

Электрическое двойное лучепреломление в растворах жесткоцепных полимеров

В.Н.Цветков, Н.В.Цветков

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой просп., 31, факс (812)218–6869

Научно-исследовательский институт физики

Санкт-Петербургского государственного университета

198904 Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, 1, факс (812)428–7240

Рассматриваются экспериментальные и теоретические аспекты применения методов равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления к разбавленным растворам жесткоцепных полимеров. Анализируются возможности использования эффекта Керра для изучения конформационных и структурных характеристик макромолекулярных цепей. Обсуждается влияние полярности среды на электрооптические свойства полимерных молекул.

Библиография – 117 ссылок.

Оглавление

I. Введение	900
II. Теоретические аспекты и экспериментальная методика	900
III. Неравновесное электрическое двойное лучепреломление в растворах жесткоцепных полимеров.	
Экспериментальные данные	907
IV. Равновесное электрическое двойное лучепреломление в растворах жесткоцепных полимеров.	
Экспериментальные данные	911
V. Влияние структуры боковых групп и степени замещения на электрооптические свойства эфиров целлюлозы	918
VI. Электрооптика растворов гребнеобразных полимеров с мезогенными группами в боковых цепях	922
VII. Заключение	924

I. Введение

Большое внимание, которое уделяется исследованию молекулярных свойств жесткоцепных полимеров, обусловлено, с одной стороны, широким промышленным применением материалов, созданных на их основе, а с другой, — необходимостью развития общих представлений о структуре и физических свойствах высокомолекулярных соединений.

В последнее время значительно возрос интерес к изучению жесткоцепных полимеров, способных к образованию термотропного и лиотропного мезоморфизма, таких как ароматические полиэферы и полиамиды, а также эфиры целлюлозы, что связано с принципиальной возможностью применения этих веществ в различных электронных устройствах и совершенствованием технологических процессов переработки полимеров.

Для определения структуры и конформации молекул жесткоцепных полимеров, ответственных за уникальные свойства получаемых на их основе материалов, исследуют поведение их макромолекул в сильно разбавленных растворах, в которых межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей пренебрежимо мало. Одним из основных методов изучения конформационных и кинетических характеристик жесткоцепных полимеров в разбавленных растворах является электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ, эффект Керра). Электрическое двойное лучепреломление позволяет получать информацию о структурных и динамических свойствах жесткоцепных макромолекул, необходимую для установления взаимосвязи между молекулярным строением и физическими свойствами полимеров. Такая информация является исходной при создании новых материалов с заданными свойствами.

В.Н.Цветков. Член-корреспондент Российской академии наук, доктор физико-математических наук, профессор. Научный руководитель проблемной группы ИВС РАН. Исследования в области молекулярной физики жесткоцепных и мезогенных полимеров; изучение структуры, конформации и динамики макромолекул в растворах.

Н.В.Цветков. Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник НИИ физики СПбГУ. Работы в области молекулярной оптики и электрооптики жесткоцепных и мезогенных полимеров в растворах, электрооптики низкомолекулярных и полимерных жидких кристаллов.

Дата поступления 5 мая 1993 г.

II. Теоретические аспекты и экспериментальная методика

1. Теория равновесного эффекта Керра для жестких молекул

В 1875 г. Дж. Керр¹ установил, что прозрачное изотропное вещество, помещенное в электрическое поле, приобретает оптические свойства одноосного кристалла, ось которого параллельна полю. В случае слабых постоянных полей оптическая анизотропия, возникающая в веществе, пропор-

циональна квадрату напряженности электрического поля (закон Керра)

$$\frac{\Delta n}{n} \equiv \frac{n_p - n_s}{n} = K_e E^2. \quad (1)$$

Здесь $\Delta n = n_p - n_s$ — разность показателей преломления (необыкновенного n_p и обыкновенного n_s) для двух лучей света с направлением колебаний электрического вектора параллельно и перпендикулярно электрическому полю; E — напряженность электрического поля, направление которого нормально лучам света; n — средний показатель преломления вещества; K_e — постоянная Керра.

Для описания электрооптических свойств жидкостей нередко используется удельная постоянная Керра K_p , определяемая соотношением

$$K_p = \frac{\Delta n}{\rho E^2}, \quad (2)$$

где ρ — плотность жидкости.

В случае раствора, характеристической величиной ЭДЛ, вносимого растворенным веществом, может служить постоянная Керра растворенного вещества, определяемая соотношением

$$K = \lim_{E \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{c E^2}, \quad (3)$$

где Δn — избыточная (вносимая растворенным веществом) разность показателей преломления; c — концентрация (г/см³) растворенного вещества.

Для характеристики молекулярных свойств жидкости часто применяют молярную постоянную Керра ${}_mK$, определяемую, согласно Дебаю,² соотношением

$${}_mK = \frac{6K_p M n}{[(n^2 + 2)(\epsilon + 2)]^2}. \quad (4)$$

Здесь M — молекулярная масса жидкости, ϵ — ее диэлектрическая проницаемость.

Молярная постоянная Керра ${}_mK_{12}$ двухкомпонентного раствора является аддитивной величиной и выражается через молярные постоянные Керра растворителя ${}_mK_1$ и растворенного вещества ${}_mK_2$ (см.³)

$${}_mK_{12} = (1 - f_2){}_mK_1 + f_2{}_mK_2, \quad (5)$$

где f_2 — молярная доля растворенного вещества.

Из соотношений (3)–(5) следует, что молярная постоянная растворенного вещества, экстраполированная к нулевой концентрации $({}_mK)_{c \rightarrow 0}$, равна

$$({}_mK)_{c \rightarrow 0} = \frac{6K_n M}{[(n^2 + 2)(\epsilon + 2)]^2}. \quad (6)$$

Здесь n и ϵ — соответственно показатель преломления и диэлектрическая проницаемость растворителя.

Теории Ланжевена⁴ и Борна⁵, разработанные для газов, связывают постоянную ${}_mK$ вещества с главными компонентами тензора оптических ($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$) и диэлектрических ($\delta_1, \delta_2, \delta_3$) поляризуемостей молекулы и соответствующими компонентами (μ_1, μ_2, μ_3) ее дипольного момента выражением

$${}_mK = \frac{2\pi N_A}{405kT} \left[\sum_{i,j=1}^3 (\gamma_i - \gamma_j)(\delta_i - \delta_j) + \frac{1}{kT} \sum_{i,j=1}^3 (\gamma_i - \gamma_j)(\mu_i^2 - \mu_j^2) \right], \quad (7)$$

где N_A — число Авогадро.

Следует отметить, что выражение (7) не содержит величин, в явном виде зависящих от агрегатного состояния вещества. Это обстоятельство объясняет многочисленные попытки применения этого соотношения для описания электрооптических свойств не только газов, но также жидкостей и растворов. Эксперименты показали,³ что соотношение (7) адекватно описывает указанные выше свойства молекул полярных и неполярных веществ в газообразной фазе, а также в их растворах в неполярных растворителях, однако применение этого выражения в случае полярных проводящих жидкостей и растворов в полярных растворителях недопустимо.

Для вещества, исследуемого в разбавленном растворе и состоящего из молекул с осевой симметрией оптических и диэлектрических свойств, в соответствии с (6), (7) постоянная K равна

$$K = \frac{2\pi N_A}{135kTn} \left[\frac{(n^2 + 2)(\epsilon + 2)}{3} \right]^2 \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{M} \times \\ \times \left[\delta_1 - \delta_2 + \frac{\mu^2}{kT} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right], \quad (8)$$

где θ — угол, образуемый диполем μ с осью симметрии оптической и диэлектрической поляризуемостей (γ_1 и δ_1).

Выражение (8) показывает, что знак K зависит от величины и направления (угол θ) дипольного момента молекулы. Так, для неполярных молекул ($\mu = 0$) постоянная Керра всегда положительна, поскольку знаки $(\gamma_1 - \gamma_2)$ и $(\delta_1 - \delta_2)$ совпадают. Для сильно полярных молекул, для которых членом $\delta_1 - \delta_2$ можно пренебречь, эффект Керра положителен при $\theta < 54.72^\circ$ и отрицателен при $\theta > 54.72^\circ$.

Следует подчеркнуть, что теория Ланжевена–Борна, приводящая к выражениям (7), (8), основана на предположении, что потенциальная энергия молекул, связанная с их вращением в электрическом поле, мала по сравнению с энергией теплового движения $\mu\epsilon/kT \ll 1$ и $(\delta_1 - \delta_2)\epsilon^2/kT \ll 1$, где ϵ — поле, действующее на молекулу [по Лоренцу $\epsilon = E(\epsilon + 2)/3$]. В противном случае имеет место насыщение зависимости Δn от E^2 (см.^{6,7}).

2. Неравновесное электрическое двойное лучепреломление

Изучение электрооптических свойств молекул под действием электрических импульсов различной формы позволяет получать важные сведения об их вращательной подвижности, а также делать заключения о природе наблюдаемого ЭДЛ (вызвано ли оно главным образом наличием постоянного дипольного момента молекулы или анизотропией ее диэлектрической поляризуемости, или обеими причинами).

Эта возможность следует из того обстоятельства, что ориентация молекул под действием электрического поля происходит не мгновенно, а требует некоторого времени, зависящего как от коэффициента вращательной диффузии D_r частиц, так и от природы наблюдаемого эффекта. Подобные эксперименты затруднительны в тех случаях, когда объектами исследования являются низкомолекулярные вещества, так как времена молекулярной переориентации в них очень малы ($10^{-11} - 10^{-9}$ с). Однако в растворах, содержащих надмолекулярные частицы или жесткие макромолекулы, времена переориентации значительно больше, они могут быть зафиксированы электрооптическими методами.

Основными типами электрических полей, используемых при изучении релаксационных процессов, являются прямоуглольно-импульсные и синусоидальные периодические поля. Метод импульсных полей впервые был введен независимо русскими⁸ и французскими^{9,10} физиками.

Процесс исчезновения ЭДЛ для монодисперсной системы жестких частиц или молекул с осевой симметрией формы и оптических свойств при мгновенном выключении поля определяется только их свободной разориентацией под влиянием теплового вращательного движения, не зависит от их электрических свойств и описывается соотношением^{9,10}

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau_0}, \quad (9)$$

где Δn_0 — исходное ЭДЛ системы в стационарном поле, t — текущее время, τ_0 — время релаксации.

$$\tau_0 = \frac{1}{6} D_r. \quad (10)$$

Здесь D_r — коэффициент диффузии частицы при ее вращении вокруг короткой оси, нормальной к оси симметрии. Скорость процесса установления ЭДЛ при включении электрического поля определяется не только тепловым движением частиц, но и электрическими свойствами молекулы.

Для аксиально-симметричных частиц, у которых вектор дипольного момента μ параллелен оси симметрии, зависимость Δn от t после включения поля ($\mu\epsilon/kT \ll 1$) описывается соотношением^{9,10}

$$\begin{aligned} \frac{\Delta n}{\Delta n_0} = 1 - 3 \frac{\alpha^2}{\beta} \left(\frac{2\alpha^2}{\beta} + 4 \right)^{-1} e^{-t/\tau} + \\ + \left(\frac{2\alpha^2}{\beta} + 4 \right)^{-1} \left(\frac{\alpha^2}{\beta} - 4 \right) e^{-t/\tau_0}, \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$\tau = \frac{1}{2} D_r; \quad \alpha = \frac{\mu\epsilon}{kT}; \quad \beta = \frac{(\delta_1 - \delta_2)\epsilon^2}{2kT}. \quad (12)$$

Если частица не имеет дипольного момента ($\alpha = 0$) и ЭДЛ определяется только анизотропией ее поляризуемости ($\delta_1 - \delta_2$), то выражение (11) переходит в

$$\Delta n = \Delta n_0 (1 - e^{-t/\tau_0}). \quad (13)$$

В этом случае зависимость установления Δn при включении поля (рис. 1, кривая 1) полностью соответствует зависимости его спада (кривая 3). Если ориентация молекул в поле E происходит только за счет дипольного момента μ , то, согласно (11),

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_0} = 1 - \frac{3}{2} e^{-t/\tau} + \frac{1}{2} e^{-t/\tau_0}. \quad (14)$$

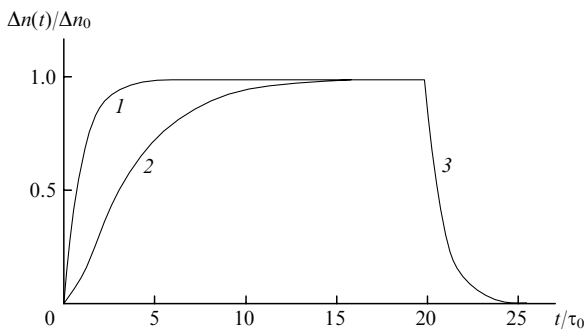


Рис. 1. Зависимость относительной величины ЭДЛ от относительного времени при мгновенном включении (1, 2) и мгновенном выключении (3) электрического поля. 1, 3 — бездипольные ($\alpha = 0$) и электрически анизотропные частицы; 2, 3 — дипольные и электрически изотропные частицы ($\beta = 0$)

В этом случае Δn возрастает медленнее, чем при индукционной ориентации, и зависимость $\Delta n(t)$ (рис. 1, кривая 2) тангенциальна к оси t при $t = 0$.

В общем случае Δn возрастает тем медленнее, чем большую роль в ЭДЛ играет постоянный диполь частицы.

В синусоидальном электрическом поле напряженностью $E = E_0 \cos \omega t$ функция распределения по ориентациям диэлектрически анизотропных и полярных частиц должна зависеть от времени. Соответственно этому наблюдаемое избыточное двойное лучепреломление Δn , вносимое растворенным веществом, также меняется со временем.

Для диэлектрически анизотропных частиц мгновенная величина избыточного ЭДЛ раствора $\Delta n(t)$ и соответствующая ей мгновенная постоянная Керра $K(t)$ определяются соотношением¹¹

$$K(t) = \frac{2\Delta n(t)}{cE^2} = K \left\{ 1 + \left[\frac{\cos(2\omega t - \varphi)}{(1 + \omega^2 \tau_0^2)^{1/2}} \right] \right\}, \quad (15)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = 2\omega \tau_0,$$

где ω и E_0 — соответственно циклическая частота и амплитудное значение напряженности поля.

Из этого соотношения следует, что в синусоидальном поле $\Delta n(t)$ и $K(t)$ колеблются с удвоенной частотой, симметрично относительно среднего значения K , и имеют знак, в любой момент времени совпадающий со знаком K . Амплитуда этих колебаний с увеличением частоты ω убывает до нуля. При использовании методики, регистрирующей среднее по времени значение Δn , измеряемое ЭДЛ не зависит от частоты поля и остается равным его равновесному значению в постоянном поле напряженностью $E = E_0/\sqrt{2}$.

Если под действием синусоидального электрического поля находятся частицы, имеющие постоянные диполи, то выражение для мгновенной постоянной Керра имеет вид

$$\begin{aligned} K(t) = \frac{2\Delta n(t)}{cE^2} = \\ = K \left[\frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\cos(2\omega t - \varphi)}{(1 + 4\omega^2 \tau_0^2)^{1/2} (1 - \omega^2 \tau^2)^{1/2}} \right], \end{aligned} \quad (16)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{5\omega \tau}{3 - 2\omega^2 \tau^2}.$$

Первое слагаемое в выражении (16) не зависит от времени. Оно представляет собой усредненное по времени значение постоянной Керра при фиксированной частоте поля ν

$$K_\nu = \frac{K}{(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (17)$$

Эта средняя величина K_ν убывает с ростом частоты поля и исчезает при высоких частотах вследствие релаксации вращательного движения дипольных частиц. Согласно (17), τ может быть определено по дисперсионной кривой из условия

$$\tau = \frac{1}{\omega_m}, \quad (18)$$

где ω_m — циклическая частота, при которой $\Delta n_\nu = (\Delta n_0 + \Delta n_\infty)/2$ (Δn_0 и Δn_∞ — значения Δn при $\omega = 0$ и $\omega = \infty$ соответственно).

Если частица (или жесткая молекула) обладает как постоянным диполем, так и диэлектрической анизотропией, то мгновенное значение $K(t)$ будет определяться суммой выражений (15) и (16) с соответствующими весовыми коэффициентами. Когда в эксперименте регистрируется усредненное по времени значение ЭДЛ в зависимости от частоты

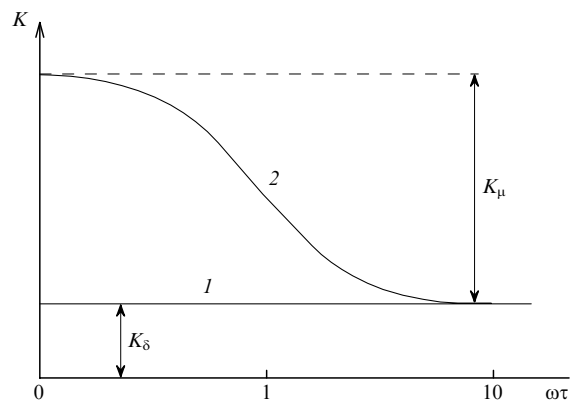


Рис. 2. Частотная зависимость средней постоянной Керра раствора диэлектрически анизотропных дипольных частиц. 1 — K_δ — анизотропная часть постоянной Керра, 2 — суммарный эффект $K = K_\delta + K_\mu$ при совпадающих знаках K_δ и K_μ (K_μ — дипольная часть постоянной Керра)

внешнего поля, характер зависимости K имеет вид, представленный на рис. 2.

Следует, однако, иметь в виду, что соотношения (9)–(18) справедливы лишь для монодисперсных частиц или жестких молекул. Экспериментально исследуемые объекты, как правило, обладают полидисперсностью по временам релаксации. В этом случае суммарное значение $\Delta n(t)$ является суперпозицией величин $\Delta n_i(t)$ (где i — номер группы молекул, имеющих одинаковые времена релаксации с учетом их массовой доли в образце). Можно преобразовать выражения (9) и (14) для жестких полярных молекул к виду

$$\frac{\Delta n(t)}{\Delta n_0} = \int_0^\infty \varphi(\tau) f(t, \tau) d\tau, \quad (19)$$

где $f(t, \tau) = e^{-3t/\tau}$ для спада и $f(t, \tau) = 1 - (3/2)e^{-t/\tau} + (1/2)e^{-3t/\tau}$ для нарастания $\Delta n(t)$, а функция $\varphi(\tau)$ учитывает вклад в ЭДЛ молекул, имеющих времена релаксации в интервале от τ до $\tau + d\tau$. Площади, ограниченные кривыми нарастания и спада, равны

$$Q_n = \int_0^\infty \left(1 - \frac{\Delta n(t)}{\Delta n_0}\right) dt$$

и

$$Q_c = \int_0^\infty \frac{\Delta n(t)}{\Delta n_0} dt.$$

Исходя из уравнений (13) и (14) для монодисперсных жестких частиц или молекул, для кривой спада имеем

$$Q_c = \frac{\tau}{3} = \tau_0,$$

а для кривой нарастания

$$Q_n = \frac{4\tau}{3} = 4Q_c.$$

В этом случае Q_c — время «свободной релаксации».

При наличии полидисперсности по молекулярным массам M или по временам релаксации τ площади Q_n и Q_c изменяются (в этом случае $Q_c = \langle \tau_0 \rangle$ — среднее время свободной релаксации), однако, согласно (19), их отношение остается неизменным: $Q_n/Q_c = 4$ независимо от вида функции $\varphi(\tau)$.

Часто экспериментальные кривые дисперсии оказываются шире, чем предсказывает соотношение (17), что свидетельствует о полидисперсности исследуемого ансамбля

молекул по временам релаксации. Для описания таких дисперсионных кривых вместо выражения (17) можно использовать уравнение

$$\frac{\Delta n_\omega}{\Delta n_0} = \int_0^\infty \varphi(\tau) (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1} d\tau. \quad (20)$$

3. Связь времен релаксации с гидродинамическими и структурными свойствами молекул

Изучение динамики эффекта Керра позволяет получать информацию о вращательной подвижности частиц или жестких молекул, а, следовательно, об их размерах и форме, что дает возможность делать выводы о природе наблюдаемого ЭДЛ. Это в полной мере сохраняется и при исследовании неустановившегося ЭДЛ в разбавленных растворах полимеров. Однако в этом случае возможности метода существенно расширяются: он позволяет судить также о величинах структурной (равновесной) и кинетической жесткости макромолекул. Под кинетически жесткой полимерной молекулой будем понимать такую, время ориентации (τ_{or}) которой под действием внешних полей меньше, чем время, необходимое для ее деформации (τ_{def}) в тех же полях. Такое определение указывает на то, что одна и та же макромолекула может вести себя и как кинетически жесткая, и как кинетически гибкая, в зависимости от природы воздействующих на нее сил. Для количественного выражения величины равновесной жесткости ($\langle h^2 \rangle$) может быть использована длина сегмента Куна (A).^{12,13} Если начало и конец реальной полимерной молекулы совместить с началом и концом модельной свободно сочлененной цепи Куна, имеющей ту же контурную длину L , то величина равновесной жесткости может быть определена из уравнения^{12–14}

$$\langle h^2 \rangle = LA; \quad L = NA, \quad (21)$$

где h — вектор, соединяющий концы цепи, N — число сегментов Куна в цепи. Угловые скобки в соотношении (21) обозначают усреднение по всем конформациям макромолекул.

В соответствии с величиной A все полимеры принято разделять на два класса: жесткоцепные (большие значения A) и гибкоцепные (малые значения A). Экспериментальные данные¹³ показывают, что макромолекулы, обладающие большой равновесной жесткостью, проявляют также кинетическую жесткость и ориентируются во внешних полях по механизму крупномасштабного вращения как целое. Напротив, молекулы гибкоцепных полимеров обладают малой кинетической жесткостью,¹³ а потому их ориентация в электрических полях происходит по деформационному механизму.

Фундаментальное значение для определения характера движения молекул в электрическом поле имеет изучение зависимости времени релаксации ЭДЛ от молекулярной массы полимера. Такая зависимость может быть приближенно выражена эмпирическим соотношением, справедливым для достаточно узкого интервала молекулярных масс

$$D = K_D M^{-b}, \quad (22)$$

где D — коэффициент вращательной диффузии, K_D — постоянная величина [$D_r = 1/2\tau$]; b — лежит в пределах от 3 (для бесконечно тонкой кинетически жесткой палочки) до 1.5 (для кинетически жесткого непротекаемого гауссова клубка).

Более общим является соотношение, связывающее время релаксации τ кинетически жесткой молекулы с ее молекулярной массой и характеристической вязкостью $[\eta]$ в растворе¹³

$$\tau = \frac{M[\eta]\eta_0}{2FRT}, \quad (23)$$

где η_0 — вязкость растворителя, $R = kN_A$. Коэффициент F зависит от гидродинамических свойств частицы, моделирую-

щей молекулу, он имеет следующие предельные значения: $2/15$ — для тонкой палочки и $5/12$ — для сферической глобулы.

Для количественного описания равновесных конформационных свойств полимерных молекул может быть применена теория вращательного трения кинетически жестких червеобразных цепей.

В первом варианте, разработанном Хирстом для модели червеобразного ожерелья,¹⁵ теоретические выражения были представлены в виде

$$\tau = \tau_B f(x), \quad (24)$$

$$\tau_B = \frac{(6kT)^{-1} \pi \eta_0 L^3}{\ln(L/d) - 0.877 + 7[(1/\ln(2L/d)) - 0.28]^2}.$$

Здесь τ_B — время вращательной релаксации палочкообразной молекулы,¹⁶ длина L и диаметр d которой равны соответственно контурной длине и гидродинамическому диаметру молекулы; $f(x)$ — функция, учитывающая равновесную гибкость цепи, $x = 2L/A$.

В теории Хирста¹⁵ функция $f(x)$ является линейной (относительно x) поправкой к величине τ_B палочкообразной молекулы и применима лишь для $x \ll 1$, что значительно ограничивает возможности ее использования при сравнении с экспериментальными данными.

В дальнейшем теория Хирста получила развитие в работе Хагермана и Зимма,¹⁷ в которой с использованием метода Монте-Карло, была найдена функция $f(x)$ в виде ряда по степеням x , что расширило область ее применения до $0.1 \leq x \leq 5$

$$f(x) = (1.0120 - 0.24813x + 0.033703x^2 - 0.0019177x^3) \times \\ \times (1 - 0.06469x + 0.01153x^2 - 0.0009893x^3). \quad (25)$$

Варьируя параметры d и A , можно построить теоретическую кривую, наилучшим образом описывающую экспериментальные данные $[\tau = \tau(M)]$, и определить значения равновесной жесткости и гидродинамического диаметра молекулы. В работах^{18,19} такая задача была выполнена для ряда образцов ДНК и дала результаты, хорошо согласующиеся с данными, получаемыми методами поступательной диффузии.

4. Эффект Керра в растворах червеобразных цепей

Как уже отмечалось выше, макромолекулы жесткоцепных полимеров в электрическом поле ведут себя как кинетически жесткие цепи. Кроме того, для растворов этого класса полимеров в гауссовой области было обнаружено совпадение знаков ЭДЛ и двойного лучепреломления в потоке (ДЛП). Это указывает на идентичность характера ориентации их молекул в электрических и сдвиговых механических полях, происходящей по механизму крупномасштабного вращения. Поэтому использование данных, получаемых методом ДЛП, при интерпретации результатов ЭДЛ представляется вполне оправданным. При описании равновесных электрооптических свойств растворов жесткоцепных полимеров можно исходить из теории эффекта Керра для жестких дипольных частиц с осевой симметрией оптической и диэлектрической поляризуемостей, принимая в качестве оси симметрии вектор h , соединяющий концы цепи. Последнее предположение согласуется с основными конформационными характеристиками полимерных цепей, рассмотренными в основополагающих работах Куна с сотр.^{20–22}

Таким образом, исходным выражением для константы Керра жесткоцепного полимера может служить соотношение (8). Однако, чтобы установить количественную зависимость K от конформации и структуры макромолекулы, необходимо конкретизировать молекулярную модель для описания ее

электрооптических свойств. Накопленный экспериментальный и теоретический материал¹³ показывает, что наиболее универсальной моделью, описывающей конформационные, гидродинамические и динамооптические свойства жесткоцепных полимерных молекул, является модель червеобразной цепи, которую разумно использовать и для описания электрооптических свойств указанных молекул.

Теория равновесного эффекта Керра в разбавленных растворах червеобразных цепей была разработана в исследованиях^{23,24}. Так как в ансамбле свернутых червеобразных молекул полимера дипольный, оптический и диэлектрический члены, входящие в (8), являются статистическими величинами, усредненными по всем конформациям макромолекул, подобное усреднение необходимо провести и для выражения (8). Тогда разность двух главных оптических поляризуемостей червеобразной молекулы в направлениях вдоль оси h и перпендикулярном к нему определяется соотношением²⁵

$$\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle = \frac{3}{5} \frac{\Delta a S x f_1(x)}{f_2(x)}, \quad (26)$$

где Δa — оптическая анизотропия мономерного звена цепи, S — число мономерных звеньев в сегменте Куна. Здесь и далее угловые скобки обозначают величины, усредненные по конформациям. Функции $f_1(x)$ и $f_2(x)$ имеют вид

$$f_1(x) = x - 1 + e^{-x}; \quad f_2(x) = x^2 - 0.8f_1(x). \quad (27)$$

Разность двух главных диэлектрических поляризуемостей $\langle \delta_1 - \delta_2 \rangle$ червеобразной цепи также определяется формулой (26) после замены в ней Δa на Δb (Δb — диэлектрическая анизотропия мономерного звена).

Для описания дипольных свойств свободносочлененной цепи Кун кроме геометрического сегмента A ввел понятие электрического (дипольного) сегмента — жесткой линейной последовательности однородно направленных дипольных моментов μ_0 мономерных звеньев цепи,²⁶ причем «дипольная» и «геометрическая» жесткости предполагаются равными. Однако было учтено различие векторного сложения сегментных диполей μ_s для случаев когда дипольный момент μ_s параллелен оси геометрического сегмента ($\mu_{s\parallel}$) и когда он перпендикулярен к ней ($\mu_{s\perp}$). В первом случае дипольный момент молекулы параллелен вектору h , а его средний квадрат определяется соотношением

$$\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle = N \mu_{s\parallel}^2. \quad (28)$$

Выражение (28) отражает процесс «накопления» продольных составляющих диполей мономерных звеньев, приводящий к росту макромолекулярного диполя с увеличением длины полимерной цепи. Во втором случае суммарный диполь молекулы уже не параллелен h , а имеет продольную (параллельную h) и перпендикулярную компоненты, средний квадрат которых выражается формулами

$$\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle = N \mu_{s\perp}^2 \left(\frac{h}{L} \right) \alpha^* \left(\frac{h}{L} \right);$$

$$\langle \mu_{\perp}^2 \rangle = N \mu_{s\perp}^2 \left[1 - \left(\frac{h}{L} \right) / \alpha^* \left(\frac{h}{L} \right) \right], \quad (29)$$

где $\alpha^*(h/L)$ — обратная функция Ланжевена от параметра свернутости (h/L) цепи.²²

В работах^{23,24} такие представления были распространены на область червеобразных цепей, при этом был рассмотрен общий случай, когда дипольный момент μ_0 мономерного звена составляет угол ϑ с направлением касательной к контуру цепи. Кроме того, в статье²⁴ указано на одно существенное обстоятельство, а именно на возможное отличие величин дипольной и геометрической жесткостей цепи, не учтенное в теории Куна. Равенство геометрической

и продольно-дипольной жесткостью (характеризуемой числом $S_{\parallel} = S$ продольных составляющих $\mu_{0\parallel}$ мономерных диполей в электрическом сегменте) не вызывает сомнений. Однако эта гипотеза может оказаться несостоятельной для многих встречающихся на практике жесткоцепных молекул, например пара-ароматических полиамидов и полиэфиров. Высокая геометрическая жесткость цепей этих полимеров определяется их конформацией «коленчатого вала» («кривошипа»),²⁷ особенностью которой является значительная свобода внутримолекулярных вращений вокруг пара-ароматических осей. Возможные различия величин продольной и поперечной дипольных жесткостей можно учесть, введя параметр $\alpha \geq 1$

$$S_{\parallel} = \alpha S_{\perp} = S; \quad \mu_{s\parallel} = S_{\parallel} \mu_{0\parallel} = S_{\parallel} \mu_0 \cos \vartheta; \quad (30)$$

$$\mu_{s\perp} = S_{\perp} \mu_{0\perp} = S_{\perp} \mu_0 \sin \vartheta.$$

Далее, учитывая, что

$$\left\langle \mu^2 \frac{3\cos^2\vartheta - 1}{2} \right\rangle = \left\langle \mu_{\parallel}^2 - \frac{\mu_{\perp}^2}{2} \right\rangle, \quad (31)$$

приняв во внимание выражения (30) и подставив в (29) $\langle h^2 \rangle / L$ для червеобразной цепи, получим

$$\begin{aligned} \left\langle \mu^2 \frac{3\cos^2\vartheta - 1}{2} \right\rangle &= \\ &= \frac{MS\mu_0^2}{M_0} \frac{f_1(x)}{x} \left[\cos^2\vartheta - \frac{3f_1^2(\alpha x)\sin^2\vartheta}{5\alpha f_2(\alpha x)f_1(x)} \right], \end{aligned} \quad (32)$$

где M_0 — молекулярная масса мономерного звена полимера.

Подставив (26) и (32) в (8), получим выражение для константы Керра червеобразной цепи

$$\begin{aligned} \frac{K}{K_{\infty}} &= \frac{3\langle h^4 \rangle f_1^2(x)}{5\langle h^2 \rangle^2 f_2(x)} \times \\ &\times \left[1 - \frac{3f_1^2(\alpha x)}{5\alpha^2 f_1(x)f_2(\alpha x)} \operatorname{tg}^2\vartheta + \frac{6kTx\Delta b}{5\mu_{0\parallel}^2 S f_2(x)\cos^2\vartheta} \right]. \end{aligned} \quad (33)$$

Здесь K_{∞} — предельное значение постоянной Керра в области $x \rightarrow \infty$

$$K_{\infty} = \left(\frac{B\Delta a}{M_0 kT} \right) \mu_0^2 S^2 \cos^2\vartheta. \quad (34)$$

Коэффициент B (при использовании множителя внутреннего поля по Лоренцу) равен

$$B = \left(\frac{2\pi N_A}{1215kTn} \right) (n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2. \quad (35)$$

Выражение (33) содержит член

$$\frac{\langle h^4 \rangle}{\langle h^2 \rangle^2} = \frac{11}{3} x^2 - (2x + 8) f_1(x) + \frac{2}{27} \frac{f_1(3x)}{f_1^2(x)}, \quad (36)$$

введенный для учета полидисперсности по конформациям в ансамбле червеобразных цепей и меняющийся от 1 до $5/3$ с изменением x от 0 до ∞ .

Из уравнения (34) следует, что знак K_{∞} совпадает со знаком Δa , а потому в растворе кинетически жестких червеобразных цепей в гауссовой области знаки ЭДЛ и ДЛП должны совпадать. Следует подчеркнуть, что для количественной характеристики дипольной структуры макромолекул необходимо знание величины Δa . Для поли-

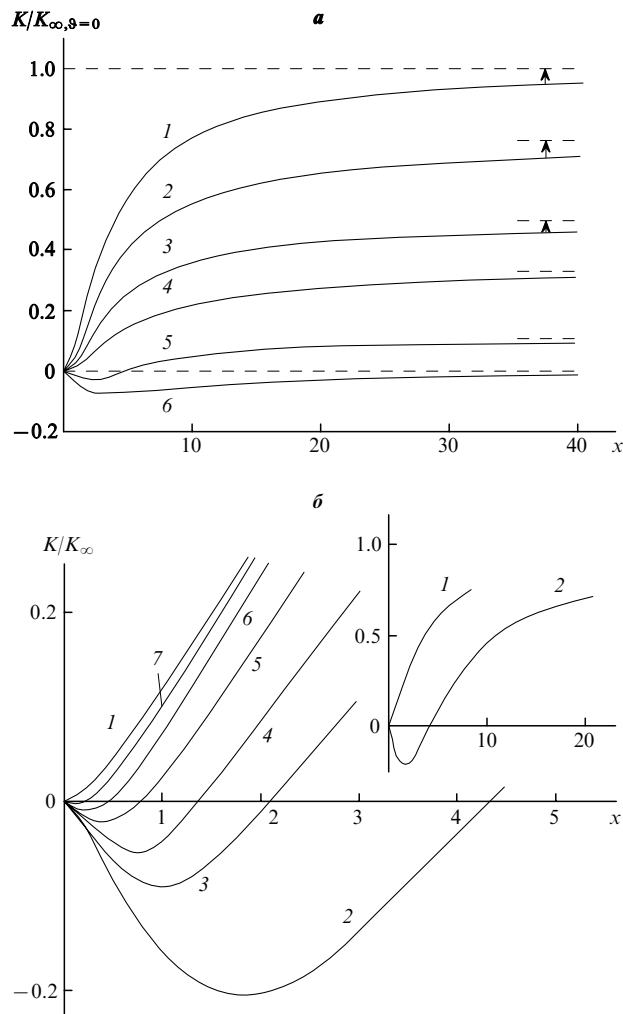


Рис. 3. Зависимости относительной постоянной Керра от x для кинетически жесткой червеобразной цепи при $\alpha = 1$ (а) и различных величинах α (б).

ϑ — угол, образуемый диполем мономерного звена с направлением цепи, град: а: $\vartheta = 0$ (1), 30 (2), 45 (3), 54.43 (4), 70 (5), 90 (6); б: $\vartheta = 0$ (1), 70 (2–7); $\alpha = 0$ (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0 (4), 3.0 (5), 5.0 (6), 10.0 (7)

меров Δa может быть найдена методом ДЛП — исходя из экспериментально определяемого значения оптического коэффициента сдвига в гауссовой области

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right)_{\infty} = \frac{4\pi(n^2 + 2)^2}{45kTn} \Delta a S$$

($\Delta \tau$ — напряжение сдвига в потоке).

На рис. 3,а представлены зависимости относительной постоянной Керра $K/K_{\infty, \vartheta=0}$ от x при $\alpha = 1$ для кинетически жестких червеобразных цепей. Кривые на рис. 3,а отличаются не только предельными значениями (пропорциональными $\cos^2\vartheta$), но и формой. Если диполь перпендикулярен направлению цепи ($\vartheta = 90^\circ$), то эффект Керра противоположен по знаку Δa при всех значениях x , а при возрастании x убывает по абсолютной величине до нуля. Это объясняется тем, что корреляция по направлению между дипольным моментом цепной молекулы (полученным за счет суммирования всех перпендикулярных составляющих дипольных моментов мономерных звеньев) и направлением h , уменьшается с ростом x , а в гауссовой области исчезает.

Существенно иная картина наблюдается при суммировании продольных составляющих дипольных моментов моно-

дами и приклеенными или поджатыми боковыми кварцевыми стеклами. Длина электродов варьируется от 1 до 10 см, а зазор — от 0.33 до 1.2 мм в зависимости от используемого растворителя.

Применяемая компенсационная методика измерения ЭДЛ с модуляцией эллиптичности поляризации света позволяет получать значения констант Керра, времен нарастания и спада ЭДЛ, а также времен дисперсионной релаксации τ с относительными погрешностями 10, 30 и 20% соответственно.

III. Неравновесное электрическое двойное лучепреломление в растворах жесткоцепных полимеров. Экспериментальные данные

1. Изучение динамики макромолекул в прямоугольно-импульсных электрических полях

Большинство работ, посвященных изучению вращательной подвижности полимерных молекул с использованием неравновесного ЭДЛ, к настоящему времени выполнены с применением прямоугольно-импульсных полей.^{18, 19, 33–40} Обычно изучается свободная релаксация ЭДЛ вслед за выключением поля. Исследование динамики макромолекул методом свободной релаксации позволяет получить информацию о вращательной подвижности и конформационных характеристиках полимерных цепей, причем природа их

ориентации и наблюдаемого ЭДЛ в данном случае, как указывалось, не играет роли. Более информативным является совместное изучение процессов нарастания и спада ЭДЛ.

На рис. 5 представлены картины нарастания и спада ЭДЛ вслед за мгновенным включением и выключением электрического поля для полибутилизотиоцианата и полиамидгидразида. Из рисунка видно, что процесс нарастания ЭДЛ происходит существенно медленнее, чем его спад. Это характерно для большинства жесткоцепных полимеров, в которых ЭДЛ определяется наличием большого постоянного дипольного момента макромолекул.

Некоторое отклонение экспериментальных точек на рис. 5 от теоретических кривых для монодисперсного ансамбля жестких дипольных молекул указывает на полидисперсность изучаемого объекта по временам релаксации, которая в данном случае невелика. По полученным зависимостям $\Delta n(t)/\Delta n_0$ могут быть определены времена нарастания и спада ЭДЛ, значения которых, экстраполированные на область бесконечного разбавления, представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 величины $\langle \tau_0 \rangle$ обнаруживают резкую зависимость от молекулярной массы M , что типично для жесткоцепных полимеров. Отношение $Q_n/\langle \tau_0 \rangle$ для большинства фракций полибутилизотиоцианата и полиамидгидразида близко к 4, что предсказывается теорией для кинетически жестких дипольных молекул или частиц. Однако для наиболее высокомолекулярных фракций этих полимеров $Q_n/\langle \tau_0 \rangle < 4$. Этот факт можно интерпретировать двояко. С одной стороны, в соответствии с выражениями (11) и (12), при наличии у макромолекул заметного наведенного дипольного момента отношение $Q_n/\langle \tau_0 \rangle$ должно быть меньше 4. К тому же результату может приводить и проявление кинетической гибкости макромолекул при больших M . Однозначный выбор между этими двумя возможностями можно сделать, используя лишь знакопеременные электрические поля, позволяющие непосредственно ответить на вопрос, имеет ли молекула существенный наведенный диполь. В работах^{41, 42} такие исследования были проведены с использованием синусоидально-импульсных электрических полей, что позволило сделать выбор в пользу второго механизма, ответственного за уменьшение отношения $Q_n/\langle \tau_0 \rangle$.

2. Изучение динамики жесткоцепных полимерных молекул в синусоидальных и синусоидально-импульсных электрических полях

Как отмечалось выше, делать однозначные заключения о природе наблюдаемого ЭДЛ можно, используя знакопеременные электрические поля. Наиболее удобными из них являются синусоидальные. Необходимо указать и еще на одно преимущество синусоидального поля по сравнению с прямоугольно-импульсным. При изучении динамики макромолекул с низкой молекулярной массой в растворах времена релаксации становятся столь малыми, что не могут быть надежно измерены методом свободной релаксации. Этого недостатка практически лишен метод определения τ в синусоидальных полях, который применим при любых частотах радиодиапазона, а значит, позволяет определять τ в существенно более широком интервале его значений.

Исследование динамики макромолекул в полярных проводящих растворителях возможно лишь в синусоидально-импульсных электрических полях.

В качестве примера на рис. 6 представлены зависимости Δn от квадрата эффективной напряженности синусоидально-импульсного поля для образца полиамидбензимидазола в диметилацетамиде. Такие зависимости позволяют определить постоянную K_v полимера [соотношения (16), (17)] при фиксированной частоте ν синусоидально-импульсного поля.

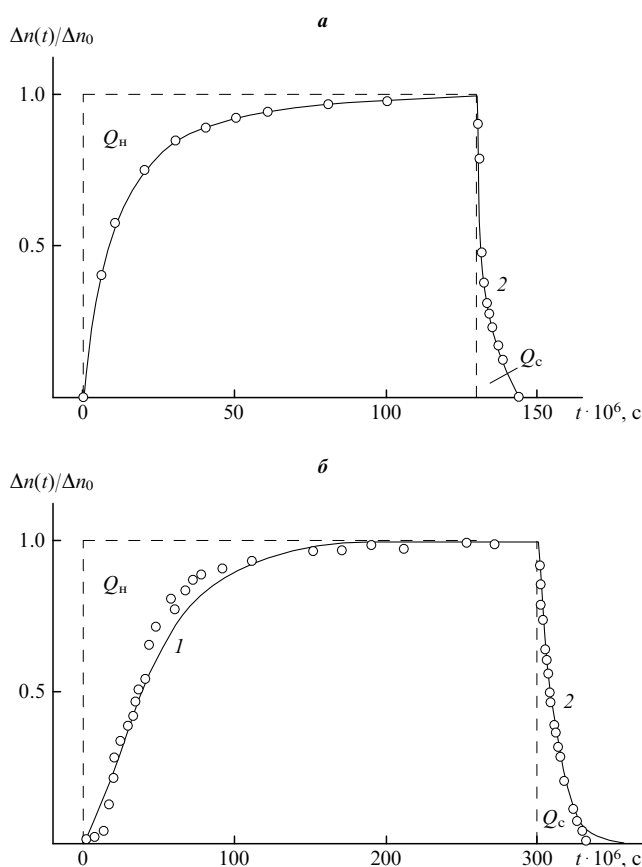


Рис. 5. Временная зависимость относительного ЭДЛ с момента включения (1) и выключения (2) прямоугольного электрического импульса для раствора фракции полибутилизотиоцианата ($M = 58 \cdot 10^3$) в тетрагидрометане⁴¹ (а) и образца полиамидгидразида ($M = 26.6 \cdot 10^3$) в диметилсульфоксиде⁴² (б). Концентрация раствора, г/см³: а — $1 \cdot 10^{-4}$; б — $0.11 \cdot 10^{-2}$

Таблица 1. Динамические характеристики жесткоцепных полимеров в разбавленных растворах, полученные методом неравновесного ЭДЛ

Фракция, образец полимера	Растворитель	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$M \cdot 10^{-3}$	$\langle \tau_0 \rangle \cdot 10^6$, с	$Q_H \cdot 10^6$, с	$\tau \cdot 10^6$, с	F	Ссылки
Фракции								
нитрата целлюлозы	Циклогексанон	2.6–16.5	130–822	13.5–270	–	–	0.38–0.76	38
пиантилцеллюлозы	»	2.3–7.4	104–317	11–23	–	22–63	0.2–1.5	39
дифенилзамещенного полифенилентерфталата	Дихлоруксусная кислота	1.7–6.45	14–86	3–68	–	–	0.3–0.4	40
полибутилизоцианата	Тетрахлорметан	0.35–65	8.4–700	2–320	8–640	0.7–650	0.08–1.5	41
полнамидбензимидазола	Диметилацетамид	0.46–5.25	4–45	1–5	–	0.38–11	0.1–0.44	42
полиамидгидрида	Диметилсульфоксид	0.85–5.7	8.6–46	0.7–7	4–20	2.4–17	0.14–0.7	42
ацетобензоата целлюлозы	Диоксан	0.16–1.75	13–198	–	–	1–22	0.03–0.37	43
ацетонинамата целлюлозы	»	0.1–6.5	7.7–878	–	–	0.63–200	0.04–0.91	44
карбанилата целлюлозы	»	0.09–0.78	14–107	–	–	0.3–4.5	0.18–0.43	45
карбанилата целлюлозы	»	0.1–2.1	10–195	–	–	0.22–19.6	0.12–0.53	См. ^а
Образцы карбанилата целлюлозы	»	1.6–11.5	340–4070	–	–	23–265	0.6–4.5	46
Образец карбанилата целлюлозы	Диоксан	4.0	–	–	–	60	0.67	47
	Этилацетат	3.1	400	–	–	15	0.73	47
	Циклогексанон	2.7	–	–	–	40	1.17	47
	Диметилацетамид	2.6	–	–	–	18	1.06	47
Фракции								
нитрата целлюлозы	Диоксан	0.97–2.0	34–77	–	–	0.9–6.6	0.6–1.0	48
полихлорсекизоцианата	Тетрахлорметан	0.4–3.8	8.8–159	–	–	0.8–227	0.23–0.54	49
Образец полибутилизоцианата	Смесь тетрачлорметан – пентафторфенол (объемная доля 0–10%)	24–3.6	230	–	–	260–20	0.39–0.83	50
Образцы ацетодифенилацетата целлюлозы	Диоксан	1.7–3.2	–	–	–	16–98	–	51
Образец								
этилцеллюлозы	»	2.5	80	–	–	14	0.29	52
бензилцеллюлозы	»	0.6	30	–	–	1	0.38	52
дифенилфосфонкарбама- та целлюлозы	»	4.9	1000	–	–	118	0.83	52
бутирата целлюлозы	»	6.5	780	–	–	236	0.43	52

^а Данные получены авторами.

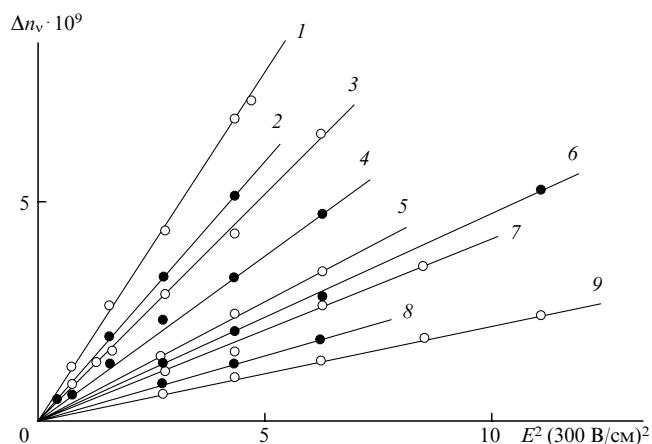


Рис. 6. Зависимость ЭДЛ от эффективной напряженности синусоидально-импульсного поля для раствора образца полиамидбензимидазола ($M = 43 \cdot 10^3$) в диметилацетамиде ($c = 0.23 \cdot 10^{-2}$ г/см³) при различных частотах.⁴² ν , кГц: 1 — 0.5, 1, 3; 2 — 7; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 50; 6 — 70; 7 — 100; 8 — 200; 9 — растворитель при тех же частотах

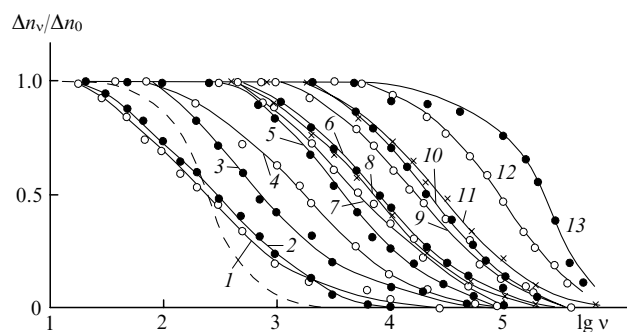


Рис. 7. Дисперсионные зависимости ЭДЛ для фракций полибутил-изоцианата в тетрагидрометане.

Пунктир — кривая дисперсии Дебая с временем релаксации τ для фракции 1.⁴¹ $M \cdot 10^{-3}$: 1 — 770; 2 — 700; 3 — 200; 4 — 103; 5 — 86; 6 — 58.9; 7 — 57.8; 8 — 48.4; 9 — 29.6; 10 — 28.6; 11 — 21.2; 12 — 10.9; 13 — 8.4; концентрация растворов $1 \cdot 10^{-4}$ г/см³

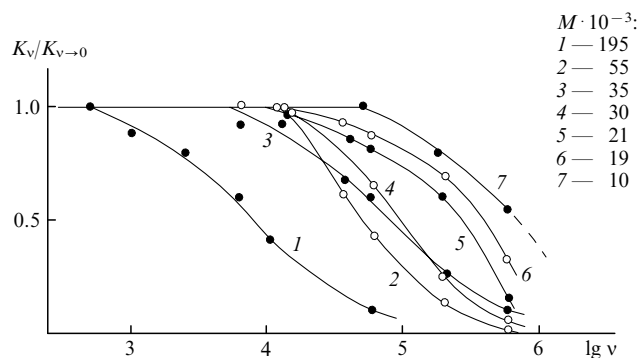
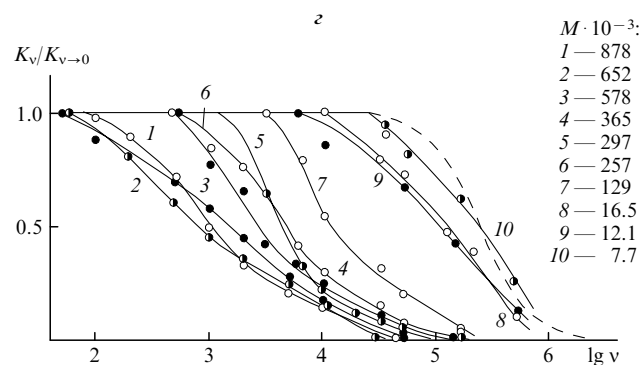
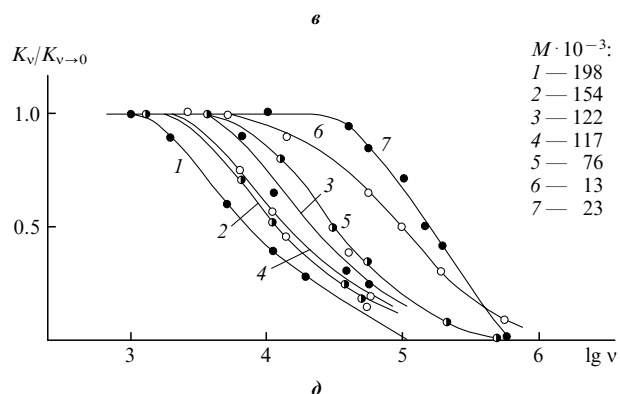
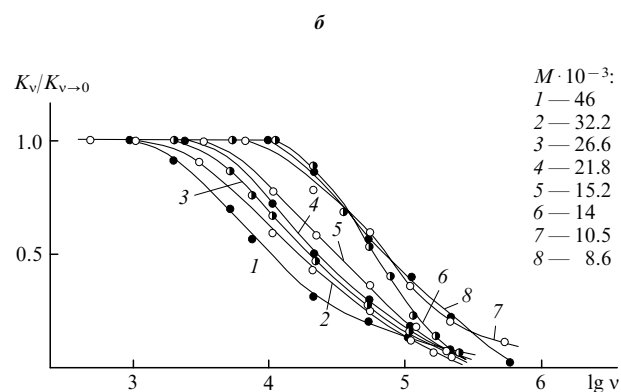
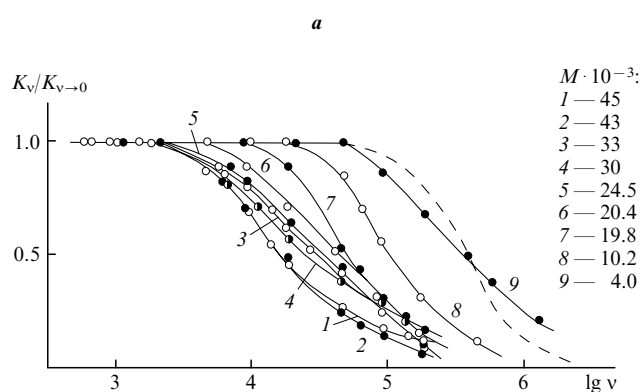


Рис. 8. Зависимости относительной постоянной Керра от частоты синусоидально-импульсного поля для некоторых жесткоцепных полимеров.

a — раствор образца полиамидбензимидазола в диметилацетамиде ($c[\eta] \leq 5$); b — раствор образца полиамидгидразида в диметилсульфоксиде ($c[\eta] \leq 0.5$); c — раствор образца ацетобензоата целлюлозы в диоксане ($c[\eta] \leq 0.5$); d — раствор фракции карбанилата целлюлозы в диоксане ($c = 10^{-2}$ г/см³). Концентрация растворов, 10^{-2} г/см³: a : 1 — 0.85, 2 — 7.7, 3 — 2.1, 4 — 2.4, 6 — 6, 7 — 2.7; d : 1 — 0.1, 2 — 0.3, 3 — 0.4, 4 — 0.33, 5 — 0.44, 6 — 0.9, 7 — 1; пунктир на рис. 8, a и 8, z — дисперсионные зависимости Дебая с временем релаксации для образцов 9 и 10 соответственно

На рис. 7, 8 приведены дисперсионные зависимости $\Delta n_v/\Delta n_0$ и $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ (где $K_{v \rightarrow 0}$ — равновесное значение константы Керра) от $\lg v$ для некоторых жесткоцепных полимеров. Аналогичные данные для других образцов можно найти в работах^{13, 53}. Из приведенных на рис. 7, 8 кривых видно, что, во-первых, все они спадают практически до нуля с увеличением частоты синусоидального поля, и, во-вторых, резко смещаются в низкочастотную область при возрастании молекулярной массы M полимеров. Эти факты свидетельствуют, что основным механизмом, ответственным за наблюдаемое ЭДЛ в растворах жесткоцепных полимеров, как в полярных, так и в неполярных растворителях, является крупномасштабное вращение их дипольных молекул под действием приложенного электрического поля. Кроме того, в области частот, соответствующей дисперсии ЭДЛ, для полихлоргексисилоцианата⁵⁵ и карбанилата⁵⁶ целлюлозы наблюдались также дисперсии диэлектрического инкремента $\Delta \epsilon$ растворов, причем кривые диэлектрической дисперсии практически совпадали с дисперсионными кривыми эффекта Керра. Это указывает на идентичность механизмов молекулярного движения и соответствует дисперсионному уравнению (17) для кинетически жестких молекул.

3. Кинетическая и равновесная жесткость полимерных молекул

Используя дисперсионные кривые, можно по соотношению (18) рассчитать величину «среднего» времени дисперсионной релаксации τ . Характерные концентрационные зависимости τ представлены на рис. 9. Аналогичные данные для некоторых жесткоцепных полимеров можно найти в работе³⁷. В табл. 1 приведены значения τ для ряда жесткоцепных полимеров, экстраполированные на область бесконечного разбавления.

Из данных табл. 1 видно, что времена релаксации τ резко возрастают с увеличением M полимеров. Используя соотношение (23) и значения характеристических вязкостей $[\eta]$, можно рассчитать модельный коэффициент F .

Интерес представляет анализ молекулярно-массовой зависимости F для разных полимеров. В гомологическом ряду фракций одного и того же полимера обнаруживается тенденция к увеличению F с ростом M в соответствии с параллельным изменением формы молекулы от палочкообразной к клубкообразной. Кроме того, для наиболее высокомолекулярных фракций исследованных полимеров установлено, что величины F уже превышают предельное теоретическое значение для жестких частиц. Это обстоятельство фактически означает ослабление зависимости τ от M с увеличением M . Такое ослабление может быть объяснено общими условиями ориентации и деформации цепной молекулы при ее движении в электрическом поле.⁵⁷ Поскольку $\tau_{\text{ор}}$ возрастает с M пропорционально $M[\eta]$, а $\tau_{\text{деф}}$ фактически не зависит от M , можно ожидать, что при достаточно больших M будет выполняться неравенство $\tau_{\text{ор}} > \tau_{\text{деф}}$ и, следовательно,

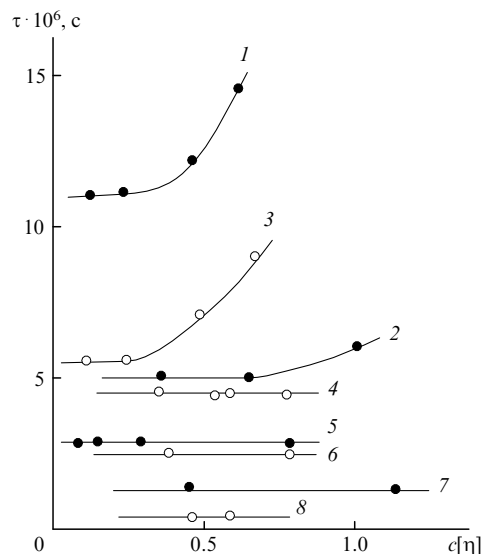


Рис. 9. Зависимость времени релаксации от объемной доли полимера для растворов полиамидбензимидазола в диметилацетамиде.⁵⁴ $M \cdot 10^{-3}$: 1 — 45; 2 — 33; 3 — 30; 4 — 24.5; 5 — 20.4; 6 — 19.8; 7 — 10.2; 8 — 4

анизотропия раствора в электрическом поле будет осуществляться по деформационному механизму. Переход от ориентационного процесса к деформационному с ростом M должен проявляться в увеличении F .

В этой связи интерес представляют результаты, полученные в работе¹⁹, в которой, исходя из данных по свободной релаксации ЭДЛ для монодисперсных образцов ДНК достаточно большой молекулярной массы, были получены спектры времен τ_0 . Наибольшее время релаксации в спектре соответствовало крупномасштабному движению молекул ДНК, в то время как меньшие времена определялись мелко-масштабным движением вследствие деформации макромолекул. Наибольшее время релаксации резко возрастало с увеличением степени полимеризации исследованных молекул, а наименьшее практически не зависело от M , причем его удельный вклад нарастал с увеличением M . Эти данные наглядно иллюстрируют повышение роли деформационного фактора в ЭДЛ полимерного раствора с ростом M .

В работе⁴⁶ для образцов карбанилата целлюлозы высокой молекулярной массы $M > 350 \cdot 10^3$ обнаружено резкое увеличение коэффициента F с ростом M . Это обстоятельство также трактовалось как проявление внутримолекулярного движения макромолекул карбанилата целлюлозы при больших M и было описано в терминах мод Зимма.^{58, 59}

В статьях^{47, 50} для карбанилата целлюлозы и полибутилизотиоцианата отмечено возрастание коэффициента F при изменении природы растворителя. Это трактовалось как

Таблица 2. Конформационные характеристики некоторых жесткоцепных полимеров в разбавленных растворах

Полимер	Растворитель	По данным неравновесного ЭДЛ			По гидродинамическим данным и светорассеянию		
		$d \cdot 10^8$, см	$A \cdot 10^8$, см	Ссылки	$d \cdot 10^8$, см	$A \cdot 10^8$, см	Ссылки
Полибутилизотиоцианат	Тетрахлорметан	30	800 ± 100	41	28	840	60
Полиамидбензимидазол	Диметилацетамид	—	250 ± 100	42	5	130–260	61
Полиамидгидразид	Диметилсульфоксид	—	250 ± 100	42	9	160–190	62, 63
Ацетобензоат целлюлозы	Диоксан	—	300 ± 100	43	17	210	64
Карбанилат целлюлозы	»	15	250 ± 50	См. ^a	11–16	240	65, 13

^a Данные получены авторами.

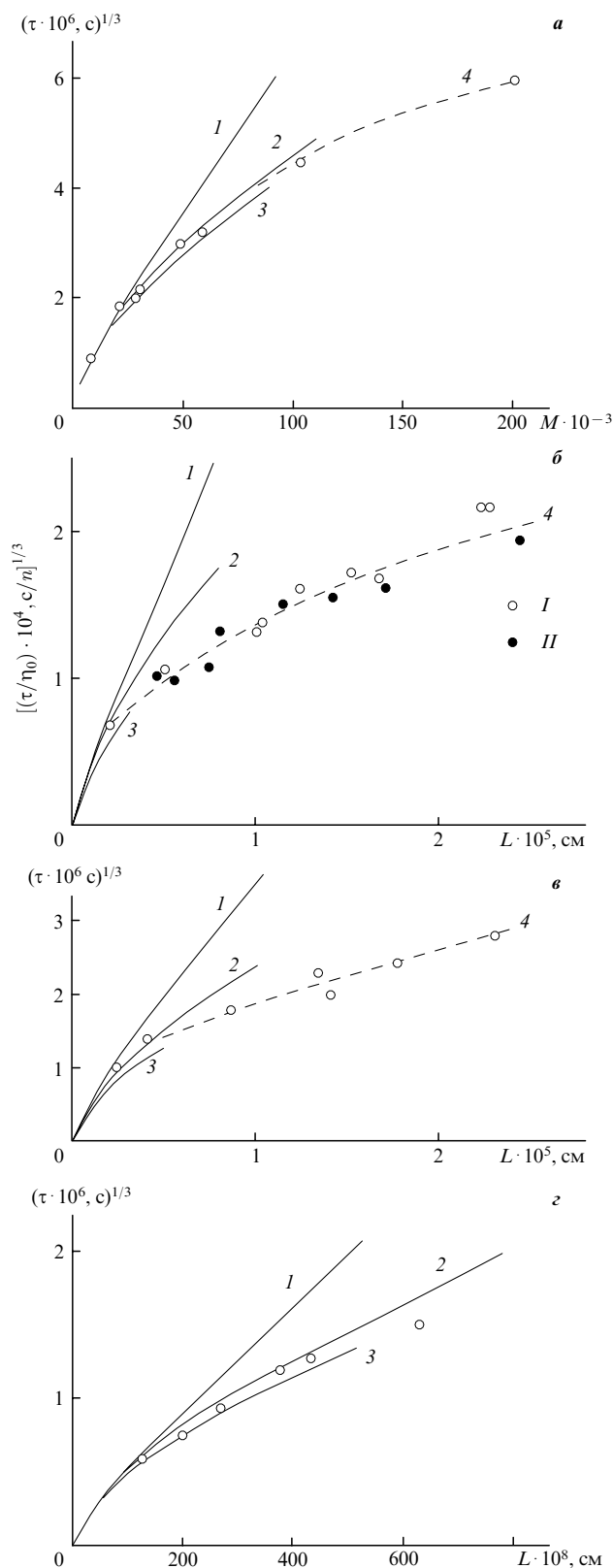


Рис. 10. Зависимости времени релаксации для некоторых жесткоцепных полимеров от молекулярной массы (а) или длины цепи полимера (б–г).

Полимеры: полибутилизотиоанат (а), полиамидбензимидазол (б, I), полиамидгидразид (б, II), ацетобензоат (в) и карбанилат (г) целлюлозы. Кривые рассчитаны: 1 — для цилиндра по уравнению (24), $d \cdot 10^8$, см: а — 30; б — 10; в — 17; г — 15; 2, 3 — для червеобразной цепи в области $x \leq 5$ по уравнениям (24) и (25) при $A \cdot 10^8$, см: а — 900 (2), 700 (3); б — 350 (2), 150 (3); в — 400 (2), 200 (3); г — 300 (2), 200 (3); 4 — экспериментальные данные

увеличение кинетической гибкости указанных полимеров в полярной среде за счет специфических взаимодействий макромолекул с дипольными⁴⁷ или ароматическими⁵⁰ молекулами растворителей.

Однако для большинства жесткоцепных полимеров при не слишком высоких молекулярных массах значения коэффициентов F лежат в пределах, предсказываемых теорией для кинетически жестких молекул. Это свидетельствует о том, что ЭДЛ в их растворах происходит в основном по механизму крупномасштабного движения макромолекул в электрическом поле.

Указанное обстоятельство позволяет использовать данные неравновесного ЭДЛ для определения конформационных характеристик (длина сегмента Куна A) полимеров с привлечением теории вращательного трения кинетически жестких червеобразных цепей.¹⁷

На рис. 10 представлены зависимости корня кубического из времени дисперсионной релаксации от молекулярной массы M (или длины цепи L) для некоторых жесткоцепных полимеров. Кроме экспериментальных данных приведены теоретические зависимости для прямого цилиндра и червеобразных цепей при том же диаметре. Наличие экспериментальных точек в области $x < 1$ позволяет определить величину гидродинамического диаметра изучаемых макромолекул. Такие данные могут быть найдены по результатам, полученным методом молекулярной гидродинамики (поступательная диффузия, вискозиметрия).

Проведенные построения позволяют определить величину равновесной жесткости (длину сегмента Куна A) изученных полимеров. Эти результаты представлены в табл. 2. Для сравнения в таблице приведены данные, полученные методами молекулярной гидродинамики и светорассеяния.

Из табл. 2 видно, что данные, полученные методом неравновесного ЭДЛ в жесткоцепных полимерах (как в полярных, так и в неполярных растворителях) достаточно хорошо согласуются с данными других методов и могут быть использованы для количественной характеристики конформационных свойств макромолекул.

IV. Равновесное электрическое двойное лучепреломление в растворах жесткоцепных полимеров. Экспериментальные данные

1. Проблема выбора множителя внутреннего поля

Как известно, многие жесткоцепные полимеры растворимы лишь в сильных полярных растворителях, поэтому при обсуждении электрооптических свойств макромолекул, исследованных в таких растворителях, необходимо учитывать различие между внешним, приложенным к раствору электрическим полем, и электрическим полем, непосредственно действующим на молекулы растворителя и на макромолекулы растворенного в нем полимера. Формально это различие иногда 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 молярной постоянной Керра mK , определяемой соотношением (4), это различие учитывается введением множителя внутреннего поля по Лоренцу $[(\epsilon + 2)/3]^2$ (см.⁶⁶). Как уже отмечалось, результаты, полученные по соотношениям (4) и (7), хорошо согласуются с опытными данными в случае веществ, исследуемых в газообразной фазе,³ и разумно согласуются при исследовании веществ (как с полярными, так и с неполярными молекулами) в растворе в неполярном растворителе.^{67, 68} Однако попытка

применить эти уравнения к концентрированным полярным жидкостям (с использованием множителя Лоренца) не привела к разумным результатам.^{69, 70, 71}

Аналогичная ситуация наблюдалась при изучении диэлектрических свойств полярных жидкостей. Хорошо известная теория Дебая,⁷² связывающая 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 в значительной мере улучшилась с использованием теории Онзагера.⁷³ Онзагер 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)

$$P = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1}; \quad Q = \frac{(n^2 + 2)(2\epsilon + 1)}{3(2\epsilon + n^2)}. \quad (42)$$

Теория Онзагера позволяет с разумной точностью определять дипольные моменты молекул полярных жидкостей по диэлектрическим проницаемостям последних.⁷⁴

Дальнейшие попытки улучшения модельной теории Онзагера, заключающиеся во введении поправок на асферичность молекул⁷⁵ или учете ориентационной корреляции их ближайших соседей,^{76, 77} не имели большого практического значения, так как полученные уравнения содержали 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 статье⁷⁸, в частных случаях дала положительные результаты.

Согласно существующим представлениям некоторых авторов,^{79–82} на ЭДЛ в полярных жидкостях может влиять молекулярная «гиперполяризуемость». При этом исходят из соображения о том, 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), используемые при исследовании эффекта Керра. Поэтому эффективную поляризуемость молекулы γ_e в электрическом поле следует рассматривать в виде ряда по степеням E .

С использованием этих представлений и с учетом внутреннего поля по Онзагеру для частного случая молекулы, дипольный момент μ которой направлен вдоль оси ее оптической симметрии, получено^{80, 81} 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,⁸² для молекул со значением $\mu \approx 1$ Д, доминирующую роль в уравнении для K_p играет первый член, тогда как вклад второго составляет $\sim 15\%$.

Указанное обстоятельство побуждает пренебречь влиянием гиперполяризуемости и при обсуждении ЭДЛ исходить из более общих и обоснованных выражений (2), (4), (7), заменив, однако, множитель Лоренца $(\epsilon + 2)/3$ множителем Онзагера PQ ,

$$K_p = \frac{\pi N_A}{135kTM} (PQ)^2 \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \times \left[\sum_{i,j=1}^3 (\gamma_i - \gamma_j)(\delta_i - \delta_j) + \frac{1}{kT} \sum_{i,j=1}^3 (\gamma_i - \gamma_j)(\mu_i^2 - \mu_j^2) \right]. \quad (43)$$

При этом по форме уравнение (43) применимо как к полярным, так и к неполярным жидкостям, поскольку для последних $\epsilon = n^2$ и множитель PQ превращается в множитель Лоренца.

Таблица 3. Рассчитанные (I, II) и экспериментальные (III, IV) значения mK различных веществ

Вещество	ϵ	n	$K_p \cdot 10^{12},$ $\text{г}^{-1} \cdot \text{см}^5 \cdot (300 \text{ В})^{-2}$ (см. ⁸⁵)	$mK \cdot 10^{12}, \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^5 \cdot (300 \text{ В})^{-2}$			
				в жидкости ^a		в растворе ^{68, 86}	в газе ^{3, 86}
				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
Фенилизотиоцианат	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	10	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	—

^a I — расчет по формуле (4); II — расчет по формуле (44).

В работе⁸³ соотношение (43) было проверено на большом числе объектов. Для этого по экспериментальным значениям K_p полярных и неполярных жидкостей с использованием (43) были рассчитаны оптические анизотропии исследованных молекул. Найденные величины сравнивались с литературными данными (см., например,^{3, 68, 84}) 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.

Основываясь на результатах⁸³, в статье⁸⁵ получили выражение для молярной постоянной Керра полярных жидкостей с использованием множителя внутреннего поля по Онзагеру

$${}_mK = K_p M \frac{2n}{3(n^2 + 2)^2(PQ)^2} \equiv \frac{2}{3} K_p M n \left[\frac{2\varepsilon + n^2}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} \right]^2. \quad (44)$$

Очевидно, что уравнение (44) применимо и к неполярным жидкостям ($\varepsilon = n^2$), так как в этих условиях оно переходит в (4). Для экспериментальной проверки справедливости соотношения (44) обратимся к данным табл. 3, в которой представлены значения ${}_mK$ для ряда жидкостей, вычисленные⁸⁵ по величинам K_p , ε и n с использованием соотношений (4) и (44). Для сравнения в той же таблице приведены величины ${}_mK$, полученные в разбавленных растворах в неполярном тетрагидрометане или в газообразной фазе. Из табл. 3 видно, что ${}_mK$, вычисленная с использованием множителя внутреннего поля по Онзагеру, разумно коррелирует с величиной, полученной в разбавленном растворе или газе, в то время как ${}_mK$, рассчитанная по соотношению (4) для полярных веществ, оказывается во много раз меньше, чем в растворе или газе.

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

2. Молекулярно-массовая зависимость константы Керра

В соответствии с теорией эффекта Керра в растворах червеобразных цепей характеристическая константа Керра жесткоцепных полимеров должна иметь резкую молекулярно-массовую зависимость [соотношения (33), (34), (36)]. Такие закономерности наблюдались для поли- γ -бензил-L-глутамата,⁸⁷ полихлоргексилосианата,⁴⁹ нитрата целлюлозы,^{38, 48, 88, 89} цианэтилцеллюлозы,³⁹ карбанилата целлюлозы.⁹⁰

Интересные результаты получены в работе⁹¹. Для нитратов льняной целлюлозы в этилацетате и циклогексаноне в соответствии с (33) обнаружена перемена знака константы Керра с увеличением молекулярной массы полимера. Этот факт иллюстрирует различие вкладов, вносимых в ЭДЛ продольной и поперечной составляющими дипольных моментов мономерных звеньев, и отражает процесс накопления продольных компонент молекулярного диполя $\mu_{0\parallel}$ при удлинении цепи.

Во всех перечисленных выше работах экспериментальные точки, описывающие полимер-гомологическую зависимость константы Керра, можно совместить с теоретической кривой (33), что позволило определить параметры A равновесной жесткости молекулярных цепей. Значения A представлены в табл. 4; они разумно коррелируют со значениями длин сегментов Куна, определенными гидродинамическими методами.

В качестве примера на рис. 11 приведены зависимости K от M для полибутилизотионата в тетрагидрометане,⁹² ацето-

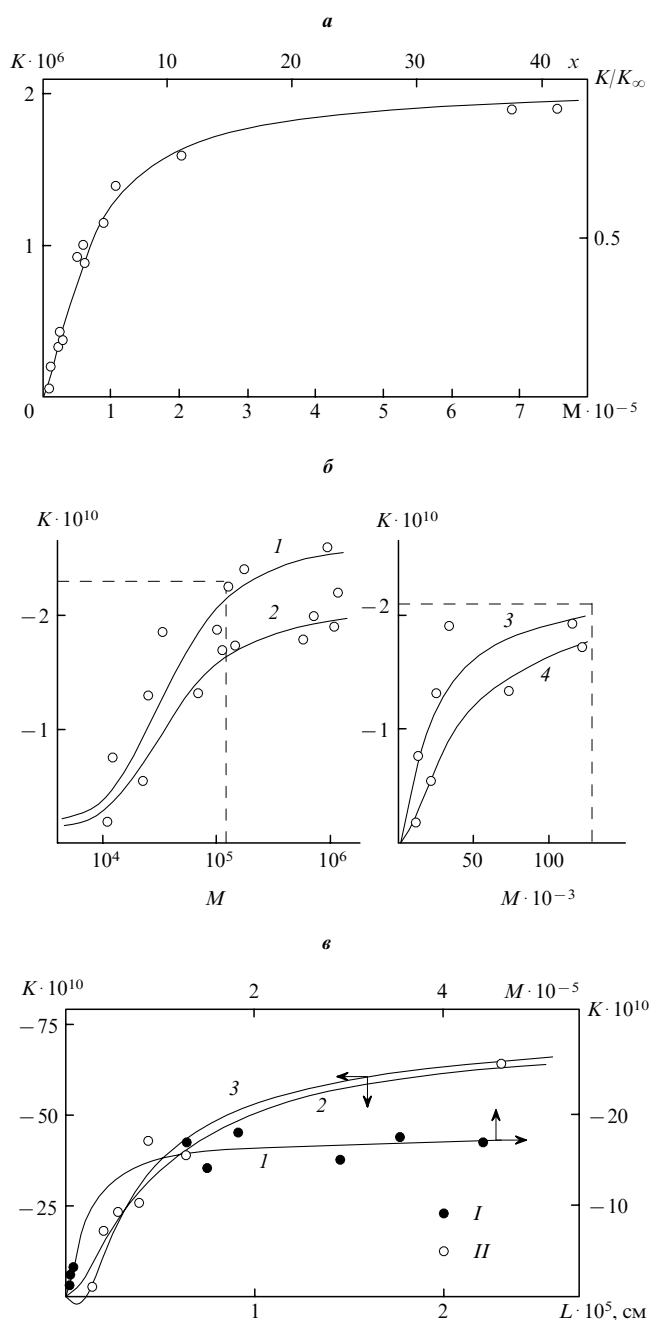


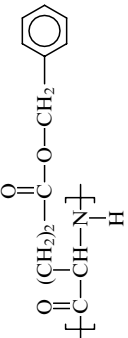
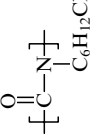
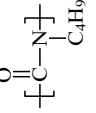
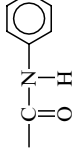
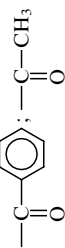
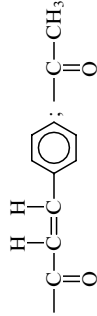
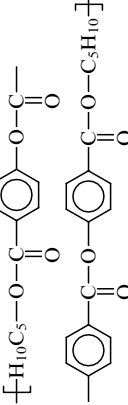
Рис. 11. Зависимости постоянной Керра для полибутилизотионата в тетрагидрометане (а), ацетобензоата целлюлозы (б) от молекулярной массы, а также ацетонинамата (в, I) и карбанилата (в, II) целлюлозы в диоксане от длины цепи.

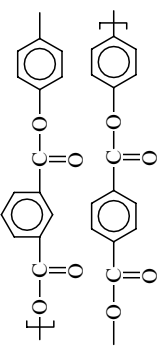
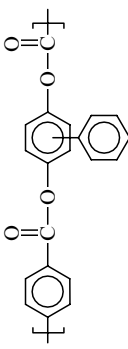
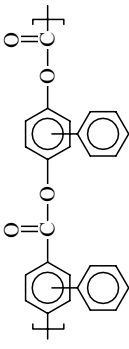
Точки — эксперимент; кривые — расчет по формуле (33). $K \cdot 10^{10}$, $\text{r}^{-1} \cdot \text{cm}^5 \cdot (300 \text{ В})^{-2}$; а — $2.1 \cdot 10^4$; б — -2.6 (I); -2.0 (2); -2.3 (3, 4); в — -18 (I); -7.5 (2, 3); 9, град: а — 0; б — 0 (1-4); в — 0 (1-2), 70, $\alpha = 3$ (3); $A \cdot 10^8$, см: а — 720; б — 210 (1, 2); 150 (3); 270 (4); в — 300 (I); 250 (2); 200 (3).

бензоата,^{43, 93} ацетонинамата⁴⁴ и карбанилата целлюлозы в диоксане, а также теоретические зависимости (33) при соответствующих значениях A и K_∞ . Величины A для упомянутых полимеров представлены в табл. 4.

Интересные результаты получены в работах^{99, 101, 103, 105, 106} для различных ароматических полиэфи-ров, мезогенных в основной цепи. Мезогенными ядрами в таких макромолекулах являются последовательности слож-ноэфирных групп, разделенных фениленовыми циклами, введенными в цепь в пара-положение. Введение в такую

Таблица 4. Длины сегментов Куна некоторых жесткоцепных полимеров, определенные методом равновесного ЭДЛ (A_1) и гидродинамическими методами (A_2)

№	Полимер	Структурная формула	Растворитель	$A_1 \cdot 10^8$, см	Ссылки	$A_2 \cdot 10^8$, см	Ссылки
1	Поли- γ -бензил- <i>L</i> -глутамат		Дихлорэтан	1600	87	2200	94
2	Полихлоргексилизоцианат		Тетрахлорметан	540	49	500	95
3	Полибутилизоцианат		»	720	92	840	60
4	Карбанилат целлюлозы		Диоксан	210	90	240	13, 65
5	Цианэтилцеллюлоза	$-(CH_2)_2-CN$	Циклотексанол	260	39	290	96
6	Нитрат целлюлозы (N 10.7%)	$-NO_2$	Диоксан Метилэтилкетон	155 —	48, 90 —	— 130	— 48
7	Нитрат целлюлозы (N 13.4%)	$-NO_2$	Циклотексанон Ацетон	310 310	88 88	— —	— —
8	Нитрат целлюлозы (N 12.1%)	$-NO_2$	Этилацетат	360	91	300	97
9	Ацетобензоат целлюлозы		Циклотексанон	180	38	180	98
10	Ацетонинамат целлюлозы		Диоксан	210	93	210	64
11	Полидекаметилен-терефталонил-ди- <i>n</i> -оксисбензоат		»	300	44	230	См. ^a
			Трифторуксусная кислота	50	99	50	100

12	Ароматический полиэфир с <i>n</i> - и <i>m</i> -фениленовыми циклами в цепи		Дихлоруксусная кислота	120	101	120	102
13	Монофенилзамещенный поли- <i>n</i> -фенилтерефталат		»	380	103	380	104
14	Дифенилзамещенный поли- <i>n</i> -фенилтерефталат		» Диоксан	260 —	40 —	260 260	40 40

^a Данные получены авторами.

цепь в качестве «спейсеров» гибкоцепных метиленовых групп, а также бензольных колец в мета- и орто-положения приводит к резкому уменьшению равновесной жесткости цепи. Более того, ароматический полиэфир, содержащий в качестве спейсера орто-бензольное кольцо,¹⁰⁵ ориентируется в электрическом поле по механизму мелкомасштабного движения. В то же время, ароматический полиэфир с декаметиленовым⁹⁹ спейсером, хотя и обладает достаточно низкой равновесной жесткостью, тем не менее ориентируется в электрическом поле по механизму крупномасштабного движения, что является следствием накопления продольных составляющих диполей мономерных звеньев с увеличением длины цепи.

Для мезогенных ароматических полиэфиров обнаружено существенное различие продольно-дипольной и поперечно-дипольной жесткостей. Данный факт иллюстрируется соотношением (33), учитывающее это отличие множителем α . Особенно заметно такое различие у полиэфира №13 (см. табл. 4), для которого $\alpha \approx 3$. Это в свою очередь не является неожиданным, так как макромолекула полимера №13 представляет собой полностью пара-ароматический полиэфир, т.е. по структуре близка к модели идеального «кривошипа». На рис. 12 представлены молекулярно-массовые зависимости K для мезогенных полиэфиров.

В работе¹⁰⁷ изучены равновесные электрооптические свойства двух ароматических полиамидов: полиамидбензимидазола и полиамидгидразида, растворимых лишь в сильных полярных проводящих растворителях, таких как диметилацетамид и диметилсульфоксид. Изучение кинетики ориентации этих полимеров методом неравновесного ЭДЛ показало, что их молекулы ориентируются в электрическом поле по крупномасштабному механизму. Константа Керра для этих объектов имеет резкую молекулярно-массовую зависимость, что характерно для жесткоцепных полимеров. Однако совместить экспериментальные точки с теоретической зависимостью (33) не удается ни при каком выборе варьируемых параметров. Этот факт интерпретировался как проявление ориентационной корреляции между полярными молекулами и дипольными связями полимерной цепи.

Была вычислена¹⁰⁷ продольная составляющая макромолекулярного диполя $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle^{1/2}$ изученных полимеров. Оказалось, что она резко возрастает с увеличением длины цепи (рис. 13, кривая 1). Кривой 2 на рис. 13 представлена теоретическая зависимость для $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle^{1/2}$, которая может быть рас-

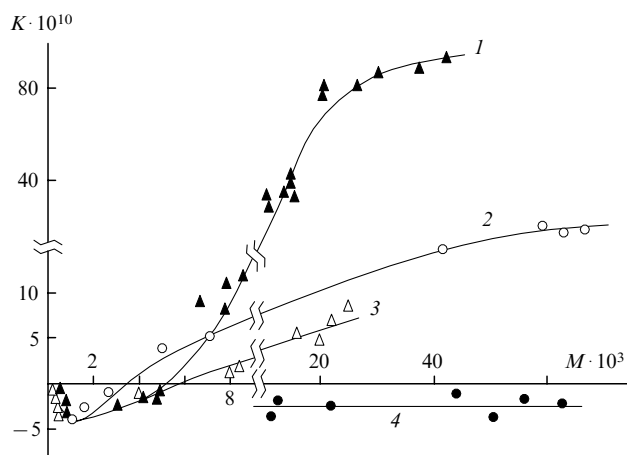


Рис. 12. Молекулярно-массовая зависимость константы Керра для ароматических полиэфиров.¹⁰⁶ Номер полимера в табл. 4: 1 — 13; 2 — 11; 3 — 12; 4 — аналог 13, содержащий в качестве спейсера бензольное кольцо в орто-положении; точки — эксперимент; кривые — расчет по уравнению (33) при $\alpha = 3$ (1), 1 (2), 1.3 (3)

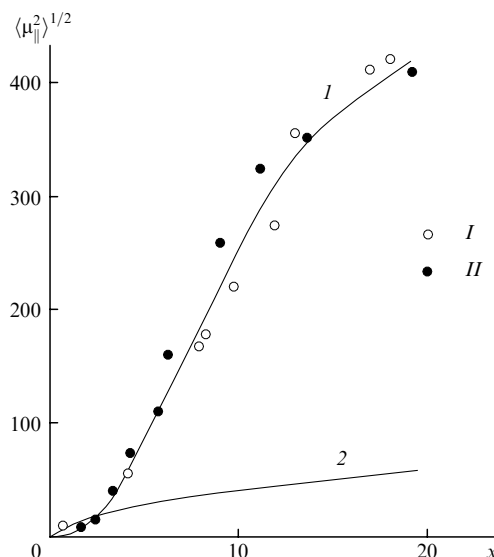


Рис. 13. Зависимость продольной составляющей дипольного момента макромолекул $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle^{1/2}$ в направлении вектора h , соединяющего концы молекулы, от приведенной длины цепи $x = 2L/A$. 1 — экспериментальная зависимость для полиамидбензимидазола (I) и полиамидгидразида (II); 2 — теоретическая зависимость для червеобразной цепи при $\mu_{0\parallel} = 1.5D$

считана, исходя из геометрии исследованных макромолекул. Видно, что зависимости 1 и 2 близки лишь в области малых M , а при увеличении M они резко расходятся. Большие значения $\mu_{\parallel}$ для полиамидбензимидазола и полиамидгидразида не могут быть объяснены лишь их дипольной структурой, а являются следствием влияния сильного полярного растворителя на электрооптические свойства полимерных цепей.

Еще более неожиданные и поучительные результаты были получены в работе⁴⁰ для дифенилзамещенного поли-*n*-фенилентерефталата (№14 в табл. 4). Этот полимер отличается от соединения №13 наличием еще одного бокового фенильного заместителя в повторяющемся звене основной цепи. Именно присутствие второго бокового бензольного кольца существенно улучшает растворимость этого полиэфира, и он может растворяться даже в неполярном диоксане. Тем более он хорошо растворим в ряде полярных растворителей, например в дихлоруксусной кислоте. На рис. 14 представлена молекулярно-массовая зависимость константы Керра для этого полиэфира в дихлоруксусной кислоте. Видно, что K резко возрастает с ростом M , это характерно для жесткоцепных полимеров, ориентирующихся в электрическом поле по крупномасштабному механизму. Кроме того, в процессе роста K меняет знак, что отражает процесс накопления продольных составляющих диполей мономерных звеньев и ослабление корреляции диполя, образованного нормальными составляющими $\mu_{0\perp}$ с направлением вектора h , при возрастании M . И наконец, экспериментальные точки могут быть совмещены с теоретической кривой при разумном выборе ϑ , A и α .

Однако в неполярном диоксане константа Керра изученного полиэфира практически не меняется с ростом M , она остается близкой к величине K соответствующего мономера. Кроме того, она отрицательна, т.е. противоположна по знаку двойному лучепреломлению в потоке того же раствора и весьма незначительна по величине (см. рис. 14). Все это свидетельствует о мелкомасштабном характере ориентации данного равновесно-жесткого полиэфира в электрическом поле в неполярном растворителе. Исходя из дипольной структуры макромолекул этого полимера, можно ожидать наличие у него заметного перпендикулярного диполя мономерного звена $\mu_{0\perp}$, тогда как продольная составляющая $\mu_{0\parallel}$

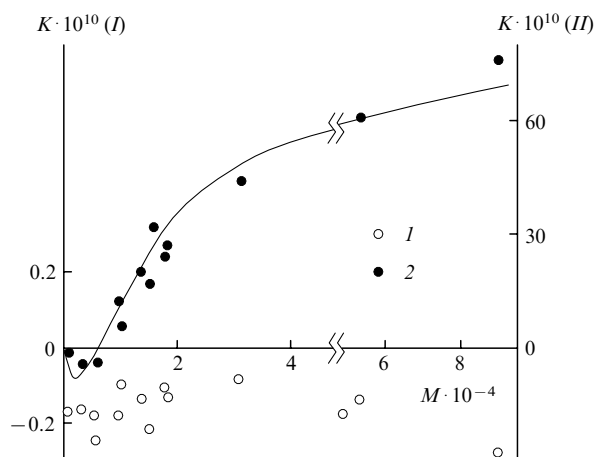


Рис. 14. Зависимость константы Керра от молекулярной массы для дифенилзамещенного поли-*n*-фенилтерефталата в диоксане (I) и дихлоруксусной кислоте (2).

Точки — эксперимент; кривая — теоретическая зависимость по уравнению (33) при $\alpha = 3$ и $K_{\infty} = 80 \cdot 10^{-10} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^5 \cdot (300 \text{ В})^{-2}$

должна быть пренебрежимо мала. Именно это обстоятельство и отражают данные, полученные методом равновесного ЭДЛ в растворах пара-ароматического полиэфира в диоксане. Они свидетельствуют о том, что ЭДЛ в растворе такого полимера возникает за счет локальных переориентаций $\mu_{0\perp}$ вследствие их вращения вокруг пара-ароматических осей.

Электрическое двойное лучепреломление в растворах того же полимера в дихлоруксусной кислоте происходит по механизму крупномасштабного движения. Это свидетельствует о том, что сильный полярный растворитель не только меняет дипольную структуру макромолекулы, приводя к появлению заметного $\mu_{0\parallel}$, но и изменяет сам процесс возникновения ЭДЛ с мелкомасштабного на крупномасштабный. Последнее может быть следствием ориентационной корреляции между дипольными молекулами растворителя и полярными звеньями полимерной цепи, приводящей к возникновению в последней «эффективного» электрооптического диполя, который и определяет механизм, величину и знак ЭДЛ в растворах полиэфира в полярном растворителе.

3. Влияние полярных растворителей на электрооптические свойства полимерных цепей

Результаты, приведенные в предыдущем разделе, свидетельствуют о том, что полярный растворитель может существенно влиять на электрооптические свойства жесткоцепных полимеров. В работе¹⁰⁸ проведены исследования этого влияния. С этой целью были изучены вискозиметрические, динамооптические и электрооптические характеристики образца карбанилата целлюлозы ($M = 4 \cdot 10^5$, степень замещения 2.7), который хорошо растворим как в неполярном диоксане, так и в различных полярных растворителях таких, как этилацетат, циклогексанон и диметилацетамид.

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

ного к образованию межмолекулярных связей. 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. 5). Данные неравновесного ЭДЛ 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 его цепи постоянного дипольного момента.

При вычислении продольной составляющей дипольного момента мономерного звена $\mu_{0\parallel}$ карбанилата целлюлозы в различных растворителях были приняты во внимание, кроме перечисленных, еще два обстоятельства. Во-первых, молекулярная масса изученного образца достаточно высока, а значит, его макромолекулы находятся в конформации гауссова клубка и ЭДЛ в его растворах определяется лишь продольной составляющей диполя мономерного звена $\mu_{0\parallel}$ [см. соотношение (34)]. Во-вторых, следует учесть, что при описании электрооптических свойств жесткоцепных полимеров в полярных растворителях разумно использовать множитель внутреннего поля по Онзагеру. В соответствии с этим выражение (34) может быть представлено в виде

$$K_{\infty} = (PQ)^2 2\pi N_A (n^2 + 2)^2 S^2 \Delta a \frac{\mu_{0\parallel}^2}{135n(kT)^2 M_0}. \quad (45)$$

Исходя из (45) рассчитаны величины $\mu_{0\parallel}$, представленные в табл. 5. 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 разумно 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 полярными молекулами растворителя и дипольными связями полимерной цепи.

Недавно авторами данного обзора проведены дополнительные исследования, направленные на выяснение влияния полярных молекул растворителя на электрооптические свойства жесткоцепных полимерных молекул. С этой целью образец карбанилата целлюлозы ($M = 195 \cdot 10^3$, степень замещения 2.3) был изучен методами вискозиметрии, динамо- и электрооптики в смешанных растворителях (диоксан — этилацетат). Относительные молярные доли компонентов f менялись от 0 до 1. Для всех изученных растворов обнаружена дисперсия ЭДЛ в радиочастотном диапазоне, причем дисперсионные кривые спадали практически до нуля, а времена релаксации разумно коррелировали с размерами

Таблица 5. Электрооптические характеристики растворителей (ϵ , μ , K_p) и растворов (K , $\mu_{0\parallel}$) карбанилата целлюлозы

Растворитель	ϵ	μ , Д	$K_p \cdot 10^{12}$, $\text{г}^{-1} \cdot \text{см}^5 \cdot$ $\cdot (300 \text{ В})^{-2}$	$K \cdot 10^9$, $\text{г}^{-1} \cdot \text{см}^5 \cdot$ $\cdot (300 \text{ В})^{-2}$	$\mu_{0\parallel}$, Д
Диоксан	2.3	0	0.39	—7	0.95
Этилацетат	6.4	1.8	11.1	—10	1.4
Циклогексанон	16	2.8	86.2	—45	2.8
Диметилацетамид	40	3.8	351	—200	5.6

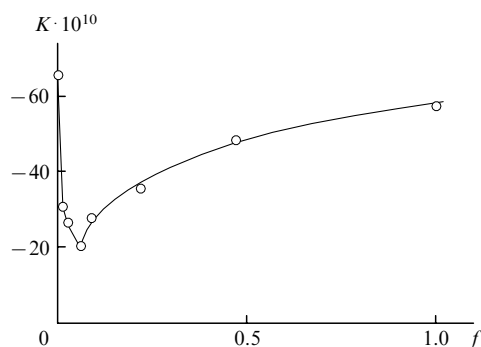


Рис. 15. Зависимость константы Керра карбанилата целлюлозы ($M = 195 \cdot 10^3$) от молярной доли этилацетата в смешанном растворителе этилацетат – диоксан

макромолекул. Это позволило сделать вывод о крупномасштабном характере ориентации макромолекул карбанилата целлюлозы в электрическом поле во всех использованных смешанных растворителях.

Зависимость константы Керра исследуемого эфира от молярной доли f этилацетата представлена на рис. 15. Видна ярко выраженная немонотонность изменения K от f . На характер зависимости в принципе могут влиять изменения дипольного момента молекулы, ее равновесной жесткости и оптической анизотропии при вариации состава растворителя. Анализ полученных данных позволил прийти к заключению, что мы имеем дело с изменением всех трех перечисленных выше параметров. Принимая во внимание тот факт, что молекулярная масса изученного образца достаточно велика, т.е. макромолекула находится в конформации гауссова клубка, можно по соотношению (45) рассчитать величину $\mu_{0\parallel}$, учитывая изменения S и $\Delta\alpha$.

Зависимость $\mu_{0\parallel}$ для карбанилата целлюлозы от молярной доли этилацетата f представлена на рис. 16. Виден немонотонный характер изменения $\mu_{0\parallel}$. Нельзя не заметить 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 электрооптического 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 дипольного момента макромолекулы полярными молекулами растворителя.

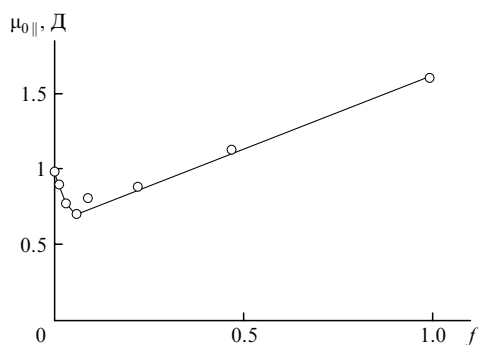


Рис. 16. Зависимость величины продольной составляющей дипольного момента мономерного звена карбанилата целлюлозы от молярной доли этилацетата в смешанном растворителе этилацетат – диоксан

Подводя итог сказанному выше, можно сделать вывод, что величина ЭДЛ в растворах жесткоцепных полимеров определяется не только полярным строением их макромолекул, но в значительной степени зависит от дипольной структуры применяемых растворителей, причем последний фактор в случае сильнополярных жидкостей может играть решающую роль. Это может приводить не только к изменению дипольного момента полимерной цепи, но, как мы видели выше, сама природа наблюдаемого ЭДЛ может меняться в зависимости от выбора растворителя. Следовательно, получать количественные данные о величине и направлении диполя мономерного звена макромолекул жесткоцепных полимеров можно, используя лишь неполярные растворители.

V. Влияние структуры боковых групп и степени замещения на электрооптические свойства эфиров целлюлозы

Важным классом полимеров, относящихся к жесткоцепным, являются эфиры целлюлозы. Благоприятная для исследователей особенность этих полимеров связана с возможностью весьма широкого изменения электрооптических характеристик их молекул путем вариации химического строения боковых заместителей и глубины реакции этерификации (т.е. средней степени замещения γ).

В ряде работ (см., например, ^{38, 49, 52, 88, 97, 98, 109}) установлено, что как оптические коэффициенты сдвига $\Delta n/\Delta t$ в явлении ДЛП, так и константы Керра для нитратов целлюлозы имеют резкую зависимость от степени замещения. Так, для нитрата целлюлозы с процентным содержанием азота 10.7% оптические коэффициенты сдвига $(\Delta n/\Delta t)_\infty$ и константа Керра K_∞ в гауссовой области небольшие по абсолютной величине и положительные по знаку.^{48, 109} В то же время для нитратов с большим процентным содержанием азота $(\Delta n/\Delta t)_\infty$ и K_∞ отрицательны, а по абсолютной величине K_∞ на два порядка превосходит K_∞ для низкозамещенного нитрата.^{38, 52, 88, 97, 98} В тех же работах было отмечено и резкое возрастание дипольного момента мономерного звена μ_0 нитратов целлюлозы с повышением содержания азота в боковых радикалах, однако к этим данным следует относиться с осторожностью, так как они получены в сильнополярном проводящем растворителе — циклогексаноне, что может вносить существенные коррективы в дипольные характеристики полимерных цепей.

В работе⁵¹ приводятся результаты исследований оптических и электрических свойств двух сложнзамещенных эфиров целлюлозы: ацетодифенилацетата и ацетогиннамата целлюлозы в зависимости от их степени замещения. Измерения ЭДЛ, ДЛП и вязкости были выполнены в неполярном слабопроводящем диоксане, а молекулярные массы полимеров соответствовали гауссовой области. Для этих двух эфиров целлюлозы обнаружено резкое возрастание оптических коэффициентов сдвига $(\Delta n/\Delta t)_\infty$ и константы Керра K_∞ при увеличении степени замещения γ по фенилсодержащему радикалу. Соответствующие зависимости представлены на рис. 17. Нелинейность зависимости $(\Delta n/\Delta t)_\infty$ от γ для ацетодифенилацетата целлюлозы может быть связана как с некоторым изменением жесткости полимерной цепи при изменении γ , так и с неполной эквивалентностью вкладов, вносимых в оптическую анизотропию массивными дифенилацетатными радикалами, присоединенными ко второму и третьему или шестому углеродному атому в глюкозидном цикле.

Исследование неравновесного эффекта Керра этих двух эфиров целлюлозы показало, что основным механизмом, ответственным за наблюдаемое ЭДЛ в растворах ацетогиннамата и ацетодифенилацетата целлюлозы при всех изученных степенях замещения, является крупномасштабное

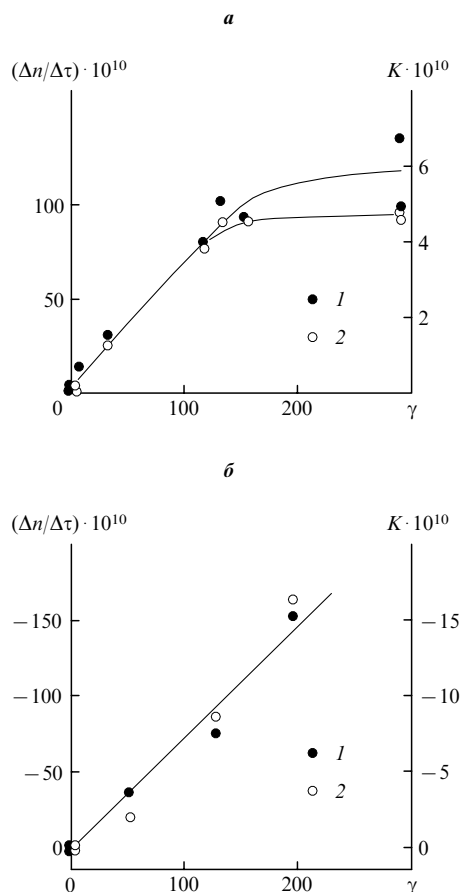


Рис. 17. Зависимости оптического коэффициента сдвига (1) и константы Керра (2) для ацетодифенилацетата (а) и ацетациннамата целлюлозы (б) от степени замещения

вращение их макромолекул под действием электрического поля за счет наличия у них постоянного дипольного момента. Вместе с тем, как отмечалось выше, абсолютное значение K_∞ этих эфиров резко возрастает при увеличении γ . Подобная зависимость констант Керра от степени замещения может

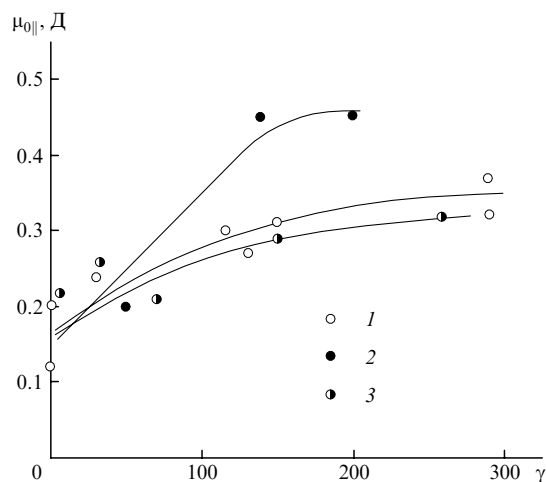


Рис. 18. Зависимость продольной составляющей дипольного момента мономерного звена ацетодифенилацетата целлюлозы (1), ацетациннамата целлюлозы (2) и ацетофенилацетата целлюлозы (3) от степени замещения

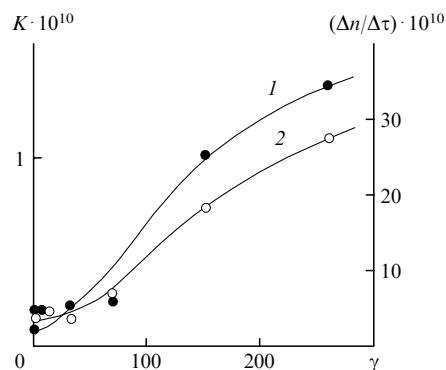


Рис. 19. Зависимости константы Керра (1) и оптического коэффициента сдвига (2) ацетофенилацетата целлюлозы от степени замещения

быть вызвана, с одной стороны, возрастанием оптической анизотропии макромолекул (положительной для дифенилацетата и отрицательной для циннамата) с увеличением γ , что и было обнаружено по зависимости $\Delta n/\Delta \tau$ от γ , а с другой, — возможным изменением дипольного момента молекулярной цепи.

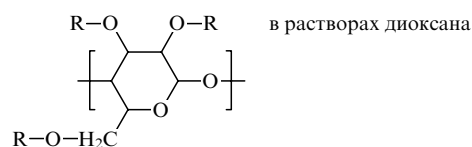
В статье⁵¹ с использованием соотношения (45) рассчитаны $\mu_{0||}$ изученных эфиров при различных степенях замещения γ . Результаты представлены на рис. 18. Видно, что $\mu_{0||}$ для исследованных эфиров возрастает при увеличении γ , что особенно заметно для ацетациннамата. Последнее означает, что дипольный момент, вносимый сложноэфирной группой, находящейся в боковом радикале глюкозидного цикла, в продольную составляющую дипольного момента мономерного звена целлюлозной цепи, существенно зависит от строения бокового заместителя. В самом деле, из полученных в работе⁵¹ результатов следует, что наличие в заместителе фенильных радикалов приводит к увеличению продольной составляющей диполя мономерного звена $\mu_{0||}$ полимерной цепи за счет изменения вклада, вносимого группой ОСО, а наличие алкильных радикалов, наоборот, приводит к уменьшению $\mu_{0||}$.

Недавно мы изучили влияние степени замещения на электрооптические свойства ацетофенилацетата целлюлозы в диоксане (рис. 18, 19). Результаты оказались сходными с данными работы⁵¹. Оптические коэффициенты сдвига и константы Керра изученных высокомолекулярных образцов проявляли резкую зависимость от степени замещения γ по фенилацетатному радикалу. Такая зависимость $\Delta n/\Delta \tau$ от γ представляется совершенно естественной, так как введение сильно анизотропных фенилсодержащих радикалов должно существенно увеличивать оптическую анизотропию всей молекулы по сравнению с оптической анизотропией ацетата целлюлозы, которая невелика. Используя (45), мы вычислили продольную составляющую дипольного момента мономерного звена $\mu_{0||}$ для ацетофенилацетатов целлюлозы при различных степенях замещения γ (см. рис. 18). Из рисунка видно, что $\mu_{0||}$ растет при увеличении γ . Факт этого нарастания следует, по-видимому, интерпретировать так же, как и для ацетодифенилацетата целлюлозы.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что наличие в боковом радикале сопряженных связей приводит к увеличению вклада, вносимого сложноэфирной группой боковой цепи в суммарное значение $\mu_{0||}$ макромолекул эфиров целлюлозы.

Поучительные результаты были получены нами для ацетотритилцеллюлозы (соединение №29 в табл. 6). Оказалось, что изменение степени замещения γ по тритиловому радикалу от 0 до 145 приводит к увеличению $(\Delta n/\Delta \tau)_\infty$ на порядок, а константа Керра при этом возрастает более чем на

Таблица 6. Электрооптические свойства некоторых эфиров целлюлозы



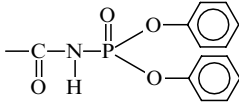
№ Полимер	Структурная формула замещающего радикала	Степень замещения ^a	$\Delta a \cdot 10^{25}$, см ³	$K_{\infty} \cdot 10^{10}$, г ⁻¹ ·см ⁵ ·(300 В) ⁻²	$\mu_{0 }$, Д	Ссылки
1 Этилцеллюлоза	—C ₂ H ₅	260	8	25	1	52
2 Бензилцеллюлоза	—CH ₂ — 	220	6	6	0.7	52
3 Дифенилфосфокарбамат целлюлозы		200	12.5	25	1.4	52
4 Карбанилат целлюлозы	—C(=O)—NH— 	270	—40	—70	0.95	47
5 Нитрат целлюлозы	—NO ₂	190	4.2	6	1	48, 90
6 Нитрат целлюлозы	—NO ₂	230 ^b	—8.4	—550	—	38, 98
7 Нитрат целлюлозы	—NO ₂	270 ^b	—9	—900	—	88, 97
8 Цианэтилцеллюлоза	—(CH ₂) ₂ —CN	260 ^b	17.8	250	—	39, 96
9 Ацетобензоат целлюлозы	—C(=O)—  ; —C(=O)—CH ₃	245 55	—26.6	—2.3	0.21	93, 110
10 Бензоат целлюлозы	—C(=O)— 	216	—27	—7.7	0.38	См. ^d
11 Ацетониннамат целлюлозы	—C(=O)—CH=CH—  ; —C(=O)—CH ₃	200 60	—38	—18	0.44	44
12 Ацетониннамат целлюлозы	—C(=O)—CH=CH—  ; —C(=O)—CH ₃	140 160	—26	—9.4	0.44	51
13 Ацетониннамат целлюлозы	—C(=O)—CH=CH—  ; —C(=O)—CH ₃	50 250	—9	—1.1	0.2	51
14 Ацетодифенилацетат целлюлозы	—C(=O)—CH(C ₆ H ₅)—  ; —C(=O)—CH ₃	290 10	25.6	4.6	0.37	51
15 Ацетодифенилацетат целлюлозы	—C(=O)—CH(C ₆ H ₅)—  ; —C(=O)—CH ₃	150 40	24	4.6	0.31	51
16 Ацетодифенилацетат целлюлозы	—C(=O)—CH(C ₆ H ₅)—  ; —C(=O)—CH ₃	130 20	26.9	4.5	0.27	51
17 Ацетодифенилацетат целлюлозы	—C(=O)—CH(C ₆ H ₅)—  ; —C(=O)—CH ₃	115 130	20.4	3.9	0.3	51

Таблица 6 (продолжение)

№ Полимер	Структурная формула замещающего радикала	Степень замещения ^a	$\Delta a \cdot 10^{25},$ см ³	$K_{\infty} \cdot 10^{10},$ г ⁻¹ · см ⁵ · (300 В) ⁻²	$\mu_{0\parallel},$ Д	Ссылки
18 Ацетодифенилацетат целлюлозы		30 270	8.1	1.3	0.24	51
19 Дифенилацетат целлюлозы		290	35.2	4.8	0.32	51
20 Ацетофенилацетат целлюлозы		260 40	7.3	1.4	0.32	См. ^d
21 Ацетофенилацетат целлюлозы		150 100	5	1.02	0.29	См. ^d
22 Ацетофенилацетат целлюлозы		70 200	1.8	0.24	0.21	См. ^d
23 Ацетофенилацетат целлюлозы		32 246	1.0	0.21	0.26	См. ^d
24 Ацетофенилацетат целлюлозы		5 285	1.3	0.2	0.22	См. ^d
25 Диацетат целлюлозы		240	1	0.15	0.2	51
26 Триацетат целлюлозы		300	0.78	0.04	0.12	51
27 Бутират целлюлозы		300	1.2	0.4	0.4	52
28 Ацетомирестинат целлюлозы		290 ^c 10 ^c	-2.2	-0.7	0.5	См. ^d
29 Ацетотритил целлюлозы		145 110	22	87	1.53	См. ^d
30 Ацето- α -нафтилацетат целлюлозы		50 250	1.4	0.87	0.47	См. ^d
31 Ацето- α -нафтилацетат целлюлозы		25 275	1.4	0.18	0.2	См. ^d
32 Ацето- α -нафтилацетат целлюлозы		10 290	1.1	0.08	0.15	См. ^d
33 Ацетобензгидроксамат целлюлозы		285 15	-17.4	-0.3	0.1	См. ^d

Таблица 6 (окончание)

№ Полимер	Структурная формула замещающего радикала	Степень замещения ^a	$\Delta\alpha \cdot 10^{25}$, см ³	$K_{\infty} \cdot 10^{10}$, г ⁻¹ · см ⁵ · (300 В) ⁻²	$\mu_{0 }$, Д	Ссылки
34 Ацетобензгидроксамат целлюлозы		240 60	-11.5	-0.4	0.13	См. ^d
35 Ацетобензгидроксамат целлюлозы		170 90	-7	-0.15	0.1	См. ^d
36 Ацетонитробензоат целлюлозы		25 275	-2.3	0.3	—	См. ^d

^a Если значения степени замещения указаны в двух строках, то во второй строке стоит степень замещения по уксусной кислоте.

^b Растворитель — циклогексанон.

^c Растворитель — бензол.

^d Данные получены авторами.

два порядка, что соответствует увеличению $\mu_{0||}$ от 0.2 до 1.5 Д. Столь резкое возрастание $\mu_{0||}$ свидетельствует о том, что вклад простой эфирной группы в $\mu_{0||}$ существенно весомее, чем сложноэфирной.

Из других данных, приведенных в табл. 6, также видно, что величина $\mu_{0||}$ для эфиров, содержащих простую эфирную группу в боковом радикале, как правило, оказывается больше, чем для эфиров, содержащих в боковом радикале сложноэфирную группу (исключение составляют полимеры №3 и №4, боковой заместитель которых содержит сильно полярную амидную группу). Аналогично этому замена сложноэфирных групп гидроксильными увеличивает $\mu_{0||}$, что следует из сравнения данных для ацетобензоата и бензоата целлюлозы (соединения №9 и №10). Весьма сильное влияние структуры бокового радикала на продольную составляющую мономерного диполя можно проиллюстрировать сравнением данных для карбанилата и ацетобензгидроксамата целлюлозы (соединения №4 и №33). Переход от структуры полимера №4 к структуре полимера №33 уменьшает отрицательную величину $(\Delta n/\Delta \tau)_{\infty}$ (и соответственно анизотропию $\Delta\alpha$) вдвое, тогда как модуль K_{∞} при этом уменьшается в 200 и соответственно $\mu_{0||}$ в 10 раз.

В ранних работах по исследованию ЭДЛ эфиров целлюлозы было сделано предположение, что величина $\mu_{0||}$ определяется диполями полярных связей О—С глюкопиранозного цикла основной цепи и практически не зависит от дипольной структуры ее боковых заместителей.⁵² Экспериментальный материал, накопленный в более поздних работах и представленный выше, не подтверждает это предположение. Как следует из обсуждавшихся выше данных, не только оптическая анизотропия, но и дипольная структура боковых замещающих групп эфиров целлюлозы являются основными характеристиками, определяющими электрооптические свойства их молекул.

Величина $\mu_{0||}$, которая, как мы видели, может изменяться в десятки раз при изменении структуры замещающих радикалов и степени замещения, определяется совокупностью дипольных моментов всех полярных связей, входящих в состав мономерного звена полиглюкозидной цепи, и нередко основная часть в этой совокупности определяется вкладом, вносимым полярными группами боковых заместителей. Таким образом, несмотря на наличие некоторой вращательной подвижности полярных групп бокового заместителя, дипольный вклад, вносимый им в продольную составляющую $\mu_{0||}$ диполя мономерного звена, практически

«закреплен» в этом звене, и обеспечивает крупномасштабную ориентацию полимерной цепи в электрическом поле.

Впрочем, не исключены случаи, когда в наблюдаемом ЭДЛ в растворах эфиров целлюлозы возможно проявление и более свободного «мелкомасштабного» движения анизотропных полярных групп боковых радикалов. Примером проявления таких свойств, по-видимому, могут служить необычные для жесткоцепного полимера результаты, полученные в растворах ацетонитробензоата целлюлозы (соединение №36 в табл. 6). Динамическое двойное лучепреломление этого полимера отрицательно, тогда как ЭДЛ в его растворах положительно. Более того, в радиочастотной области его ЭДЛ не обнаруживает дисперсии, а величина K_{∞} (с учетом степени замещения) близка к значению константы Керра для раствора нитробензола в диоксане при соответствующей концентрации. Все это свидетельствует о том, что ЭДЛ в растворах данного полимера осуществляется по механизму мелкомасштабной ориентации полярных нитробензольных групп в боковых заместителях.

VI. Электрооптика растворов гребнеобразных полимеров с мезогенными группами в боковых цепях

Специфические электрооптические свойства проявляются в растворах полимеров гребнеобразного типа, молекулярной основой которых является гибкая полиакриловая или полиметакриловая цепь, а боковые группы, также имеющие цепное строение, содержат мезогенные фрагменты ароматических эфиров (табл. 7).

Мономерные звенья полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов (как и других карбоцепных полимеров) в силу своей дипольной структуры не имеют составляющей дипольного момента в направлении полимерной цепи. В соответствии с этим ориентация цепи в электрическом поле происходит по механизму локальных мелкомасштабных движений ее полярных групп. Электрическое двойное лучепреломление, наблюдаемое в растворах таких полимеров, весьма мало и по знаку не коррелирует с ДЛП.¹³ Равновесная жесткость молекул этих полимеров также соответствует жесткости обычных гибкоцепных полимеров.

Однако физические свойства полиметакриловой или полиакриловой цепи резко изменяются, если алкильная часть (R) ее боковой группы замещается мезогенной цепью

Таблица 7. Электрооптические свойства некоторых гребнеобразных полимеров с мезогенными группами в боковых цепях

$$\left(\text{CH}_3 - \underset{\text{H}_2\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{O} - \text{R} \right)_n$$

№	R	Растворитель	$K \cdot 10^{10},$ $\Gamma^{-1} \cdot \text{см}^5 \cdot (300 \text{ В})^{-2}$	$(\Delta n / \Delta T) \cdot 10^{10},$ $\text{см} \cdot \text{C}^2 \cdot \Gamma^{-1}$	$\Delta \alpha \cdot 10^{25},$ см^3	$\mu_{0 },$ Д	Ссылки
1		Тетрахлорметан	$-4 \div -20$	-220	-110	0.7	111
2		»	$-3.4 \div -8.0$	-220	-110	0.43	112
3		»	$-3 \div -7$	-50	-40	0.8	111
4		Диоксан	-7	-95	-80	0.67	113
5		Дихлоруксусная кислота	-4.9	-22	-20	-	113
6		Тетрахлорметан	-0.5	-35	-18	-	114
7		Диоксан	-0.9	-8.5	-7	-	112

ароматического эфира (см. табл. 7). Это приводит к увеличению равновесной жесткости основной цепи образующегося гребнеобразного полимера до $A \approx 50 \cdot 10^{-8}$ см (см.¹³), в 2–4 раза превосходящей жесткость типичных гибко-цепных полимеров. Последнее связано со стерическим взаимодействием массивных боковых групп — явлением, известным и для многих гибкоцепных полимеров.¹²

Но особенно сильное влияние мезогенные боковые радикалы оказывают на электрооптические характеристики гребнеобразных молекул, многие из которых растворимы в неполярных растворителях. Так, изучение неравновесного ЭДЛ в растворах полимеров №1 и №2 (см. табл. 7) в неполярном растворителе с применением синусоидальных полей обнаружило дисперсию эффекта Керра в области радиочастот $\nu = 10^2 \div 10^6$ Гц. С повышением частоты в этой области константа Керра спадает практически до нуля.^{111, 112} Этот результат означает, что основной вклад в наблюдаемый эффект Керра вносит крупномасштабное вращение дипольных макромолекул этих полимеров в электрическом поле.

В то же время значения коэффициентов F для полимера №2, хотя и проявляют тенденцию к увеличению с ростом M , превосходят в несколько раз предельно возможные для кинетически жестких молекул.¹¹² Более того, для высокомолекулярных фракций полимера №1 время релаксации τ уже не зависит от молекулярной массы M .¹¹¹ Такие закономерности означают, что в явлении ЭДЛ этих полимеров, кроме вращения молекул как целого, проявляется также и деформационный механизм молекулярного движения, роль этого механизма тем больше, чем выше молекулярная масса фракции. Независимость τ от M для полимера №1 свидетельствует о том, что для него выполняется условие $\tau_{or} > \tau_{def}$ и движение молекулярной цепи происходит по деформационному механизму, при котором «кинетической единицей», ориентирующейся в электрическом поле, является уже не вся молекула, а лишь ее часть. При этом, однако, вращательная подвижность этой кинетической единицы на пять–шесть порядков меньше, чем для обычных гибкоцепных полимеров. Поэтому такое движение, хотя и является внутримолекулярным, но по своему характеру близко к крупномасштабному, поскольку коррелировано по цепи.

Изучение равновесного ЭДЛ в растворах полимеров №1–№3 (см. табл. 7) показало, что постоянная Керра резко зависит от M , это характерно для полимеров, в молекулярных цепях которых осуществляется «накапливание» продольной составляющей $\mu_{0||}$ мономерных диполей. Кроме того, для таких образцов, так же как для полимеров №4 и №5, знаки величин K и $\Delta n/\Delta t$ в высокомолекулярной области совпадают (см. табл. 7), что свидетельствует об идентичном характере ориентации их макромолекул в электрических и гидродинамических сдвиговых полях.

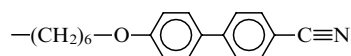
Таким образом, как неравновесные, так и равновесные электрооптические свойства гребнеобразных полимеров однозначно показывают, что присоединение мезогенных боковых групп полимеров №1–№5 (см. табл. 7) к их основной полиметакриловой цепи приводит к появлению в ней продольных составляющих мономерных диполей $\mu_{0||}$, однородно ориентированных вдоль по цепи. Значения $\mu_{0||}$, вычисленные с использованием формулы (45) по значениям Δa и K_∞ в неполярных растворителях, представлены в табл. 7. По величине они могут составить лишь небольшую часть полного дипольного момента μ_0 мономерного звена гребнеобразной макромолекулы. Однако именно эти составляющие $\mu_{0||}$, вносимые боковыми мезогенными группами в полимерную молекулу, накапливаются вдоль ее главной цепи и обеспечивают в ней ориентационно-полярный порядок, ответственный за эффект Керра в полимерном растворе. Механизм образования диполей $\mu_{0||}$, однородно ориентированных вдоль основной цепи гребнеобразного полимера, можно понять, если учесть ориентационное взаимодействие между его боковыми цепями, мезогенные ядра которых

содержат дипольные компоненты $\mu_\perp$, нормальные к этим цепям. При наличии ориентационного порядка «нематического» типа между боковыми мезогенными цепями, компоненты $\mu_\perp$ могут дать составляющие $\mu_{0||}$, параллельные основной цепи полимера.

Существенную роль мезогенной структуры боковых групп в образовании продольных составляющих диполей $\mu_{0||}$ в гребнеобразной макромолекуле можно проиллюстрировать, рассматривая электрооптические свойства полимера №6 (см. табл. 7), боковые цепи которого длинные, полярны и анизотропны, но не мезогенны. Равновесные значения K для этого полимера малы и по порядку величины близки к значению K для его мономера в тетрагидроэтане, так же как и для низкомолекулярных веществ со структурой, сходной со структурой его боковых групп. В синусоидальных полях в области радиочастот дисперсия ЭДЛ в растворах полимера не обнаружена.¹¹⁴ Эти данные показывают, что гребнеобразные молекулы полимера №6, боковые цепи которых не мезогенны в электрическом поле, ведут себя как кинетически гибкие, ориентирующиеся по деформационному механизму (путем локального движения полярных групп) цепи.

По мере удаления мезогенного ядра боковой группы гребнеобразного полимера от основной цепи [в результате введения гибкого участка (спейсера) между ними] корреляция в ориентациях основной и боковой цепей резко снижается. Поэтому крупномасштабное движение макромолекулы сменяется мелкомасштабным (локальным), при котором ориентация боковых цепей в электрическом поле происходит так же, как в растворе соответствующего мономера — путем более или менее независимого вращения полярных боковых групп. Иллюстрацией сказанного могут служить данные,¹¹² полученные для полимера №7, в растворах которого отсутствует радиочастотная дисперсия K , а ее равновесное значение близко к значению K для образца №6.

Отмеченное уменьшение ориентационной корреляции между основной цепью и боковыми мезогенными группами имеет решающее значение для проявления мезоморфизма гребнеобразного полимера в массе. Как известно, гребнеобразные полимеры образуют термотропную нематическую фазу лишь при достаточной свободе в ориентациях бокового мезогенного ядра относительно основной цепи, т.е. при наличии спейсера. Так, в работе¹¹⁵ изучено равновесное и неравновесное ЭДЛ в изотропной фазе гребнеобразного полимера, содержащего мезогенные цианбифенильные группы в боковых цепях с радикалом



Было найдено время релаксации, соответствующее более или менее независимой (локальной) ориентации боковых мезогенных групп. Об этом же свидетельствовали данные по равновесному ЭДЛ, величина и положительный знак которого соответствовали величине и знаку ЭДЛ в изотропной фазе (или в растворе) мезогенного низкомолекулярного аналога.

VII. Заключение

Рассмотрены электрооптические свойства полимеров, макромолекулы которых сильно различаются по равновесной жесткости. Такие полимеры могут быть названы «полужесткими» или «жесткоцепными». Как уже отмечалось,^{116, 117} полужесткие молекулы нельзя рассматривать как класс полимеров с определенным строением. Для них скорее характерна совокупность структур, обладающих определенным комплексом физико-химических свойств. Одним из основных свойств в этом комплексе является крупномасштабная ориентация молекулярной цепи в электрическом поле. Необходимым условием для возникновения такого меха-

низма является наличие продольной составляющей дипольного момента мономерного звена $\mu_{0\parallel}$, коррелированного по контуру молекулярной цепи.

Максимальная величина эффекта Керра для полимеров (в гауссовой области) определяется величинами $\Delta\alpha$, $\mu_{0\parallel}^2$ и S^2 . В соответствии с возможными значениями этих величин константы Керра по абсолютным значениям могут различаться на несколько порядков, но во всех случаях, когда $\mu_{0\parallel}$ ориентационно коррелированы по цепи, знаки K_∞ и $\Delta n/\Delta t$ совпадают. Для многих гибкоцепных полимеров это основное условие возникновения крупномасштабного ЭДЛ не выполняется, поэтому в их растворах K мала и определяется локальной ориентацией мономерных звеньев, а знаки K и $\Delta n/\Delta t$ не коррелированы. Однако даже при наличии однородно ориентированных по цепи мономерных диполей $\mu_{0\parallel}$, наблюдение эффекта Керра в растворах гибкоцепного полимера было бы крайне затруднительно в связи с малой величиной S^2 , а значит, и K . Вместе с тем, наличие у гибкой полимерной цепи специфически взаимодействующих анизотропных и полярных боковых групп может приводить как к некоторому увеличению S и $\Delta\alpha$, так и к появлению заметной величины $\mu_{0\parallel}$, а следовательно, и к возникновению в их растворах ЭДЛ, происходящего по механизму крупномасштабного движения. Ярким примером этого служат гребнеобразные полимеры с мезогенными анизотропно взаимодействующими боковыми группами.

Природа возникновения продольной составляющей диполя мономерного звена полимера может быть разнообразной, однако в неполярных растворителях $\mu_{0\parallel}$ полимера всегда определяется дипольной структурой макромолекул. В этих условиях $\mu_{0\parallel}$ может существенным образом зависеть как от полярного строения основной цепи (например для полиалкилизотиоцианатов), так и в значительной мере определяться дипольными свойствами боковых заместителей, что особенно отчетливо проявляется у эфиров целлюлозы.

При использовании полярных растворителей природа возникновения $\mu_{0\parallel}$ значительно менее ясна. В этих условиях $\mu_{0\parallel}$ может возникать за счет специфических взаимодействий полимер–растворитель, проявляющихся в ориентационной корреляции дипольных молекул растворителя с полярными связями полимерной цепи, что приводит к образованию эффективного «электрооптического» диполя макромолекулы.

При изучении неравновесного ЭДЛ в разбавленных растворах полимеров природа возникновения $\mu_{0\parallel}$ в принципе не играет роли. Исследование молекулярно-массовых зависимостей времен релаксации для жесткоцепных полимеров позволяет делать количественные заключения о равновесной жесткости макромолекул без привлечения данных других методов, а также дает возможность качественно охарактеризовать их кинетическую жесткость.

Анализ молекулярно-массовых зависимостей равновесной константы Керра жесткоцепных полимеров позволяет определить величину равновесной жесткости цепи, причем выбор растворителя в этом случае не играет существенной роли. Эта задача упрощается, если вклад в электрооптический эффект нормальной составляющей диполя мономерного звена $\mu_{0\perp}$ мал, что соответствует либо малым значениям ϑ , либо заметной величине α . Использование результатов равновесного ЭДЛ для изучения дипольной структуры полимерной цепи (величина диполя мономерного звена μ_0 и его угол наклона ϑ по отношению к контуру макромолекулы) имеет смысл лишь для неполярных растворителей. Для надежного определения угла ϑ решающую роль играет переменная знака зависимости K от M , которая должна наблюдаться при $\vartheta > 54^\circ$, так как в противном случае молекулярно-массовая зависимость константы Керра является слабой функцией угла ϑ и не может быть использована для его нахождения. К сожалению, экспериментальные данные, свидетельствующие о перемене знака K при возрастании M и

полученные в неполярных растворителях, на сегодняшний день отсутствуют.

Литература

1. J.Kerr. *Philos. Mag.*, **50**, 347 (1875)
2. П.Дебай, Т.Закк. *Теория электрических свойств молекул*. Глав. ред. Общестехн. лит-ры, Москва, Ленинград, 1936
3. H.A.Stuart. *Die Struktur des freien Molekuls*. Springer, Berlin, 1952
4. M.P.Langevin. *C. R. Acad. Sci.*, **151**, 457 (1910)
5. M.Born. *Ann. Phys.*, **55**, 177 (1918)
6. W.Kuhn, H.Dührkop, H.Martin. *Z. Phys. Chem., Abt.*, **45**, 121 (1939)
7. Ch.O'Konski, K.Yoshioka, W.Orttung. *J. Phys. Chem.*, **63**, 1558 (1959)
8. Н.А.Толстой, П.П.Феофилов. *Докл. АН СССР*, **66**, 617 (1949)
9. H.Benoit. *C. R. Acad. Sci.*, **228**, 1716 (1949)
10. H.Benoit. *C. R. Acad. Sci.*, **229**, 30 (1949)
11. A.Peterlin, H.Stuart. In *Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik*. B. 8. (Herausgeb. A.Eucken, K.L.Wolf). Akademie Verlag, Leipzig, 1943. S.1
12. В.Н.Цветков, В.Е.Эскин, С.Я.Френкель. *Структура макромолекул в растворах*. Наука, Москва, 1964
13. В.Н.Цветков. *Жесткоцепные полимерные молекулы*. Наука, Ленинград, 1986
14. П.Флори. *Статистическая механика цепных молекул*. Мир, Москва, 1971
15. J.E.Hearst. *J. Chem. Phys.*, **38**, 1062 (1963)
16. S.Broersma. *J. Chem. Phys.*, **32**, 1626 (1960)
17. P.J.Hagerman, B.H.Zimm. *Biopolymers*, **20**, 1481 (1981)
18. P.J.Hagerman. *Biopolymers*, **20**, 1503 (1981)
19. P.Lewis, R.Pecora, D.Eden. *Macromolecules*, **19**, 134 (1986)
20. H.Kuhn. *Experientia*, **1**, 1(1945)
21. H.Kuhn. *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1677 (1948)
22. W.Kuhn, F.Grün. *Kolloid Z.*, **101**, 248 (1942)
23. В.Н.Цветков. *Докл. АН СССР*, **205**, 328 (1972)
24. В.Н.Цветков. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 995 (1987)
25. В.Н.Цветков. *Докл. АН СССР*, **165**, 360 (1965)
26. W.Kuhn. *Helv. Chim. Acta*, **31**, 1092 (1948)
27. V.N.Tsvetkov. *Eur. Polym. J.*, **12**, 867 (1976)
28. E.Fredericq, C.Houssier. *Electric Dichroism and Electric Birefringence*. Clarendon Press, Oxford, 1973
29. C.Houssier, C.O'Konski. *Molecular Electro-Optics*. (Ed. S.Krause). Plenum, New York, 1980
30. V.Leute, T.Smith. *Macromolecules*, **11**, 707 (1978)
31. В.Н.Цветков, И.П.Коломиец, А.В.Лезов, А.С.Степченко. *Высокомолекулярные соединения*, **25A**, 1327 (1985)
32. А.В.Лезов, Н.В.Цветков. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 162 (1990)
33. M.S.Beevers, D.C.Garrington, G.Williams. *Polymer*, **18**, 540 (1977)
34. M.Matsumoto, H.Watanabe, K.Yoshioka. *Biopolymers*, **6**, 929 (1968)
35. M.Matsumoto, H.Watanabe, K.Yoshioka. *Biopolymers*, **12**, 1729 (1973)
36. K.Yamaoka, K.Fukudome. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 60 (1983)
37. O.P.Nwammuo, G.C.Maitland. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1803 (1992)
38. И.П.Коломиец, А.В.Лезов, Г.Н.Марченко, В.Н.Цветков. *Высокомолекулярные соединения*, **27A**, 2415 (1985)
39. И.П.Коломиец, А.В.Лезов, А.С.Степченко, Л.Н.Андреева, А.И.Машошин, В.Н.Цветков. *Высокомолекулярные соединения*, **28A**, 1040 (1986)
40. В.Н.Цветков, Л.Н.Андреева, А.П.Филиппов, Е.В.Беляева, А.Ю.Билибин, А.С.Степанова. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 391 (1991)
41. А.В.Лезов, Н.В.Цветков, А.А.Трусов, В.Н.Цветков. *Докл. АН СССР*, **305**, 659 (1989)
42. А.В.Лезов, Н.В.Цветков, А.А.Трусов. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 1887 (1990)
43. В.Н.Цветков, Г.Н.Марченко, Н.В.Цветков, А.В.Лезов, С.А.Диденко. *Докл. АН СССР*, **320**, 672 (1991)
44. Н.В.Цветков, Г.Н.Марченко, С.А.Диденко, А.И.Хрипунов, А.В.Лезов, В.Н.Цветков. *Высокомолекулярные соединения*, **34A**, 98 (1992)

45. Е.И.Рюмцев, Л.Н.Андреева, Н.В.Погодина, Э.У.Уринов, Л.И.Куценко, П.Н.Лавренко. *Высокомол. соединения*, **17А**, 61 (1975)
46. Н.В.Погодина, К.С.Поживилко, Х.Даутценберг, К.И.Линов, Б.Филипп, Е.И.Рюмцев, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **18Б**, 851 (1976)
47. В.Н.Цветков, Г.Н.Марченко, А.В.Лезов, Н.В.Цветков. *Высокомол. соединения*, **32А**, 2391 (1990)
48. Н.В.Погодина, К.С.Поживилко, Н.П.Евлампиева, А.Б.Мельников, С.В.Бушин, С.А.Диденко, Г.Н.Марченко, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **23А**, 1252 (1981)
49. V.N.Tsvetkov, E.I.Riumtsev, N.V.Pogodina, I.N.Shtennikova. *Eur. Polym. J.*, **11**, 37 (1975)
50. V.N.Tsvetkov, E.I.Riumtsev, I.N.Shtennikova, N.V.Pogodina, T.V.Peker. *Eur. Polym. J.*, **11**, 315 (1975)
51. Н.В.Цветков, Г.Н.Марченко, М.А.Безрукова, С.А.Диденко, В.Н.Цветков. *Докл. АН СССР*, **326**, 678 (1992)
52. В.Н.Цветков, Е.И.Рюмцев, И.Н.Штенникова, Т.В.Пекер, Н.В.Цветкова. *Докл. АН СССР*, **207**, 1173 (1972)
53. В.Н.Цветков, Е.И.Рюмцев, Н.В.Погодина. *Высокомол. соединения*, **19А**, 2141 (1977)
54. V.N.Tsvetkov, A.V.Lezov, N.V.Tsvetkov, L.N.Andreeva. *Eur. Polym. J.*, **26**, 575 (1990)
55. Е.И.Рюмцев, Ф.М.Алиев, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **17А**, 1712 (1975)
56. Е.И.Рюмцев, Л.Н.Андреева, Ф.М.Алиев, Л.И.Куценко, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **17А**, 1368 (1975)
57. A.M.North. *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 49 (1972)
58. B.Zimm. *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956)
59. B.Zimm, G.Roe, L.Epstein. *J. Chem. Phys.*, **24**, 279 (1956)
60. H.Murukami, T.Norishye. *Macromolecules*, **13**, 345 (1980)
61. М.Г.Витовская, П.Н.Лавренко, О.В.Окатова, Э.П.Астапенко, В.Б.Новоковский, С.В.Бушин, С.А.Диденко, Л.В.Авророва, Г.И.Кудрявцев, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **23А**, 1959 (1981)
62. М.Г.Витовская, П.Н.Лавренко, Э.П.Астапенко, О.В.Окатова, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **20А**, 320 (1978)
63. V.N.Tsvetkov, S.O.Tsepelevich. *Eur. Polym. J.*, **19**, 267 (1983)
64. С.В.Бушин, М.А.Безрукова, Э.П.Астапенко, С.А.Диденко, А.К.Хрипунов, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **32А**, 2054 (1990)
65. Л.Н.Андреева, П.Н.Ларенко, Э.У.Уринов, Л.И.Куценко, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **17Б**, 326 (1975)
66. Г.А.Лорентц. *Теория электронов*. ОНТИ, Ленинград, Москва, 1934
67. C.G.Le Fevre, R.J.W.Le Fevre. *Pure Appl. Chem.*, **5**, 261 (1955)
68. R.J.W.Le Fevre. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **3**, 1 (1965)
69. R.S.Amstrong, J.J.Aroney, C.G.Le Fevre. *J. Chem. Soc.*, **3**, 1474 (1958)
70. R.J.W.Le Fevre, A.J.Williams. *J. Chem. Soc.*, **3**, 1671 (1961)
71. R.J.W.Le Fevre, A.J.Williams. *J. Chem. Soc.*, **1**, 562 (1964)
72. П.Дебай. *Полярные молекулы*. ГНТИ, Москва, Ленинград, 1931
73. L.Onsager. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936)
74. О.А.Осипов, В.И.Минкин, А.Д.Гарновский. *Справочник по дипольным моментам*. Высшая школа, Москва, 1971
75. J.G.Scholte. *Physica*, **15**, 437 (1949)
76. J.G.Kirkwood. *J. Chem. Phys.*, **7**, 911 (1939)
77. Г.Фрелих. *Теория диэлектриков*. Изд-во Иностран. лит., Москва, 1960
78. В.Н.Цветков. *Коллоид. журн.*, **33**, 154 (1971)
79. A.D.Buckingham, J.A.Pople. *Proc. Phys. Soc.*, **68**, 905 (1955)
80. A.D.Buckingham, R.E.Raab. *J. Chem. Soc.*, **5**, 2341 (1957)
81. J.D.Ramshaw, D.W.Schaefer, J.S.Wough, J.M.Dentch. *J. Chem. Phys.*, **54**, 1239 (1971)
82. A.D.Buckingham. In *Molecular Electro-Optics*. (Ed. Ch.O'Konski). Marcel Dekker, New York, 1976
83. Н.В.Цветков. *Вестник ЛГУ. Сер. 4*, **4**, 22 (1990)
84. M.J.Aroney. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 663 (1977)
85. Н.В.Цветков, А.А.Трусов, В.Н.Цветков. *Докл. АН СССР*, **315**, 664 (1990)
86. А.Н.Верещагин. *Характеристики анизотропии поляризуемости молекул*. Наука, Москва, 1982
87. В.Н.Цветков, И.Н.Штенникова, Е.И.Рюмцев, В.С.Сказка. *Высокомол. соединения*, **7А**, 1111 (1965)
88. В.Н.Цветков, И.П.Коломиец, А.В.Лезов, Г.Н.Марченко. *Докл. АН СССР*, **265**, 1202 (1982)
89. Н.В.Погодина, А.Б.Мельников, Н.П.Евлампиева. *Химия древесины*, **6**, 3 (1984)
90. Н.В.Погодина. *Дис. канд. физ.-мат. наук*. ЛГУ, Ленинград, 1975
91. И.П.Коломиец, Н.В.Погодина, А.В.Лезов, Н.П.Евлампиева, Т.А.Степченкова, О.Т.Шилина, Г.Н.Марченко, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **29А**, 2494 (1987)
92. В.Н.Цветков, А.В.Лезов, Л.Н.Андреева, Н.В.Цветков. *Докл. АН СССР*, **303**, 672 (1988)
93. Н.В.Цветков, А.В.Лезов, Г.Н.Марченко, С.А.Диденко, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **34А**, 141 (1992)
94. В.Н.Цветков, Ю.В.Митин, И.Н.Штенникова, В.Р.Глушенкова, Г.В.Тарасова, В.С.Сказка, Н.А.Никитин. *Высокомол. соединения*, **7А**, 1098 (1965)
95. M.G.Vitovskaya, V.N.Tsvetkov. *Eur. Polym. J.*, **12**, 251 (1976)
96. V.N.Tsvetkov, P.N.Lavrenko, L.N.Andreeva, A.I.Mashoshin, O.V.Okatoa, O.I.Mikriukova, L.I.Kutsenko. *Eur. Polym. J.*, **20**, 823 (1984)
97. Н.В.Погодина, К.С.Поживилко, А.Б.Мельников, С.А.Диденко, Г.Н.Марченко, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **23А**, 2454 (1981)
98. Н.В.Погодина, П.Н.Лавренко, К.С.Поживилко, А.Б.Мельников, Т.А.Колобова, Г.Н.Марченко, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **24А**, 332 (1982)
99. V.N.Tsvetkov, I.P.Kolomiets, A.V.Lezov, L.N.Andreeva, A.Yu.Bilibin, S.S.Skorokhodov. *Eur. Polym. J.*, **22**, 543 (1986)
100. V.N.Tsvetkov, L.N.Andreeva, P.N.Lavrenko, E.V.Beliaeva, O.V.Okatoa, A.Yu.Bilibin, S.S.Skorokhodov. *Eur. Polym. J.*, **20**, 817 (1984)
101. В.Н.Цветков, И.П.Коломиец, А.В.Лезов, Л.Н.Андреева, А.Ю.Билибин, С.С.Скорыходов. *Докл. АН СССР*, **294**, 850 (1987)
102. В.Н.Цветков, Л.Н.Андреева, П.Н.Лавренко, Е.В.Беляева, О.В.Окатова, А.Ю.Билибин, С.С.Скорыходов. *Высокомол. соединения*, **28А**, 2283 (1986)
103. В.Н.Цветков, И.П.Коломиец, А.В.Лезов, А.П.Филиппов, А.Ю.Билибин, С.С.Скорыходов. *Докл. АН СССР*, **296**, 1167 (1987)
104. В.Н.Цветков, Л.Н.Андреева, С.В.Бушин, Е.В.Беляева, В.А.Черкасов, А.И.Машошин, А.Ю.Билибин, С.С.Скорыходов. *Высокомол. соединения*, **30А**, 713 (1988)
105. В.Н.Цветков, И.П.Коломиец, А.В.Лезов, А.П.Филиппов. *Докл. АН СССР*, **307**, 916 (1989)
106. V.N.Tsvetkov, L.N.Andreeva, A.P.Filippov. *Eur. Polym. J.*, **24**, 565 (1988)
107. V.N.Tsvetkov, A.V.Lezov, N.V.Tsvetkov, L.N.Andreeva. *Eur. Polym. J.*, **26**, 575 (1990)
108. V.N.Tsvetkov, A.V.Lezov, N.V.Tsvetkov, L.N.Andreeva. *Eur. Polym. J.*, **26**, 1103 (1990)
109. Н.В.Погодина, Е.В.Тарабукина, Л.В.Старченко, Г.Н.Марченко, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **22А**, 2219 (1980)
110. С.В.Бушин, М.А.Безрукова, С.А.Диденко, А.К.Хрипунов, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **34А**, 107 (1992)
111. В.Н.Цветков, Е.И.Рюмцев, И.Н.Штенникова, И.И.Константинов, Ю.Б.Америк, Б.А.Кренцель. *Высокомол. соединения*, **15А**, 2270 (1973)
112. Н.В.Погодина, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **24А**, 2275 (1982)
113. В.Н.Цветков, И.П.Коломиец, Н.В.Погодина, А.П.Филиппов. *Докл. АН СССР*, **287**, 1172 (1986)
114. В.Н.Цветков, И.Н.Штенникова, Е.И.Рюмцев, Н.В.Погодина, Г.Ф.Колбина, Е.В.Корнеева, П.Н.Лавренко, О.В.Окатова, Ю.Б.Америк, А.А.Батурин. *Высокомол. соединения*, **18А**, 2016 (1976)
115. Е.И.Рюмцев, М.А.Агафонов, В.Н.Цветков. *Высокомол. соединения*, **29А**, 1091 (1987)
116. В.Н.Цветков. *Успехи химии*, **38**, 1674 (1969)
117. V.N.Tsvetkov. *Eur. Polym. J.*, **5**, 237 (1969)

ELECTRIC BIREFRINGENCE IN RIGID-CHAIN POLYMER SOLUTIONS

V.N.Tsvetkov, N.V.Tsvetkov*Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences**31, Bolshoy Prospekt, St.-Petersburg 199044, Russian Federation, Fax: +7(812)218-6869**Physical Institute of St.-Petersburg State University**1, Ulyanovskaya St., St.-Petersburg, Petergof 198904, Russian Federation, Fax: +7(812)428-7240*

Experimental and theoretical aspects of application of steady and transient electric birefringence methods to dilute solutions of rigid-chain polymers are discussed. The possibilities of Kerr-effect method for studying conformational and structural characteristics of macromolecular chains are analyzed. The influence of media polarity of electrooptical properties of polymer molecules are discussed. Theoretical concepts are fully illustrated by a considerable experimental materials.

Bibliography — 117 references.

Received 5th May, 1993