

Член-корреспондент АН СССР В. Н. ЦВЕТКОВ

**ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ
В РАСТВОРАХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ**

Применение электрооптического эффекта Керра как метода исследования гибкоцепных полимерных молекул нерезультативно. Эффект Керра, наблюдаемый в растворе такого полимера, обычно как по знаку, так практически и по величине не отличается от эффекта, наблюдаемого в растворе соответствующего мономера равной концентрации (^{2, 3}) и, следовательно, не может дать информации о структуре и конформации полимерной цепи.

Напротив, в растворах жесткоцепных полимеров в последнее время было обнаружено весьма большое по величине электрическое двойное лучепреломление (⁴⁻⁷), изучение которого показало, что для молекул указанных полимеров характерна большая кинетическая жесткость, обеспечивающая вращение молекулы как целого в электрическом поле.

В настоящей работе обсуждаются равновесные электрооптические свойства цепных кинетически жестких макромолекул и, в первую очередь, зависимость постоянной Керра от длины молекулярной цепи.

Для раствора жестких частиц (или молекул) с осевой симметрией оптических свойств (присущей статистически свернутой цепной молекуле) и с дипольно ориентационным характером наблюдаемого электрооптического эффекта, постоянная Керра, как известно (⁸), равна

$$K \equiv (\Delta n / cE^2)_{c \rightarrow 0, E \rightarrow 0} = B(\gamma_1 - \gamma_2) (\mu^2 / M) (3\cos^2\theta - 1). \quad (1)$$

Здесь Δn — двойное лучепреломление, наблюдаемое в растворе с концентрацией c (г/см³) в поле напряженностью E ; γ_1, γ_2 — оптические поляризуемости молекулы в направлении ее оси и нормальном к ней соответственно; θ — угол, образуемый диполем молекулы μ с ее осью; M — молекулярный вес; B — оптический коэффициент, $B = \pi N_A (n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2 / (1215 (kT)^2)$, если пользоваться внутренним полем по Лоренцу (⁸).

В ансамбле статистически изогнутых цепных молекул при использовании (1) следует произвести усреднение оптического и дипольного множителей по всем конформациям.

Осью симметрии оптических свойств цепной молекулы может служить направление вектора \hbar , соединяющего концы цепи (⁹), а средняя по всем конформациям разность поляризуемостей в направлении этой оси и перпендикулярно к ней выражается по формулам анизотропии персистентных цепей (¹⁰⁻¹²)

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (S \cdot \Delta a / 2) x [1 - 3(h/L) / (\mathcal{L}^*(h/L))]; \quad (2)$$

$$(h/L)^2 = 2[1 - (1 - e^{-x}) / x] / x. \quad (3)$$

Здесь S — число мономерных звеньев цепи в сегменте Куна, $\Delta a = a_{\parallel} - a_{\perp}$ — разность поляризуемостей мономерного звена в направлениях молекулярной цепи и нормали к ней, L — контурная длина цепи, \mathcal{L}^* — обратная ланжевенова функция (⁹), $x = 2L/A$, где A — длина сегмента Куна.

Дипольный момент цепной молекулы μ в каждой отдельной конформации есть геометрическая сумма дипольных моментов μ_0 всех мономерных звеньев, образующих молекулярную цепь. При вычислении среднего по всем конформациям значения дипольного множителя удобно представить его как сумму средних значений, полученных при суммировании всех $\mu_{0\parallel}$ (составляющая μ_0 , параллельная цепи), и отдельно всех $\mu_{0\perp}$ (состав-

ляющая μ_0 , перпендикулярная цепи).

$$\overline{\mu^2} (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1) = [\mu^2 (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1)]_{\mu_{0\parallel}} + [\mu^2 (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1)]_{\mu_{0\perp}}. \quad (4)$$

Первое слагаемое вычисляется элементарно просто, так как из геометрических соображений ясно, что направление диполя, составленного суммированием $\mu_{0\parallel}$ при любой конформации совпадает с направлением h (и, следовательно, $\cos^2 \theta = 1$), а отношение величин μ и h равно $\mu/h = \mu_{s\parallel}/A$, где $\mu_{s\parallel} = S\mu_{0\parallel}$ — составляющая дипольного момента μ_s сегмента Куна A , параллельная его длине. В частности, для гауссовой цепи $\overline{h^2} = NA^2 = LA$ (где $N = L/A$ — число сегментов цепи) и соответственно

$$\overline{\mu^2} = N\mu_{s\parallel}^2 = M\mu_{s\parallel}^2/M_0S = MS\mu_0^2/M_0,$$

где M_0 — молекулярный вес мономерного звена. Таким образом, для гауссовой цепи, первый член правой части (4) равен

$$[\mu^2 (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1)]_{\mu_{0\parallel}, \text{гс}} = 2MS\mu_0^2/M_0. \quad (5)$$

Для вычисления второго члена правой части (4) может быть использован результат Куна (¹³), показавшего что в результате суммирования сегментных диполей $\mu_{s\perp}$, перпендикулярных к направлению сегмента, в каждой отдельной конформации цепи возникает суммарный дипольный момент молекулы, направление которого, как правило, не совпадает с направлением h , составляя с ним конечный угол θ . При этом средний квадрат молекулярного диполя $\overline{\mu^2}$ в гауссовой цепи и в этом случае вычисляется так же, как при использовании $\mu_{s\parallel}$, а именно: $\overline{\mu^2} = N\mu_{s\perp}^2 = MS\mu_{0\perp}^2/M_0$. Однако направления молекулярных диполей в отдельных конформациях в гауссовой области ($h \ll L$) не коррелированы с направлением h и, следовательно, $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$. Корреляция в направлениях μ и h возникает лишь с уменьшением длины цепи L при переходе в негауссову область.

Из теории Куна следует для угла между вектором h и направлением молекулярного диполя, созданного сложением нормальных составляющих $\mu_{s\perp}$ сегментных диполей

$$\overline{\cos^2 \theta} = (h/L) / \mathcal{L}^*(h/L). \quad (6)$$

Таким образом, в гауссовой области, для второго члена правой части (4) получаем

$$[\mu^2 (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1)]_{\mu_{0\perp}, \text{гс}} = (MS\mu_{0\perp}^2/M_0) [(3h/L) / \mathcal{L}^*(h/L)] - 1. \quad (7)$$

Подставляя (5) и (7) в (4) и учитывая, что $MS\mu_{0\perp}^2/M_0 = N\mu_s^2$, и что

$$\mu_{0\parallel}/\mu_0 = \mu_{s\parallel}/\mu_s = \cos \vartheta, \quad \mu_{0\perp}/\mu_0 = \mu_{s\perp}/\mu_s = \sin \vartheta, \quad (8)$$

где ϑ — угол между направлением диполя мономерного звена (или сегмента) и направлением молекулярной цепи, получим для гауссовой области

$$[\overline{\mu^2} (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1)]_{\text{гс}} = N\mu_s^2 [2 \cos^2 \vartheta + \sin^2 \vartheta \{ (3h/L) / \mathcal{L}^*(h/L) \} - 1]. \quad (9)$$

Чтобы получить выражение для дипольного множителя, пригодное для молекулярной цепи любой длины (и в негауссовой области), следует воспользоваться конформационными свойствами персистентной цепи (¹²).

Если для гауссовой цепи $\overline{h^2} = AL$, то для персистентной, согласно (3),

$$\overline{h^2} = AL [1 - (1 - e^{-x}) / x]. \quad (10)$$

Аналогично, если средний квадрат дипольного момента гауссовой цепи пропорционален числу сегментов N ($\overline{\mu^2} = N\mu_s^2$), то для персистентной цепи естественно заменить $N\mu_s^2$ на $N\mu_s^2 [1 - (1 - e^{-x}) / x]$.

Может показаться, что применение формулы (10) не только к параллельным, но и к нормальным составляющим сегментных диполей $\mu_{s\perp}$ недопустимо. Однако в действительности это не так, поскольку формула (10) используется лишь для той части суммы всех $\mu_{s\perp}$, которая по на-

правлению коррелирована с направлением h (множитель в квадратных скобках правой части (9)), т. е. в этом смысле эквивалентна сумма $\mu_{S\parallel}$.

Тогда дипольный множитель для жесткоцепной молекулы с любой длиной $L = 1/2 Ax$ молекулярной цепи вместо (9) будет

$$\overline{[\mu^2 (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1)]_x} = (MS\mu_0^2/M_0) [1 - (1 - e^{-x})/x] \{2 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta [(3h/L)/(\mathcal{L}^*(h/L)) - 1]\}, \quad (11)$$

Подставляя (2) и (11) в (1), окончательно получим

$$K = B(S\Delta a/2) (S\mu_0^2/M_0) x [1 - (1 - e^{-x})/x] [1 - (3h/L)/\mathcal{L}^*(h/L)] \times \\ \times \{2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta [1 - (3h/L)/(\mathcal{L}^*(h/L))]\}. \quad (12)$$

Отношение h/L , входящее в (12), может быть однозначно выражено через x (формула (3)). Поэтому в (12) константа Керра K для цепной

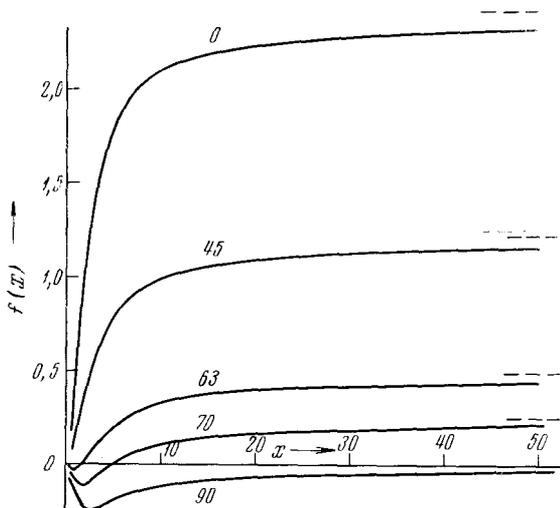


Рис. 1. Зависимость $f(x) \equiv \frac{K}{(BS^2\Delta a\mu_0^2)/(2M_0)}$ от x при различных значениях угла θ между диполем мономерного звена и молекулярной цепью. Цифры у кривых показывают величину угла θ в градусах

молекулы заданного строения (заданные значения S , Δa , μ_0 , θ) представлена как функция параметра $x = 2L/A$, определяющего длину цепи.

Первый член в фигурных скобках (12) характеризует часть эффекта Керра, вносимую продольной составляющей мономерного диполя. При $\Delta a > 0$ эта часть положительна и тем больше, чем меньше угол θ (при заданном μ_0). Второй член в фигурных скобках (включающий выражение в квадратных скобках), представляет долю, вносимую в эффект Керра нормальной составляющей мономерного диполя. При $\Delta a > 0$ эта доля всегда отрицательна и тем больше по абсолютной величине, чем ближе θ к $1/2\pi$. Кроме того, эта доля уменьшается с увеличением L за счет уменьшения степени корреляции между направлениями μ и h и в гауссовой области (когда $h/L \rightarrow 0$ и $\mathcal{L}^*(h/L) \rightarrow 3h/L$) обращается в нуль.

В области малых x , когда $x \rightarrow 0$, $h/L \rightarrow 1$, $\mathcal{L}^*(h/L) \rightarrow \infty$ из (12) получаем

$$K_{x \rightarrow 0} = B\mathcal{P}^2\Delta a\mu_0^2(3 \cos^2 \theta - 1)/M_0. \quad (13)$$

Постоянная Керра растет пропорционально квадрату степени полимеризации \mathcal{P} , как и следует ожидать для палочкообразной молекулы, в которой и дипольный момент, и разность главных поляризуемостей пропорциональны длине цепи. При этом знак двойного лучепреломления может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от величины угла θ и знака Δa .

В области больших длин цепи ($x \rightarrow \infty$) кривая $K(x)$ стремится к асимптотическому пределу K_∞ , который, согласно (12), равен

$$K_\infty = B(2/3)S\Delta a(2S\mu_{0\parallel}^2/M_0). \quad (14)$$

Таким образом, предельная величина постоянной Керра определяется продольной составляющей мономерного диполя $\mu_{0\parallel}$, а знак ее совпадает со знаком оптической анизотропии мономерного звена $\Delta\alpha$. Поэтому, если сегментная анизотропия молекулы $S\Delta\alpha$ известна (например, по измерениям двойного лучепреломления в потоке), то найденное экспериментально предельное значение K_∞ позволяет определить $S\mu_{0\parallel}^2$.

На рис. 1 в соответствии с (12) представлена зависимость $f(x) \equiv \equiv K / (BS^2\Delta\alpha\mu_0^2 / (2M_0))$ от x при различных значениях угла θ . При углах $\theta > 54^\circ,7$ в области малых x теория предсказывает инверсию знака в кривых зависимости K от x . Однако этот результат в известной степени связан с предположением об осевой симметрии оптических свойств мономерного звена, сегмента и всей молекулы.

Более существенным является вывод теории об уменьшении крутизны кривых $K(x)$ с увеличением угла θ в области средних значений x . Это

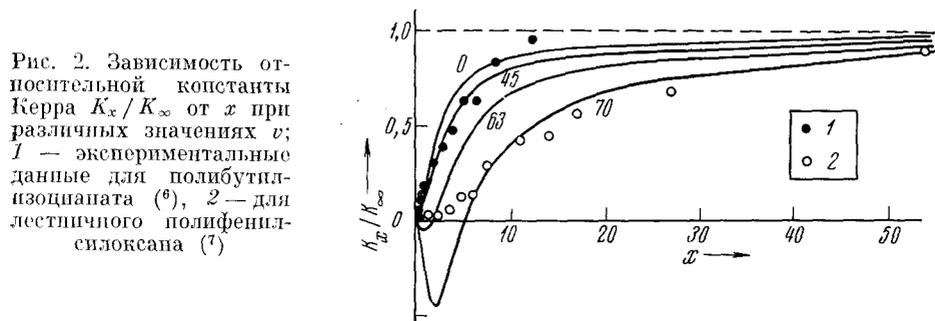


Рис. 2. Зависимость относительной константы Керра K_x/K_∞ от x при различных значениях θ ; 1 — экспериментальные данные для полибутилизотиоцианата (6), 2 — для лестничного полифенилсилоксана (7)

иллюстрирует рис. 2, где представлена зависимость K_x/K_∞ от x при различных значениях θ .

Из сопоставления экспериментально найденной зависимости $K(x)$ с теоретическими кривыми может быть оценена величина угла θ . На рис. 2 такое сопоставление сделано для двух полимеров — полибутилизотиоцианата и лестничного полифенил-мл-сесквиоксана. Из приведенных данных видно, что дипольный момент мономерного звена полибутилизотиоцианата направлен практически вдоль молекулярной цепи, что согласуется с цис-конфигурацией, предложенной ранее для этого полимера (4).

Напротив, экспериментальные точки для лестничного полифенилсилоксана группируются около теоретической кривой, соответствующей углу $\theta = 70^\circ$. Предельное значение K_∞ для этого полимера приводит к величине $\mu_{0\parallel} = 0,2D$ (7). Принимая $\theta = 70^\circ$, находим $\mu_{0\perp} = 0,6D$ и $\mu_0 = 0,63D$, что по порядку величины согласуется со значением μ_0 , которое можно оценить из данных диэлектрических измерений линейного полисилоксана (13).

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
28 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Н. А. Стюарт, Die Physik d. Hochpolymeren, 1, Berlin, 1952. 2 В. А. Мари-
яиц, Л. В. Поляков, С. С. Королькова, Вестн. Ленингр. гос. ун-ва, сер. физ.-
хим., 16, № 3, 73 (1958). 3 С. G. Le Févère, R. J. W. Le Févère, J. Chem. Soc.,
1958, 1648; 1963, 1880, 3188, 3547. 4 В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова и др.,
Высокомолек. соед., А10, 2132 (1968). 5 В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н.
Штенникова, Высокомолек. соед., А13, 506 (1971). 6 V. N. Tsvetkov, I. N.
Shtennikova et al., European Polymer J., 7, 761 (1971). 7 В. Н. Цветков,
К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, Высокомолек. соед., А14, № 10 (1972).
8 П. Дебай, Г. Закк, Теория электрических свойств молекул, Л., 1936.
9 W. Kuhn, F. Grün, Koll. Zs., 101, 248 (1942). 10 В. Н. Цветков, Высокомо-
лек. соед., 4, 894 (1962). 11 В. Н. Цветков, ДАН, 165, 360 (1965). 12 G. Rogod,
Monatsh., 80, 251 (1949). 13 W. Kuhn, Helv. chim. acta, 31, 1092 (1948).
14 D. Dasgupta, C. P. Smyth, J. Chem. Phys., 47, 2911 (1967).