеблется соответственно в направлениях, параллельном и перпендикулярном направлению растягивающего напряжения σ , связана с величиной последнего выражением [57]:

$$\frac{R - 1}{R + 2} = \frac{3\overline{\cos^2 \vartheta_m} - 1}{10kTN_s} \sigma, \quad (28)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, N_s – число статистических сегментов в единице объема, ϑ_m – угол между направлением момента перехода и полимерной цепью.

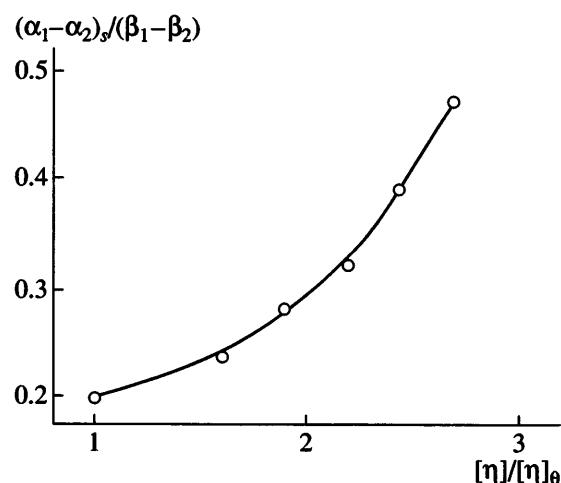


Рис. 12. Зависимость величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s / (\beta_1 - \beta_2)$ от $[\eta]/[\eta]_0$.

Степень ориентации момента перехода, соответствующего полосе поглощения растворителя, относительно полимерной цепи может быть определена и из сравнения дихроичных отношений полимера и растворителя, если известна ориентация момента перехода, соответствующего полосе поглощения полимера, относительно полимерной цепи по выражению [58]

$$\frac{(R_1 - 1)/(R_1 + 2)}{(R_2 - 1)/(R_2 + 2)} = \frac{3\overline{\cos^2 \vartheta_m} - 1}{3\overline{\cos^2 \vartheta_0} - 1} \quad (29)$$

(R_1 и R_2 – дихроичные отношения полос поглощения полимера и растворителя, моменты перехода которых составляют с полимерной цепью углы ϑ_m и ϑ_0).

По формулам (28) и (29) были определены степени ориентации молекул растворителя относительно полимерных цепей для ряда систем полимер–растворитель [29, 59, 60].

Значения $\overline{\cos^2 \vartheta}$, определенные методом ИК-дихроизма, приведены в последнем столбце табл. 1. Как видно, различие значений степени ориентации при использовании разных методов – прямого, линейного ИК-дихроизма и фотоупругости (с использованием гипотезы о ближнем ориентационном порядке) – оказывается для данной системы незначительным. На основании этих данных Дадиваняном [29] был сделан вывод о том, что главной причиной различия значений оп-

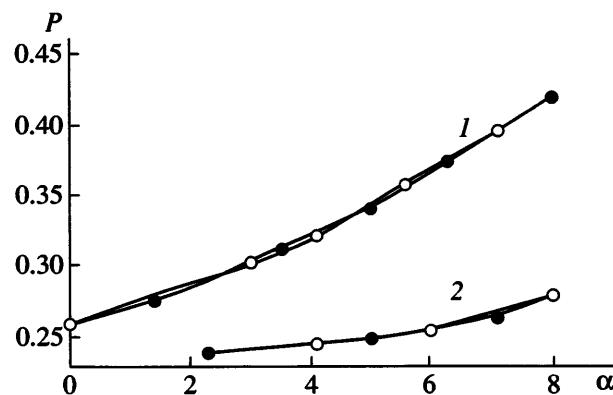


Рис. 13. Зависимость степени поляризации флуоресценции флуоресцина (1) и акридинового оранжевого (2) в стеклообразной (темные точки) и высокоэластичной пластифицированной (светлые) полимерных матрицах от степени растяжения образца α .

тической анизотропии макромолекул в разных растворителях является корреляция ориентации молекул полимера и малых молекул, а вклад других факторов (конформационных изменений макромолекул, изменения оптической поляризуемости макромолекул и т.д.) незначителен.

Поляризованная флуоресценция систем с близким ориентационным порядком

Близкий ориентационный порядок полимер–растворитель должен влиять и на подвижность молекул растворителя, ориентированных относительно макромолекул. Для выявления влияния корреляции ориентации полимерных цепей и окружающих их малых молекул на вращательную подвижность последних Дадивян с сотрудниками [61] использовали метод поляризованной флуоресценции, возможность применения которого для исследования подвижности как макромолекулярных цепей, так и малых молекул в полимерных системах была показана в работах [62, 63]. Исследована поляризация флуоресценции систем ПВС–акридиновый оранжевый–вода и ПВС–флуоресцеин (натриевая соль)–вода. Корреляция ориентации молекул полимера и красителя была установлена из исследования линейного дихроизма электронных спектров поглощения в ориентированной полимерной матрице.

На рис. 13 приведены зависимости степени поляризации флуоресценции флуоресцина и акридинового оранжевого в стеклообразной и в высоко-

коэластической пластифицированной полимерных матрицах от степени растяжения образца. Массовая доля полимера в пластифицированном образце составляла 0.7. На рисунке видно, что степень поляризации растет с увеличением деформации образца. Такое поведение является следствием корреляции ориентации ПВС и красителя: с увеличением степени растяжения образца ориентация полимерных цепей относительно направления растяжения становится более совершенной, что приводит к более совершенной ориентации молекул красителя. Рост анизотропии распределения молекул красителя по углам должен привести к увеличению поляризации флуоресценции с растяжением цепи, что и подтверждено экспериментально.

Приведенные выше данные позволяют оценить время релаксации вращательной диффузии молекул красителя, ориентированных относительно полимерных цепей. Действительно, время релаксации τ связано со временем нахождения молекулы красителя в возбужденном состоянии τ_Φ , степенью поляризации флуоресценции P и предельным значением степени поляризации флуоресценции P_0 , когда вращательное движение молекул красителя заморожено:

$$\left(\frac{1}{P} + \frac{1}{3}\right) / \left(\frac{1}{P_0} + \frac{1}{3}\right) = 1 + \frac{3\tau_\Phi}{\tau}. \quad (30)$$

Из этого соотношения следует, что равенство значений P и P_0 возможно лишь в случае, когда время вращательной диффузии флуоресцирующих молекул значительно меньше времени нахождения их в возбужденном состоянии. Величины τ_Φ флуоресцина и акридинового оранжевого равны 5×10^{-10} и 4×10^{-10} с соответственно [64]. Это означает, что время релаксации вращательной диффузии исследованных молекул в ориентированной полимерной матрице не может быть меньше 10^{-8} с. Однако известно, что время релаксации вращательной диффузии данных молекул в растворах низкомолекулярных соединений имеет порядок времени жизни их в возбужденном состоянии, т. е. 10^{-10} с. Сравнение приведенных значений с полученными в работе [61] показывает, что образование в растворах полимеров близкого ориентационного порядка полимер–растворитель сопровождается существенным увеличением времени релаксации малых молекул, ориентиро-

ванных относительно полимерных цепей. Приведенные данные находятся в хорошем согласии с результатами работ [65, 66], где было показано, что значения времени релаксации молекул растворителя в системах, содержащих гребнеобразные молекулы, существенно выше значений в чистом растворителе, и работы [35], в которой изучали магнитную релаксацию малых молекул в присутствии макромолекул.

БЛИЖНИЙ ДИПОЛЬНО-ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ

Выше было рассмотрено влияние ближнего ориентационного порядка в системе макромолекула–анизотропные молекулы растворителя. Аналогичное явление должно существовать в разбавленных растворах полимеров в полярных растворителях и проявляться в возникновении ближнего дипольно-ориентационного порядка. Как было показано в предыдущих разделах, возникновение и влияние на оптические характеристики растворов ближнего ориентационного порядка полимер–растворитель проявляется тем отчетливее, чем выше равновесная жесткость (длина сегмента Куна) макромолекул. Очевидно, что это должно быть справедливо и в случае ближнего дипольно-ориентационного порядка. Поэтому в данном разделе приведены результаты, полученные в основном для полимеров со значительной равновесной жесткостью цепи (их принято называть жесткоцепными). Именно для них ориентационная корреляция дипольных моментов вдоль цепи особенно высока, что проявляется в крупномасштабном вращении макромолекул в электрических полях, а значит, и в больших наблюдаемых электрооптических эффектах [67–69]. Отметим, что возникновение ближнего дипольно-ориентационного порядка между молекулами растворителя и полимерной цепью может приводить как к изменению экспериментально определяемого дипольного момента макромолекулы (или мономерного звена), так и в ряде случаев к смене механизма ее переориентации в электрических полях (т.е. к вариации динамических характеристик).

Проблема выбора множителя внутреннего поля

При использовании метода равновесного электрического ДЛП для количественного анализа электрооптических характеристик макромолекул требуются сведения не только об оптической анизотропии полимерной цепи (которые могут быть получены методом ДЛП), но и возникает необходимость в выборе множителя внутреннего поля. Это особенно актуально для большинства жесткоцепных и мезогенных полимеров, которые растворимы лишь в сильных полярных растворителях. Формально такое различие можно свести к отысканию подходящего множителя внутреннего поля, который разумно считать одинаковым как при изучении разбавленных растворов жесткоцепных полимеров в низкомолекулярных полярных растворителях, так и при исследовании электрооптических свойств собственно растворителей.

В выражении для мольной постоянной Керра K_m , определяемой согласно Дебаю соотношением (31), это различие учитывается введением множителя внутреннего поля по Лоренцу $(\epsilon + 2)/3^2$ [70]:

$$K_m = \frac{6K_p M n}{[(n^2 + 2)(\epsilon + 2)]^2}. \quad (31)$$

Здесь M – молекулярная масса жидкости, ϵ – ее диэлектрическая проницаемость, K_p – удельная постоянная Керра, определяемая следующим образом:

$$K_p = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\rho E^2} \quad (32)$$

$(\rho$ – плотность жидкости).

Результаты, полученные по соотношениям (31) и (32), хорошо согласуются с опытными данными в случае веществ, исследуемых в газовой фазе [71]. Хуже описываются данные для смесей полярных и неполярных соединений с неполярным растворителем [72, 73]. Однако попытка применить эти уравнения к концентрированным полярным жидкостям оказалась неудачной [74–76].

Аналогичная ситуация наблюдалась при изучении диэлектрических свойств полярных жидкостей. Хорошо известная теория Дебая [77], связы-

вающая диэлектрическую проницаемость ϵ жидкости с поляризуемостью δ и дипольным моментом μ ее молекул, и оперирующая множителем внутреннего поля по Лоренцу, оказалась неприменимой к неразбавленным полярным жидкостям, так как приводит к нереальным значениям μ , вычисляемым по экспериментальным значениям ϵ . Ситуация вначале улучшилась с использованием теории Онзагера [78], который предложил более удачную макроскопическую модель для описания диэлектрических свойств полярной жидкости, учитывающую дальние электростатические взаимодействия полярных молекул, усредненных по объему жидкости. Отличие приложенного к образцу и действующего на молекулу электрических полей учитывалось введением двух множителей – внутреннего поля P (поле полости) и Q (реактивное поле), определяемых соотношениями

$$P = \frac{2\epsilon}{2\epsilon + 1}, \quad Q = \frac{(n^2 + 2)(2\epsilon + 1)}{3(2\epsilon + n^2)}. \quad (33)$$

Теория Онзагера позволяет с разумной точностью определять дипольные моменты молекул полярных жидкостей по значениям диэлектрической проницаемости последних [79].

Дальнейшие попытки улучшения теории, заключающиеся во введении поправок на асферичность молекул [80] или учете ориентационной корреляции их ближайших соседей [81, 82], не имели большого практического значения, так как полученные уравнения содержали априори неизвестные структурные параметры жидкости.

Успешное использование теории Онзагера при описании диэлектрической поляризации полярных жидкостей сделало заманчивой попытку применить ее результаты и к эффекту Керра в тех же системах. Такая попытка, предпринятая в работе [83], в частных случаях дала положительные результаты.

Согласно представлениям некоторых авторов [84–87], на электрическое ДЛП в полярных жидкостях может влиять молекулярная “гиперполяризуемость”, связанная с тем, что в полярной жидкости поле, действующее на молекулу со стороны ее дальних и ближних соседей, по интенсивности на много порядков превосходит внешние поля E (электрическое и оптическое), используе-

мые при исследовании эффекта Керра. Поэтому эффективную поляризуемость молекулы γ_e в электрическом поле следует рассматривать в виде ряда по степеням E . С использованием таких представлений и с учетом внутреннего поля по Онзагеру для частного случая молекулы, дипольный момент μ которой направлен вдоль оси ее оптической симметрии, было получено [86, 87] выражение для удельной постоянной Керра, содержащее два члена. Первый квадратично зависит от μ и пропорционален оптической анизотропии молекулы, а второй пропорционален первой степени μ и представляет вклад, вносимый “гиперполяризуемостью” в эффект Керра. По имеющимся оценкам [84] для молекул со значением $\mu \approx 1 \text{ Д}$ доминирующую роль в уравнении для K_p играет первый член, тогда как вклад второго составляет ~15%.

Указанное обстоятельство побуждает пренебречь влиянием “гиперполяризуемости” и при обсуждении электрического ДЛП исходить из более общих и обоснованных выражений, заменив, однако, множитель Лоренца $(\epsilon + 2)/3$ множителем Онзагера PQ :

$$K_p = \frac{\pi N_A}{135kTM} (PQ)^2 \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \times \\ \times \left[\sum_{i,j=1}^3 (\gamma_i - \gamma_j)(\delta_i - \delta_j) + \frac{1}{kT} \sum_{i,j=1}^3 (\gamma_i - \gamma_j)(\mu_i^2 - \mu_j^2) \right]. \quad (34)$$

По форме уравнение (34) применимо как к полярным, так и к неполярным жидкостям, поскольку для последних $\epsilon = n^2$ и множитель PQ превращается в множитель Лоренца.

В работе Цветкова [88] соотношение (34) было проверено на большом числе объектов. Для этого по экспериментальным значениям K_p полярных и неполярных жидкостей с использованием выражения (34) были рассчитаны оптические анизотропии исследованных молекул. Найденные величины сравнивали с литературными данными (см., например, работы [72, 73, 89]) или с данными, рассчитанными с применением валентно-оптической схемы. Такой анализ позволил сделать вывод, что при описании электрооптических свойств низкомолекулярных жидкостей использование множителя внутреннего поля по Онзагеру является правомерным.

Таблица 3. Значения мольной постоянной Керра K_m различных веществ

Вещество	ϵ	N	$K_p \times 10^{12}, \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$	$K_m \times 10^{12}, \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$			
				I	II	III	IV
Бензол	2.2	1.50	2.4	5.2	5.2	7	17
Хлорбензол	5.6	1.53	66	64	125	137	190
<i>o</i> -Дихлорбензол	11	1.55	170	70	334	362	—
<i>m</i> -Дихлорбензол	5	1.55	37	53	89	74.7	—
<i>n</i> -Дихлорбензол	2.4	1.53	10	36	36	38.9	—
<i>o</i> -Дибромбензол	7.5	1.61	75	90	235	288	—
Нитробензол	35	1.56	1960	84	2780	1070	1330
Фенилизоцианат	20	1.64	452	56	616	1230	—
1-Бромнафталин	4.8	1.66	33.6	66	100	213	—
Пиридин	12.3	1.51	123	24	139	150	—
Циклогексанон	15.7	1.45	84	14	128	184	—
1,4-Диоксан	2.3	1.42	0.39	1.0	1.0	1.0	—
Нитрометан	36	1.38	55	1.3	56	89	55
Ацетонитрил	37	1.35	353	5.3	256	239	—
Диметилсульфоксид	45	1.48	202	3.6	212	144	—
Диметилацетамид	40	1.44	300	7.7	383	355	—
Ацетон	21.5	1.36	90	5.2	94	107	99
Метилэтилкетон	18	1.38	85	8.3	107	88.2	—
Этилацетат	6.4	1.37	10.9	7.4	20.4	20.1	—
Хлороформ	4.8	1.45	-12.7	-17	-30.8	-28.5	-26
Тетрахлорэтан	8.2	1.45	-11.9	-9.8	-34.3	-15.2	—

Примечание. I и II – значения, рассчитанные по формулам (31) и (35) соответственно, исходя из экспериментальных значений K_p [90]; III и IV – K_m тех же веществ в неполярных растворителях [74, 84] и газовой фазе [72, 91].

На основании результатов [88], было получено выражение для мольной постоянной Керра полярных жидкостей с использованием множителя внутреннего поля по Онзагеру [90]:

$$K_m = K_p M \frac{2n}{3(n^2 + 2)^2 (PQ)^2} \equiv \\ \equiv \frac{2}{3} K_p M n \left[\frac{2\epsilon + n^2}{\epsilon(n^2 + 2)^2} \right]^2. \quad (35)$$

Очевидно, что уравнение (35) применимо и к неполярным жидкостям ($\epsilon = n^2$), так как в этих условиях оно переходит в выражение (31).

Для проверки справедливости соотношения (35) обратимся к данным табл. 3, в которой представлены значения K_m для ряда жидкостей, вычисленные по экспериментально определенным

величинам K_p [90], а также известным значениям ϵ и n различных растворителей. Для сравнения здесь же приведены величины K_m , полученные в разбавленных растворах в неполярном тетрахлорметане или в газовой фазе. Из табл. 3 следует, что K_m , вычисленная с использованием множителя внутреннего поля по Онзагеру, коррелирует с величиной, полученной в разбавленном растворе или газе, в то время как K_m , рассчитанная по соотношению (31) для полярных веществ, оказывается во много раз меньше.

Из этого можно сделать вывод, что при описании электрооптических свойств низкомолекулярных полярных и неполярных жидкостей, равно как и растворенных в них полимеров, разумно использовать множитель внутреннего поля по Онзагеру.

Влияние полярных растворителей на электрооптические свойства полимерных цепей

Для нахождения по данным равновесного электрического ДЛП величины продольной составляющей дипольного момента мономерного звена $\mu_{0\parallel}$ макромолекул можно воспользоваться соотношением для константы Керра в гауссовой области K_∞ [5, 91]. При этом, как показано в предыдущем разделе, при использовании полярных растворителей множитель внутреннего поля разумно выбирать по Онзагеру. С учетом сказанного выражение для K_∞ может быть представлено в виде

$$K_\infty = (PQ)^2 2\pi N_A (n^2 + 2)^2 S^2 \Delta a \frac{\mu_{0\parallel}^2}{135n(kT)^2 M_0}. \quad (36)$$

Экспериментально определяя величину K_∞ и оптической анизотропии мономерного звена Δa (по данным ДЛП в гауссовой области), по соотношению (36) можно найти величину $\mu_{0\parallel}$.

Проанализируем результаты применения соотношения (36) для определения $\mu_{0\parallel}$ жесткоцепных полимеров в полярных растворителях.

В работе [92] исследованы равновесные электрооптические свойства двух ароматических полиамидов: полиамидбензимидазола и полиамидгидразида, растворимых лишь в сильных полярных проводящих растворителях, таких как ДМАА и ДМСО. Если для этих полимеров воспользоваться соотношением (36) и по экспериментальным значениям K_∞ и Δa рассчитать величину $\mu_{0\parallel}$, то она окажется почти на порядок больше той, которая может быть оценена, исходя из геометрии исследованных макромолекул. Столь большие значения $\mu_{0\parallel}$ для полиамидбензимидазола и полиамидгидразида не могут быть объяснены лишь их дипольной структурой, а являются следствием влияния сильного полярного растворителя на электрооптические свойства полимерных цепей. Данный факт интерпретирован [92] как проявление ориентационной корреляции между полярными молекулами растворителя и полимерной цепью.

Аналогичные заключения были сделаны на основании исследования равновесного электрического ДЛП в растворах гребнеобразного поли-

4-винилфениламино-винилиденкето-(4-н-гексил)фенилена (ПАФ) в хлороформе [93]. Экспериментальные значения равновесной константы Керра K в зависимости от M для этого полимера хорошо совмещаются с теоретической кривой для кинетически жестких червеобразных цепей при выборе $K_\infty = -(775 \pm 25) \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ и $\vartheta = 76^\circ \pm 1^\circ$.

Используя результаты, полученные методами ДЛП и значение K_∞ , по соотношению (36), можно рассчитать величину $\mu_{0\parallel} = \mu_0 \cos \vartheta$ и само значение μ_0 для ПАФ в хлороформе. В итоге имеем величину $\mu_{0\parallel} \approx 2.2 \text{ Д}$ и соответственно $\mu_0 \approx 9 \text{ Д}$. Вместе с тем непосредственные измерения дипольного момента мономера (проведенные в неполярном диоксане) приводят к величине $\mu = 3.7 \pm 0.1 \text{ Д}$. При сопоставлении μ и μ_0 , видно, что μ_0 более чем в 2 раза превосходит μ . Данный факт невозможно объяснить лишь спецификой дипольной архитектуры изучаемых объектов и следует интерпретировать как влияние полярных молекул хлороформа на определяемые дипольные характеристики макромолекул. Это влияние приводит к образованию эффективного постоянного диполя, величина которого в значительной мере зависит от полярных характеристик молекул растворителя. Кроме того, нельзя исключить и влияние полярности растворителя на величину ϑ , которая также может изменяться под воздействием ориентационной корреляции между полярными связями полимерной цепи и диполями молекул растворителя.

Итак, полярный растворитель может существенно влиять на электрооптические свойства жесткоцепных полимеров. В работе [94] было проведено исследование влияния полярности растворителя на электрооптические характеристики жесткоцепных полимерных молекул. С этой целью были изучены вискозметрические, динамооптические и электрооптические характеристики образца карбанилата целлюлозы ($M = 4 \times 10^5$, степень замещения 2.7), который хорошо растворим как в неполярном диоксане, так и в различных полярных растворителях, таких как этилацетат, циклогексанон и ДМАА.

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод об уменьшении равновесной жесткости полимерной цепи при замене неполярного растворителя полярным. Данный факт связан с тем, что в механизме, формирующем равновес-

Таблица 4. Равновесные электрооптические характеристики образца карбанилата целлюлозы ($[\eta]$, S , Δa , K , $\mu_{0\parallel}$) и дипольные моменты молекул растворителей (μ) [94]

Растворитель	μ , Д	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	S^*	$\Delta a \times 10^{25}$, см ³	$K \times 10^9$, г ⁻¹ см ⁵ (300 В) ⁻²	$\mu_{0\parallel}$, Д
Диоксан	~0	4.0	50	-40	-7	0.95
Этилацетат	1.8	3.1	38	-32	-10	1.4
Циклогексанол	2.8	2.7	33	-38	-45	2.8
ДМАА	3.8	2.6	32	-40	-200	5.6

* S – число мономерных звеньев в сегменте Куна.

ную жесткость макромолекул эфиров целлюлозы, существенную роль играет взаимодействие боковых групп – заместителей в соседних глюкозидных циклах цепи, обеспечивающее в ней высокую степень заторможенности внутримолекулярных вращений. Связи, возникающие при взаимодействии боковых групп, будут ослаблены и подвержены разрыву под влиянием полярных молекул сильного растворителя, способного к образованию межмолекулярных связей. Было отмечено некоторое уменьшение оптической анизотропии мономерного звена карбанилата целлюлозы в этилацетате, что связывалось с проявлением эффектов микроформы.

Наиболее интересные результаты получены при исследовании равновесных электрооптических свойств карбанилата целлюлозы в разных растворителях. Выяснилось, что константа Керра этого полимера резко возрастает при увеличении полярности растворителя (табл. 4). Данные неравновесного электрического ДЛП однозначно доказывают, что эффект Керра в растворах этого полимера во всех использованных растворителях определяется крупномасштабным движением его макромолекул под действием электрического поля за счет наличия у цепи постоянного дипольного момента.

По соотношению (36) были рассчитаны величины $\mu_{0\parallel}$, представленные в табл. 4. Видно, что значения $\mu_{0\parallel}$ резко возрастают при увеличении дипольного момента молекул растворителя. В то же время $\mu_{0\parallel}$, полученный для карбанилата целлюлозы в диоксане, коррелирует с дипольной структурой полимерной цепи. Большие значения $\mu_{0\parallel}$ для карбанилата целлюлозы в полярных растворителях не могут быть объяснены одной лишь дипольной структурой макромолекул, и их следует рассматривать как эффективные величины,

указывающие на наличие ориентационной корреляции между молекулами растворителя и дипольными связями полимерной цепи.

В дальнейшем были проведены дополнительные исследования, направленные на выяснение влияния полярных молекул растворителя на электрооптические свойства жесткоцепных полимерных молекул. С этой целью образец карбанилата целлюлозы ($M = 195 \times 10^3$, степень замещения 2.3) был изучен методами вискозиметрии, динамо- и электрооптики в смешанных растворителях (диоксан–этилацетат) [95]. Относительные мольные доли компонентов f менялись от нуля до единицы. Для всех изученных растворов обнаружена дисперсия электрического ДЛП в радиочастотном диапазоне, причем дисперсионные кривые спадали практически до нуля, а времена релаксации коррелировали с размерами макромолекул. Это позволило сделать вывод о крупномасштабном характере ориентации макромолекул карбанилата целлюлозы в электрическом поле во всех использованных смешанных растворителях.

Вискозиметрические исследования данного полимера показали, что его характеристическая вязкость убывает при увеличении доли полярного компонента растворителя. Это указывает на уменьшение равновесной жесткости макромолекулы в полярных растворителях. Также были исследованы растворы карбанилата целлюлозы методом ДЛП, что позволило определить оптическую анизотропию мономерного звена Δa макромолекул во всех использованных растворителях.

Зависимость равновесной константы Керра исследуемого эфира целлюлозы от мольной доли этилацетата представлена на рис. 14. Видна ярко выраженная немонотонность изменения K от f .

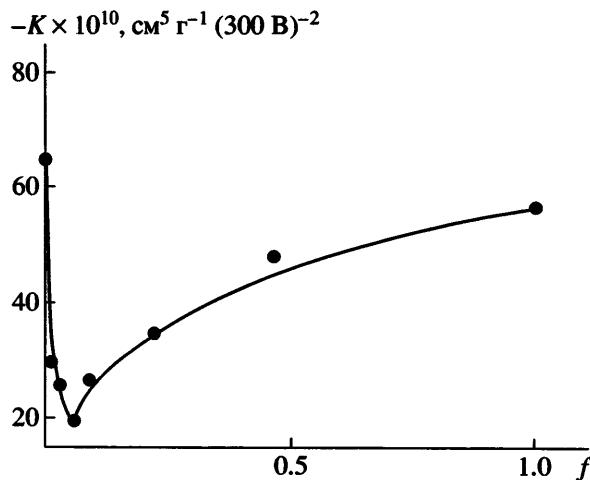


Рис. 14. Зависимость постоянной Керра карбанилата целлюлозы от мольной доли этилацетата f в смешанном растворителе.

На характер этой зависимости в принципе могут влиять изменения дипольного момента молекулы, ее равновесной жесткости и оптической анизотропии при вариации состава растворителя. Анализ полученных данных [95, 96] позволил прийти к заключению об изменении всех трех перечисленных выше параметров.

Принимая во внимание тот факт, что приведенная длина макромолекул $x = L/a$ (L – контурная длина цепи, a – длина персистенции) изученного образца достаточно велика, т.е. макромолекула находится в конформации гауссова клубка, можно по соотношению (36) рассчитать величину $\mu_{0\parallel}$, учитывая изменения S и Δa . Зависимость $\mu_{0\parallel}$ для карбанилата целлюлозы от мольной доли этилацетата f представлена на рис. 15. Виден немонотонный характер изменения $\mu_{0\parallel}$. Нельзя не отметить интересный факт: при $f \geq 0.1$ значение $\mu_{0\parallel}$ возрастает (в пределах погрешности эксперимента) практически линейно с увеличением f . Это, по-видимому, свидетельствует о том, что величина эффективного диполя, сформированного полярной полимерной цепью и дипольными моментами молекул этилацетата, возрастает прямо пропорционально увеличению числа молекул полярного компонента в смешанном растворителе. Некоторое уменьшение $\mu_{0\parallel}$ с ростом f при $f < 0.1$ может быть следствием частичного экранирования поля дипольного момента макромолекулы полярными молекулами растворителя.

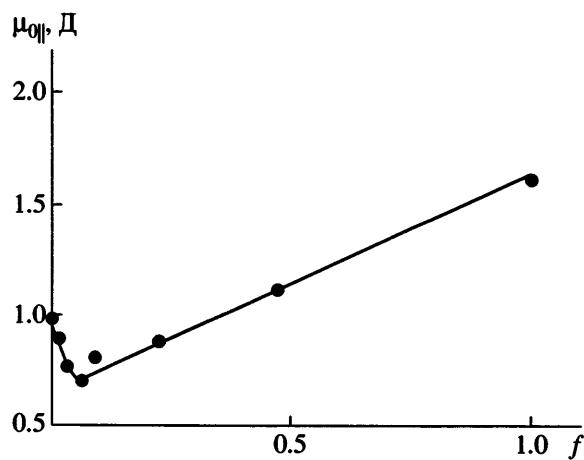


Рис. 15. Зависимость продольной составляющей дипольного момента мономерного звена карбанилата целлюлозы $\mu_{0\parallel}$ от мольной доли этилацетата f в смешанном растворителе.

Итак, из приведенных результатов видно, что при исследовании жесткоцепных полимеров в полярных растворителях электрооптические свойства растворов определяются не столько собственным, сколько эффективным “электрооптическим” макромолекулярным диполем. Интересно, в любой ли системе жесткоцепной полимер–полярный растворитель появляется “электрооптический” диполь с продольной компонентой вдоль по контуру цепи, или для его возникновения необходимо, чтобы полярные свойства среды (которые можно описать, например, в терминах диэлектрической проницаемости ϵ) стали больше некоторого критического значения. Для выяснения этого вопроса были проведены исследования электрического ДЛП жесткоцепного полимера в растворителе с постепенным увеличением полярности последнего. Такая работа была выполнена с использованием карбанилата целлюлозы, и ее результаты изложены выше. Вместе с тем однозначно ответить на поставленный выше вопрос в этой работе не удалось, так как карбанилат целлюлозы обладает собственной значительной величиной $\mu_{0\parallel}$, а потому полярные свойства среды не влияют на характер переориентации макромолекул в электрическом поле, и изменяют лишь величину определяемого дипольного момента полимерной цепи.

Наиболее подходящим объектом для таких исследований служил бы жесткоцепной полимер, не имеющий продольной компоненты диполя моно-

мерного звена и растворимый как в полярном и неполярном растворителях, так и в их смеси. Такой полимер существует – это дифенилзамещенный поли-*n*-фенилентерефталат (**ПФТФ**), который образует истинные растворы в неполярном диоксане и различных полярных растворителях – дихлоруксусной кислоте, тетрахлорэтане и т.д. Этот полимер был исследован ранее методами молекулярной гидродинамики [97] и электрооптики [98] в диоксане и дихлоруксусной кислоте. Было показано, что как в неполярном, так и в полярном растворителе макромолекулы имеют значительную равновесную жесткость (длина сегмента Куна $A = 260 \times 10^{-8}$ см). В то же время электрооптические характеристики полимера в этих средах сильно различаются. Константа Керра K в дихлоруксусной кислоте резко зависит от ММ и даже меняет знак с отрицательного на положительный при удлинении макромолекул. Однако в диоксане константа Керра K не велика по абсолютной величине, отрицательна и по знаку противоположна ДЛП.

В работе [99] исследовали ПФТФ в смешанных растворителях диоксане и ТХЭ методами равновесного и неравновесного электрического ДЛП, динамического ДЛП и вискозиметрии с целью количественного изучения влияния полярных свойств среды на электрооптические и динамические характеристики макромолекул ПФТФ с $M = 18 \times 10^3$.

Результаты, полученные для этого полимера методом ДЛП, указывают, с одной стороны, на незначительность оптических эффектов формы для изученного полимера, а с другой, – на идентичность его конформационных характеристик во всех использованных растворителях. О постоянстве равновесной жесткости ПФТФ в различных средах свидетельствует и неизменность значений его характеристической вязкости $[\eta]$.

Зависимость характеристической константы Керра K ПФТФ от f приведена на рис. 16. Из видно, что в области $f < 0.5$ значения константы Керра отрицательны и по знаку противоположны ДЛП. Кроме того, при $f < 0.5$ электрическое ДЛП в растворах ПФТФ не обнаруживает дисперсии в диапазоне частот до 1 МГц. Приведенные факты легко объяснить, если вспомнить, что макромолекулы исследованного полимера не имеют продольной составляющей диполя мономерного зве-

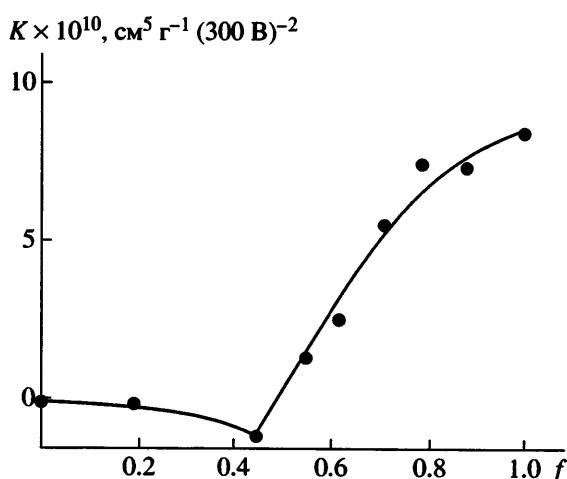


Рис. 16. Зависимость константы Керра K поли-*n*-фенилентерефталата от мольной доли f ТХЭ в смешанном растворителе.

на вдоль по контуру цепи. Это приводит к отрицательному знаку константы Керра ПФТФ в растворах. Отсутствие дисперсии электрического ДЛП в указанном диапазоне свидетельствует о мелкомасштабном характере переориентации макромолекул в электрическом поле. Такой механизм обусловлен достаточно свободным вращением диполей мономерных звеньев μ_0 полимера (нормальных к контуру цепи) относительно *пара*-арomaticеских осей в макромолекуле.

Вместе с тем при $f > 0.5$ знак константы Керра ПФТФ становится положительным и совпадает со знаком ДЛП. Значение K монотонно возрастает при увеличении доли полярного компонента в смеси, достигая своего максимального значения в чистом ТХЭ. По абсолютной величине константа Керра ПФТФ в сильно полярных растворителях намного превосходит значения K в слабо полярных растворителях. Одновременно с переменой знака K электрическое ДЛП в растворах ПФТФ обнаруживает дисперсию в диапазоне частот 2–200 кГц. По полученным дисперсионным кривым были определены времена релаксации τ по половине спада кривой дисперсионной зависимости. Значения времен релаксации τ указывают на крупномасштабный механизм переориентации макромолекул ПФТФ в электрических полях.

Как уже отмечалось выше, дипольная структура макромолекулы изученного ПФТФ такова, что μ_0 не может иметь заметной продольной составляющей вдоль по контуру цепи. Из получен-

ных в работе [99] данных следует, что в результате ориентационной корреляции между полимерной цепью и диполями молекул растворителя образуется эффективный диполь макромолекулы, имеющий продольную составляющую (вдоль направления вектора \mathbf{h} , соединяющего концы цепи) и жестко связанный с макромолекулой. Возникновение этого диполя не только изменяет величину и знак константы Керра исследованного полимера, но и меняет характер переориентации макромолекул ПФТФ в электрическом поле с мелкомасштабного (в слабо полярных растворителях) на крупномасштабный (в сильно полярных).

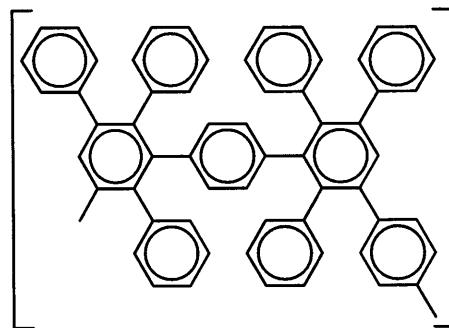
Важный результат, полученный в работе [99], – это обнаружение порога в изменении характера переориентации макромолекул ПФТФ в электрическом поле с мелкомасштабного на крупномасштабный при увеличении полярности растворителя. Наиболее непосредственной макроскопической характеристикой дипольных свойств растворителя является его диэлектрическая проницаемость. В случае растворов ПФТФ пороговое значение диэлектрической проницаемости растворителя, при котором изменяется характер переориентации макромолекул в электрическом поле, близко к пяти. Иными словами, при $\epsilon > 5$ (или $f > 0.5$) возникает продольная компонента ассоциативного диполя макромолекулы. При $\epsilon < 5$ диполь-дипольная ориентационная корреляция в системе полимер–растворитель приводит лишь к изменениям нормальной компоненты диполя мономерного звена. Следствием последнего является возрастание отрицательной константы Керра ПФТФ в слабо полярной среде.

Влияние собственного макромолекулярного диполя на явление ориентационной корреляции между полимерной цепью и диполями молекул растворителя

Итак, мы видим что ближний дипольно-ориентационный порядок в системе полимер–растворитель может не только на несколько порядков изменить абсолютное значение константы Керра полимера в полярном растворителе по сравнению с неполярным, но и поменять знак электрического ДЛП. Кроме того, в ряде случаев механизм переориентации макромолекул в электрическом поле может измениться с мелкомасштабного (в

неполярном растворителе) на крупномасштабный (в полярном).

Вместе с тем оставался неясным вопрос о роли собственного (структурного) дипольного момента макромолекулы в явлении ориентационной корреляции между полярными молекулами растворителя и полимерной цепью. Является ли наличие диполя макромолекулы необходимым для возникновения этого эффекта или собственная дипольная архитектура макромолекулы влияет лишь на величину наблюдаемого электрического ДЛП полимера в полярном растворителе, но не является определяющей для возможного образования “эффективного” макродиполя? Для ответа на поставленный вопрос необходимо проведение сравнительных электрооптических исследований полимера с неполярными макромолекулами в полярном и неполярном растворителе. При этом важно, чтобы полимер обладал достаточной для возникновения заметного электрического ДЛП равновесной жесткостью и анизотропией оптической поляризуемости макромолекул. Такой полимер существует – это фенилзамещенный полифенилен (ПФФ), элементарное звено которого представлено ниже.



Будучи сам неполярным, он прекрасно растворим как в неполярных (диоксан, бензол, толуол), так и во многих полярных (хлороформ, тетрахлорэтан, хлорбензол и др.) растворителях. Синтез полимера описан в работе [100], его конформационно-гидродинамические и динамооптические характеристики в диоксане исследованы в работе [101]. Было показано, что длина сегмента Куна ПФФ в диоксане составляет $A = 95 \times 10^{-8}$ см, а данные макромолекулярной гидродинамики и оптики для него следует интерпретировать с использованием обобщенной модели червеобразной цепи [102] со значительным гидродинамическим диаметром

Таблица 5. Электрооптические и динамические характеристики ПФФ в диоксане и хлороформе [103]

Фракция, №	[η], дл/г		$M_{SD} \times 10^3$	$K \times 10^{10}, \text{см}^5 \text{г}^{-1} (300 \text{ В})^{-2}$		$\tau \times 10^6, \text{с}$	F
	диоксан	хлороформ		диоксан	хлороформ		
1	0.95	1.30	716	0.32	—	11	0.92
2	0.77	0.77	399	0.17	11	3.2	1.1
4	0.48	0.59	177	0.21	9.3	1.3	0.87
5	0.47	—	107	—	5.5	0.7	0.77
6	0.45	0.40	76	—	6	0.6	0.55
7	0.31	0.37	33	—	1.8	0.5	0.22
8	0.24	—	27	0.204	—	0.27	0.25
9	0.26	0.25	26	0.22	3	—	0.07
10	0.15	0.12	17	0.18	2.8	0.3	0.01
11	0.074	0.058	8	0.104	1.15	0.5	0.19
Нефракционированный образец	0.37	0.35	54	0.28	4	0.8	0.19

$d = 42.5 \times 10^{-8}$ см и ММ единицы длины цепи $M_L = 158 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$.

В работе [103] Цветков с соавторами исследовали ПФФ методами равновесного и неравновесного электрического ДЛП в растворах неполярного диоксана и полярного хлороформа. Значения характеристической константы Керра ПФФ в диоксане представлены в табл. 5. Величина K практически не зависит от ММ полимера (некоторые отличия наблюдаются лишь для наиболее низко- и высокомолекулярной фракций). Следует также отметить, что электрическое ДЛП растворов ПФФ в диоксане не обнаруживает дисперсии в области частот до 10^6 Гц. Последний результат ожидаем, поскольку макромолекулы ПФФ неполярны и, следовательно, их переориентация в электрическом поле должна быть обусловлена лишь анизотропией диэлектрической поляризуемости. В этом случае среднее (по времени) экспериментально измеряемое значение электрического ДЛП раствора не зависит от частоты. Экспериментальные значения K согласуются с конформацией и анизотропной структурой макромолекул ПФФ, если принять во внимание возможное проявление кинетической гибкости (или деформации) его макромолекул в электрическом поле.

Значения характеристической вязкости $[\eta]$ ПФФ в хлороформе и диоксане, представленные в табл. 5, совпадают в пределах погрешности эксперимента, что указывает на идентичность кон-

формационных характеристик макромолекул ПФФ в этих двух растворителях. Однако при изучении электрооптических свойств ПФФ в хлороформе было обнаружено принципиальное отличие макромолекулярных характеристик от таких в диоксане.

Результаты, полученные методом неравновесного электрического ДЛП в синусоидально-импульсных электрических полях, иллюстрируют рис. 17, на котором представлены дисперсионные зависимости $K_v/K_{v=0}$ ($K_{v=0}$ – равновесное значе-

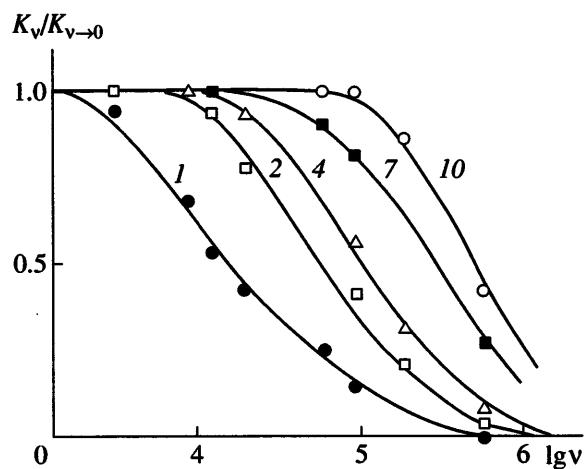


Рис. 17. Дисперсионные зависимости относительной постоянной Керра $K_v/K_{v=0}$ от частоты в синусоидальном-импульсном электрическом поле для растворов ПФФ в хлороформе. Номера кривых соответствуют номерам фракций ПФФ в табл. 5.

ние константы Керра при $v = 0$) от $\lg v$ для некоторых фракций ПФФ в хлороформе. Видно, что дисперсионные кривые спадают практически до нуля в радиочастотном диапазоне и смещаются в область низких частот при увеличении ММ полимера. Отсюда следует, что электрическое ДЛП в растворах ПФФ в хлороформе осуществляется по механизму крупномасштабного вращения макромолекул в электрическом поле за счет наличия у них постоянного диполя. Подчеркнем, что наличие этого диполя целиком обусловлено полярными свойствами молекул растворителя, так как полимерная цепь ПФФ полностью неполярна. По полученным кривым могут быть определены времена дисперсионной релаксации τ макромолекул ПФФ в электрическом поле, которые представлены в табл. 5. Видно, что величины τ увеличиваются при повышении ММ полимера. Для количественного сопоставления величин τ с $[\eta]$ и ММ следует воспользоваться выражением [5]

$$M[\eta]\eta_0 D_r = FRT, \quad (37)$$

где $\eta_0 = 0.54 \times 10^{-2}$, Π – вязкость хлороформа, $D_r = 1/2\tau$ – коэффициент вращательной диффузии макромолекул. Величина модельного коэффициента F , характеризующего размеры и конформацию макромолекул, согласуется с теоретическими значениями для полужестких цепных молекул.

В табл. 5 представлены характеристические значения равновесной константы Керра ПФФ. В хлороформе они в 10–60 раз превосходят соответствующие величины, измеренные в диоксане. Кроме того, равновесная константа Керра в хлороформе проявляет резкую зависимость от ММ (см. выше), что характерно для жесткоцепных полимерных молекул со значительной продольной составляющей диполя мономерного звена в направлении наибольшей вытянутости цепи.

Используя экспериментальное значение K_∞ , а также данные ДЛП, можно рассчитать величину проекции дипольного момента мономерного звена в направлении роста модельной цепи $\mu_{0\parallel} = \mu_0 \cos \vartheta \approx 0.5 \text{ Д}$ и соответственно $\mu_0 \approx 0.8 \text{ Д}$. Эта сравнительно небольшая величина полностью обусловлена эффектами ориентационной корреляции между полимерной цепью и диполями молекул растворителя. Однако ее оказывается вполне достаточно, чтобы кардинально изменить электрооптические характеристики и природу

наблюдаемого электрического ДЛП макромолекул ПФФ в полярном хлороформе по сравнению с неполярным диоксаном.

Таким образом, есть все основания утверждать, что обнаруженный эффект ориентационной корреляции между полимерной цепью и диполями молекул растворителя, приводящий к возникновению “эффективного” диполя макромолекулы, проявляется вне зависимости от полярных свойств последней.

Влияние ближнего полярного порядка на молекулярно-массовую зависимость константы Керра

В соответствии с теорией эффекта Керра в растворах червеобразных цепей [5] характеристическая константа Керра K жесткоцепных полимеров должна иметь резкую молекулярно-массовую зависимость

$$\frac{K}{K_\infty} = \frac{3f_1^2(x)}{5f_2(x)} \left[1 - 0.6 \operatorname{tg}^2 \vartheta \frac{f_1(x)}{f_2(x)} \right] \frac{\langle h^4 \rangle}{\langle h^2 \rangle^2} \quad (38)$$

$$f_1(x) = x - 1 + e^{-x}, \quad f_2(x) = x^2 - 0.8f_1(x).$$

Здесь ϑ – угол между дипольным моментом мономерного звена μ_0 и направлением роста модельной цепи; $\langle h^4 \rangle$ и $\langle h^2 \rangle$ – четвертый и второй моменты функции распределения по длине векторов h , соединяющих концы персистентной цепи, K_∞ – предельное значение константы Керра в гауссовой области, определяемое выражением (36).

Подчеркнем, что из вида соотношения (38) следует, что при обсуждении молекулярно-массовой зависимости величины K/K_∞ с целью определения длины сегмента Куна A , в принципе, не требуются данные об оптической анизотропии мономерного звена (или сегмента Куна) макромолекулы, равно как не возникает необходимости в выборе того или иного множителя внутреннего поля. Правильный учет перечисленных выше факторов необходим при анализе дипольной структуры макромолекул по данным равновесного электрического ДЛП. Отсутствие явной зависимости K/K_∞ от полярных свойств растворителя делает заманчивой возможность определения величины A жесткоцепных полимеров исходя из данных равновесного электрического

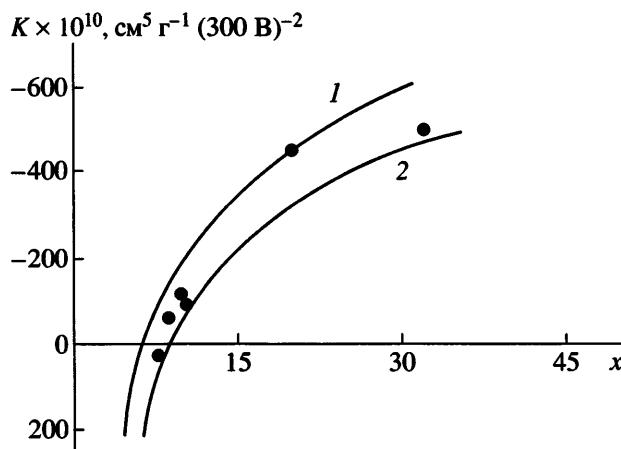


Рис. 18. Зависимость постоянной Керра K поли-4-винилфениламино-ванилиденкето-(4-*n*-гексилфенилена) (ПАФ) в хлороформе от приведенной длины цепи x . Точки – эксперимент, кривые – теоретические зависимости при $K_{\infty} \times 10^{10} = -800$ (1) и $-750 \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ (2), $\vartheta = 75^\circ$ (1) и 77° (2). $A = 218 \times 10^{-8} \text{ см}$.

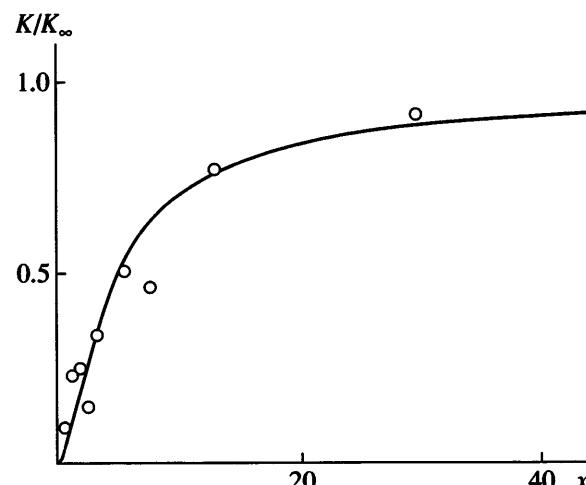


Рис. 19. Зависимость относительной постоянной Керра K/K_{∞} , $\vartheta = 0$ от приведенной длины цепи x . Точки – экспериментальные значения для пфф, кривая – теоретическая зависимость, рассчитанная согласно соотношению (36) при $A = 85 \times 10^{-8} \text{ см}$, $\vartheta = 50^\circ$ и $K_{\infty} = 12 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$.

ДЛП, полученных в том числе и в полярных растворителях.

На рис. 18 и 19 представлены зависимости K от приведенной длины цепи для ПАФ [104] и ПФФ [103] в хлороформе, а также теоретические зависимости (по соотношению (38) при соответствующих значениях A , ϑ и K_{∞}). Величины A для изученных нами полимеров по данным равновесного электрического ДЛП в полярных растворителях хорошо согласуются с такими же значениями, полученными гидродинамическими методами. Аналогичное соответствие наблюдалось ранее [5, 105] для полимеров, изученных в неполярных растворителях.

Заметим, что для существования существенной молекулярно-массовой зависимости константы Керра в жесткоцепных полимерах необходимо наличие продольной компоненты макромолекулярного диполя, образованного за счет сложения продольных компонент диполей мономерных звеньев, однако природа возникновения $\mu_{||}$ в принципе не важна. Таким образом, анализируя молекулярно-массовую зависимость равновесной константы Керра, можно получать сведения о конформационных характеристиках (длина сегмента Куна A) растворенных полимерных цепей. Причем этот анализ можно проводить для

растворов полимеров и в неполярных, и в полярных растворителях.

Следует, однако, подчеркнуть, что полярный растворитель может играть принципиальную роль в возникновении молекулярно-массовой зависимости K . Действительно, для ПФФ и ПФТФ, макромолекулы которых не обладают собственной (структурной) продольной составляющей диполя мономерного звена, в неполярных растворителях зависимость K от M отсутствует. Наоборот, в полярных растворителях, где возникает ближний полярный ориентационный порядок в системе полимер–растворитель, наблюдается классическая молекулярно-массовая зависимость равновесной константы Керра, характерная для полимеров со значительной равновесной и кинетической жесткостью цепи.

В заключение этого раздела отметим, что в рассматриваемом явлении существенную роль играет также жесткость (равновесная и кинетическая) макромолекулы. Действительно, для того, чтобы макромолекула даже при наличии продольной компоненты диполя мономерного звена (обусловленного либо дипольной структурой цепи, либо влиянием полярного растворителя) переориентировалась в электрическом поле в основном по крупномасштабному механизму, она должна обладать определенной кинетической (а, следовательно, и равновесной) жесткостью.

Именно поэтому электрическое ДЛП гибкоцепных полимеров (вне зависимости от полярности растворителя) происходит по мелкомасштабному механизму и молекулярно-массовая зависимость константы Керра для них отсутствует (за исключением олигомерной области).

Влияние полярных свойств растворителя на динамические характеристики макромолекул в электрических полях

Кратко обобщим результаты исследований неравновесного электрического ДЛП полимеров в различных растворителях. Хорошо известно [5, 105], что свободная релаксация макромолекул вслед за мгновенным выключением электрического поля вообще не зависит от природы электрического ДЛП (дипольные или бездипольные молекулы) и определяется лишь вращательной подвижностью макромолекул. Вращательная релаксация макромолекул при наличии электрического поля (прямоугольно- или синусоидально-импульсного) уже зависит от дипольных и анизотропных свойств макромолекул, однако, как было показано в работе [105], времена релаксации для жесткоцепных полимеров хорошо коррелируют с размерами и формой полимерных цепей вне зависимости от полярных свойств растворителя.

Вместе с тем, если структура полимерной цепи такова, что макромолекула не обладает заметной продольной составляющей дипольного момента мономерного звена, ориентация ее во внешнем электрическом поле не будет носить реверсивного характера. Поэтому в неполярных растворителях будет отсутствовать дисперсия постоянной составляющей электрического ДЛП при приложении к раствору внешнего синусоидального поля (например, для ПФФ и ПФТФ). Движение макромолекул в знакопеременном поле сводится к колебаниям около положения равновесия, определяемого анизотропией их диэлектрической поляризуемости и напряженностью электрического поля. Ситуация кардинально меняется, если такой полимер растворить в полярном растворителе. Возникающий за счет ориентационной корреляции между полярными молекулами растворителя и полимерной цепью диполь, имеющий заметную продольную составляющую, приводит к реверсивному вращению макромолекулы во внешнем знакопеременном поле.

Таким образом, результаты, изложенные в этом разделе, свидетельствуют о том, что величина электрического ДЛП в растворах полимеров (в особенности жесткоцепных) определяется не только полярным строением их макромолекул, но в значительной степени зависит от дипольной структуры применяемых растворителей. Последний фактор в случае сильно полярных жидкостей может играть решающую роль. Это может приводить не только к изменению дипольного момента полимерной цепи, но, в ряде случаев, к вариациям механизмов ориентации макромолекул во внешних электрических полях (т.е., самой природы наблюдаемого электрического ДЛП).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование структуры и свойств цепных молекул является важным этапом при получении полимерных веществ с заранее заданными свойствами. К весьма чувствительным и информативным характеристикам цепных молекул относятся оптическая анизотропия и дипольный момент, определяемые с использованием методов ДЛП, фотоупругости и эффекта Керра полимерных растворов и гелей.

В первом приближении можно считать, что раствор, в котором находится макромолекулярный клубок, представляет собой сплошной бесструктурный континуум. Такой подход часто позволяет получать полезную информацию о строении цепных молекул. Однако многочисленные эксперименты, рассмотренные в настоящем обзоре, показали, что в формировании оптических и электрооптических свойств полимеров большую роль играют нековалентные взаимодействия между фрагментами цепных молекул и молекулами растворителя, приводящие к возникновению ближнего ориентационного порядка в полимерных растворах и гелях. В результате появляется существенная зависимость экспериментально определяемых физических характеристик (оптическая анизотропия, дипольный момент, время релаксации и т.д.) от структуры и свойств молекул растворителя. При этом ориентационный и дипольно-ориентационный порядок в системе полимер–растворитель могут изменить не только абсолютные значения измеряемых величин, но и знак измеряемых оптической анизотропии и электрического ДЛП.

Анализ полученных результатов показал, что учет эффектов, связанных с взаимной ориентацией молекул растворителя и фрагментов цепных молекул, позволяет делать весьма важные выводы о механизмах ориентации макромолекул во внешних полях и о самой природе наблюдаемых явлений – динамического ДЛП, фотоупругости, электрического ДЛП, поляризованной флуоресценции в различных средах.

В последнее время интерес к изучению сложных образований, являющихся результатом ассоциации нескольких химических частиц или фрагментов молекул, связанных друг с другом нековалентными взаимодействиями, весьма велик. Такого рода ассоциаты можно рассматривать как результат молекулярной самоорганизации и самосборки, что позволяет детально разобраться в механизмах возникновения организованных, несущих информацию и выполняющих определенные функции молекулярных структур. Лауреат Нобелевской премии Жан-Мари Лен назвал это направление в физической химии полимеров, как науку о “программируемых высокоселективных нековалентных взаимодействиях” [106].

Указанное выше диктует необходимость разработки новых методических подходов для изучения таких объектов и явлений. Методы электроптики, динамического ДЛП, фотоупругости, линейного ИК-дихроизма и поляризованной флуоресценции могут быть использованы в качестве инструментов для изучения пространственных структур на молекулярном уровне и механизмов их образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К., Дюжев Г.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 5. С. 1063.
2. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. // Открытия. Изобретения. 1987. № 43. Диплом № 331.
3. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
4. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
5. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
6. Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Штенникова И.Н. // Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. А. Блюмштейна. М: Мир, 1981. С. 57.
7. Stuart H.A., Volkmann H. // Z. phys. 1933. B. 83. № 2. S. 444.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
9. Stuart H.A. // Handbuch und Jahrbuch der Chemischen Physik. 1939. B.10 (III). S. 65.
10. Вукс М.Ф., Биленко И.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1952. Т. 23. № 1. С. 105.
11. Ансельм А.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1947. Т. 17. № 2. С. 489.
12. Сканави Г.И. Физика диэлектриков. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
13. Debye P., Menke H. // Ergebnisse techn. Röntgenkunde. 1931. B.11. № 1. S. 37
14. Zernike F., Prins J.A. // Z. phys. 1927. B. 41. № 1. S. 184.
15. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
16. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1977.
17. Peterlin A. // J. Polym. Sci. 1954. V. 12. № 1. P. 45.
18. Фрисман Э.В., Сибелева М.А., Красноперова А.В. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 4. С. 597.
19. Фрисман Э.В., Андрейченко В.Я. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1559.
20. Фрисман Э.В., Ань Бао Чжу // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1564.
21. Гармонова Т.И. // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1962. № 22. С. 72.
22. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К., Дюжев Г.А., Каменев Ю.Г. // Укр. физ. журн. 1964. Т. 9. № 5. С. 521.
23. Фрисман Э.В., Дюжев Г.А., Дадиванян А.К. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 2. С. 341.
24. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1359.
25. Munk P. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1967. V. 32. № 8. P. 1541.
26. Frisman E.V., Dadivian A.K. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 1001.

27. Грищенко А.Е., Витовская М.Г., Цветков В.Н., Воробьева Е.П., Сапрыкина Н.М., Мезенцева Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1280.
28. Fukuda M., Wilkes G.L., Stein R.S. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 7. P. 1417.
29. Dadivanian A.K. // Polym. Prepr. 1975. V. 16. P. 654.
30. Дадиванян А.К., Гарibyan B.X., Sarkisyan Ж.А., Асланян В.М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 745.
31. Дадиванян А.К., Ноа О.В., Новикович В.М. // Вестн. Московского педагогического ун-та. 2002. № 5. С. 144.
32. Дадиванян А.К. Диссертация д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1980.
33. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
34. Treloar L. // Trans Faraday Soc. 1946. V. 42. № 2. P. 273.
35. Кольцов А.Н., Бельникович Н.Г., Грибанов А.В., Папков С.П., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 9. С. 645.
36. Маклаков А.И., Дериновский В.С., Чалых А.Е., Серебренникова Т.А., Григорьев В.П. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 2. С. 379.
37. Эскин В.Е., Некрасова Т.Н., Жураев У.Б. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 5. С. 908.
38. Эскин В.Е., Жураев У.Б., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2529.
39. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996.
40. Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 783.
41. Грищенко А.Е., Витовская М.Г., Цветков В.Н., Андреева Л.Н. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 5. С. 800.
42. Грищенко А.Е., Воробьева Е.П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 895.
43. Грищенко А.Е., Будовская Л.Д., Ростовский Е.Н., Иванова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2081.
44. Stein R.S. // J. Polym. Sci. 1958. V. 31. № 2. P. 327, 335.
45. Магарик С.Я., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2179.
46. Магарик С.Я., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1507.
47. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977.
48. Цветков В.Н. // Успехи химии. 1965. Т. 38. № 11. С. 1674.
49. Ямщиков В.М., Фомин Г.А., Сказка В.С., Захарова Э.Н., Кириллова И.Г., Тарасова Г.В., Будовская Л.Д., Ростовский Е.Н., Иванова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2713.
50. Дадиванян А.К., Агранова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1499.
51. Дадиванян А.К., Адонц В.Г., Айрапетян Г.А., Кан П.С., Левинтал С. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 5. С. 392.
52. Katz L., Levinthal S. // Ann. Rev. Biophys. Bioeng. 1972. V. 1. № 2. P. 465.
53. Птицын О.Б., Шаронов Ю.А. // Журн. техн. физики. 1957. Т. 27. № 11. С. 2762.
54. Walter E., Reding F. // J. Polym. Sci. 1956. V. 22. P. 561.
55. Fuller C., Frosch S., Pape N. // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 9. P. 1905.
56. Levitt M. // J. Mol. Biol. 1974. V. 82. № 2. P. 393.
57. Stein R.S., Hong S. // J. Macromol. Sci. 1976. V. 12. № 6. P. 125.
58. Frazer R.D. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. P. 1511; 1956. V. 24. № 1. P. 89; 1958. V. 28. № 5. P. 1113.
59. Unemura J., Takenaka T., Hayashi S., Gotoh R. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1968. V. 46. № 2. P. 228.
60. Асланян В.М., Гарibyan B.X., Дадиванян А.К. // Изв. АН АрмССР. Физика. 1978. Т. 13. № 3. С. 225.
61. Дадиванян А.К., Джавришян Дж.М., Агасарян В.Ю., Айрапетян Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 674.
62. Саржевский А.М., Севченко А.Н. Анизотропия поглощения и испускания света молекулами. Минск: Изд-во Белорусского гос. ун-та, 1971.
63. Остер Дж., Нисидзима Я. Новейшие методы исследования полимеров. М.: Мир, 1966.
64. Förster T. Fluoreszenz Organischer Verbindungen. Gottingen: Vandenhoeck und Reprint, 1951.

65. Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 586.
66. Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. // Macromolecular Reactions. Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1995.
67. Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Штеникова И.Н., Охрименко Г.И. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1466.
68. Цветков В.Н., Штеникова И.Н., Рюмцев Е.И., Пирогова Г.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 7. С. 1583.
69. Tsvetkov V.N., Ryumtsev E.I., Pogodina N.V., Shtennikova I.N. // Eur. Polym. J. 1975. V. 11. P. 37.
70. Лорентц Г.А. Теория электронов. Л.; М.: ГОНТИ, 1934.
71. Stuart H.A. Die Struktur des freien Molekuls. Berlin: Springer, 1952.
72. Le Fevre C.G., Le Fevre R.J.W. // Rev. Pure Appl. Chem. 1955. V. 5. № 4. P. 261.
73. Le Fevre R.J.W. // Adv. Phys. Org. Chem. 1965. V. 3. P. 1.
74. Amstrong R.S., Aroney J.J., Le Fevre C.G. // J. Chem. Soc. 1958. № 3. P. 1474.
75. Le Fevre R.J.W., Williams A.J. // J. Chem. Soc. 1961. № 3. P. 1671.
76. Le Fevre R.J.W., Williams A.J. // J. Chem. Soc. 1964. № 1. P. 562.
77. Сканави Г.И. Физика диэлектриков (Область слабых полей). М., Л.: Физматгиз, 1949.
78. Onsager L. // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 8. P. 1486.
79. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.
80. Scholte J.G. // Physica. 1949. V. 15. № 5–6. P. 437.
81. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 10. P. 911.
82. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
83. Цветков В.Н. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. № 1. С. 154.
84. Buckingham A.D. Molecular Electro-Optics/Ed. by Ch. O'Konsky New York: Marcel Dekker INC, 1976.
85. Buckingham A.D., Pople J.A. // Proc. Phys. Soc. 1955. V. 68. Pt 10. № 430. P. 905.
86. Buckingham A.D., Raab R.E. // J. Chem. Soc. 1957. № 5. P. 2341.
87. Ramshaw J.D., Schaefer D.W., Wough J.S., Deutch J.M. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 3. P. 1239.
88. Цветков Н.В. // Вестн. ЛГУ. 1990. Сер. 4. Вып. 4. № 25. С. 22.
89. Aroney M.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 1977. B. 16. № 10. S. 663.
90. Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н. // Докл. АН ССР. 1990. Т. 315. № 3. С. 664.
91. Верещагин А.Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. М.: Наука, 1982.
92. Tsvetkov V.N., Lezov A.V., Andreeva L.N., Tsvetkov N.V. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 5. P. 575.
93. Цветков Н.В., Зуев В.В., Ксенофонтов И.В., Диценко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1950.
94. Tsvetkov V.N., Lezov A.V., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 10. P. 1103.
95. Цветков Н.В., Диценко С.А., Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1993. Т. 330. № 6. С. 725.
96. Цветков Н.В., Диценко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1639.
97. Бушин С.В., Смирнов К.П., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1082.
98. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.С., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Степанова А.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 391.
99. Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Беляева Е.В., Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1998. Т. 361. № 4. С. 503.
100. Shifrina Z.B., Averina M.S., Rusanov A.L., Wagner M., Mullen K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3525.
101. Андреева Л.Н., Бушин С.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Аверина М.С., Кештров М.Л., Шифри-

- на З.Б., Русанов А.Л., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 248.
102. Yamakawa H. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 692.
103. Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Куракина В.О., Аверина М.С., Кештров М.Л., Шифрина З.Б., Русанов А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 297.
104. Цветков Н.В., Зуев В.В., Ксенофонтов И.В., Диценко С.А., Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1997. Т. 354. № 6. С. 783.
105. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
106. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы / Под ред. Ж.-М. Лен. Новосибирск: Наука, 1998.

Short-Range Orientational Order in Polymer–Solvent Systems

A. K. Dadivanyan^a, A. E. Grishchenko^b, N. V. Tsvetkov^b, and E. I. Ryumtsev^b

^a Moscow State Regional University,
ul. Radio 10a, Moscow, 105005 Russia

^b Faculty of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

e-mail: dadivank@mail.ru

Abstract—This review presents the results on studying short-range order in polymer solutions by polarization optical, electrooptical, and spectroscopic methods. The effect of short-range orientational order on dynamic birefringence, photoelasticity, electric-field-induced birefringence, IR absorption spectra, and fluorescence polarization in polymer–solvent systems has been studied. The problem concerning the account for internal field in optical and electrooptical experiments is considered. We present the results on studying the effect of characteristics of both a polymer and a solvent on the parameters characterizing short-range orientational order in polymer solutions.