

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Гидродинамические и оптические свойства сшитых
макромолекул в органических и водных растворах.

Диссертация на соискание академической степени

МАГИСТРА ФИЗИКИ

Выполнила:

Сеньчукова Анна Сергеевна

Научный руководитель:

проф., д.ф. - м.н. Н.В.Цветков

Санкт – Петербург

2017

Оглавление	
Введение	3
1. Литературный обзор.....	5
1.1 Амфифильные мономеры.....	5
1.2 Полимеризация амфифильных мономеров.	7
1.3 Полимеризация амфифильных мономеров в присутствии сшивающего агента. ..	8
1.4 Исследование сшитых полимеров.....	10
2. Теоретические основы использованных в работе экспериментальных методов.....	12
2.1 Вязкость растворов полимеров.....	12
2.2 Динамическое рассеяние света в жидкостях (растворах).	14
2.3 Явление ЭДЛ (эффект Керра).	19
2.4 Динамическое двойное лучепреломление в растворах полимеров.	23
2.5 Вискозиметрическое определение молекулярных масс. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка (МКХ)	26
2.6 Гидродинамический инвариант.	28
3. Экспериментальные результаты.	30
3.1 Синтез объектов.	30
3.2 Выбор растворителя.....	31
3.3 Вискозиметрические исследования.	34
3.4 Динамическое рассеяние света.	36
3.5 Двойное лучепреломление в потоке (эффект Максвелла).....	39
3.6 Электрическое двойное лучепреломление (эффект Керра).....	43
Вывод.....	49
Список литературы.....	50

Введение

Поверхностно-активные вещества образуют уникальный класс химических соединений. Благодаря своей амфифильной природе они способны снижать поверхностное натяжение на межфазных границах, из-за чего нашли широкое применение в самых различных областях [1–3]. Особое внимание уделяется полимерам, обладающим амфифильностью, так как они способны к самоорганизации в растворах с образованием агрегатов различной морфологии (например, мицеллы).

Причиной такого интереса является способность к самоорганизации присущая большинству биополимеров[4,5]; эта особенность позволяет получить супрамолекулярные структуры. Так же к полимеризуемым поверхностно-активным веществам проявляют большой интерес из-за их широких возможностей применения, например, в качестве компонентов псевдо-стационарной фазы в мицеллярной хроматографии [6-8], носителей лекарственных средств [9-11], и "строительные блоки" для молекулярного дизайна наночастиц и наноструктурных полимерных материалов [12-15].

Однако, мицеллоподобная структура достигается лишь при определенных условиях, иначе происходит обратимый переход макромолекул в конформацию статистического клубка. Таким образом, полимерные мицеллы очень чувствительны к внешним факторам; форма мицеллы (шар, цилиндр и т.д.) и ее размер (число агрегации) сильно зависит от температуры, ионной силы и рН раствора, присутствию органического растворителя и других факторов.

Возможным решением проблемы фиксации формы полимерных мицелл может служить введение сшивающего агента в мицеллярный раствор мономера для получения внутримолекулярно сшитых полимеризованных мицелл. Как правило, сшитые полимерные мицеллы используются для капсулирования (как молекулярные контейнеры) при доставке лекарств.[16]

В данной работе методами молекулярной гидродинамики и оптики были исследованы сшитые поли-11-акриламидундекановая кислота (сПААУ-Н) и

поли-11-акриламидундеканат натрия (сПААУ-Na) с 5% и 15% (мол.) сшивающего агента (N,N'-метилен-бис-акриламид) в органической и водной средах.

1. Литературный обзор

1.1 Амфифильные мономеры.

Амфифильные мономеры обладают двумя важными свойствами: поверхностной активностью и способностью к полимеризации.

Как поверхностно-активные вещества они обладают дифильным строением, благодаря чему в подходящем растворителе при достижении некоторого порогового значения концентрации (критической концентрации мицеллообразования, ККМ-1) они образуют агрегаты (как правило, сферические мицеллы). Причем образованные мицеллы преимущественно имеют одинаковый размер и содержат, в среднем, одинаковое количество молекул ПАВ (число агрегации). При дальнейшем повышении концентрации мономера в растворе возрастает число мицелл мономера, а их геометрические параметры остаются практически неизменными. При достижении следующего порогового значения концентрации (ККМ-2) происходит слияние сферических мицелл с образованием цилиндрических. Дальнейшее повышение концентрации мономера (ККМ-3) приводит к образованию бислойных структур, либо лиотропных мезофаз различного строения [17].

С другой стороны, амфифильные мономеры способны к полимеризации, так как содержат в своем составе полимеризуемую группу, чаще всего двойную связь. В зависимости от положения полимеризуемой группы в молекуле амфифильные мономеры в общем случае делят на два типа. Если двойная связь находится вблизи полярной группы, такие мономеры относят к h-типу (head-type), если же полимеризуемая группа расположена в гидрофобной части молекулы, мономеры относят к t-типу (tail-type).

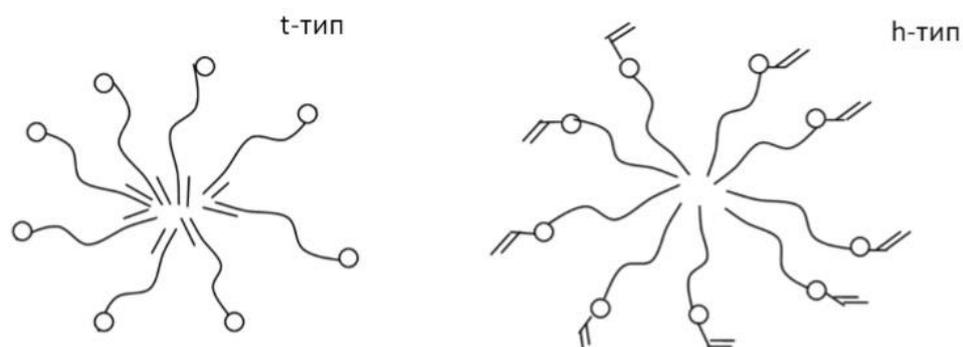


Рис. 1 Схематическое представление мономерных мицелл

Как правило, полимеризация мономеров как t-типа, так и h-типа, приводит к образованию гребнеобразных полимеров. В первом случае полярные группы будут располагаться на концах боковых ветвей, а в случае полимеризации мономеров h-типа полярные группы будут локализованы вблизи основной полимерной цепи.

1.2 Полимеризация амфифильных мономеров.

В литературе встречается множество работ, в которых проводились полимеризация двух типов амфифильных мономеров, различными способами и при различных условиях. [18-22] Но главный вопрос, который возникает перед исследователями "Сохраняется ли геометрия исходных агрегатов амфифильных мономеров в процессе полимеризации?"

На этот вопрос ответили Hamid и Sherrington в 1986. [23,24] В данных работах был подтвержден тот факт, что полимеризация протекает только при концентрациях мономера в растворе выше ККМ, а также указано на присутствие в растворах полимеров мицеллоподобных агрегатов. Hamid и Sherrington интерпретировали этот факт образованием олигомерных частиц, проявляющих мицеллоподобные свойства (Рис. 2).

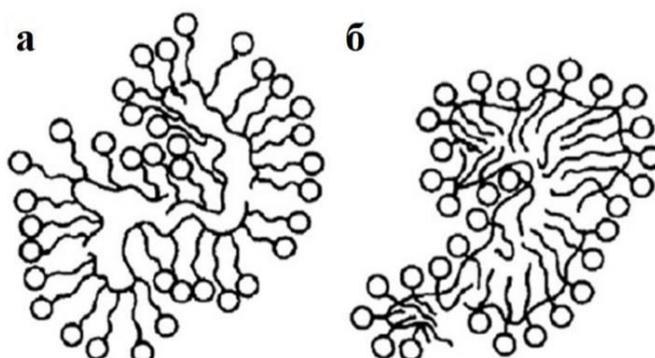


Рис. 2 Схематическое представление мицеллоподобных агрегатов, образованных в результате полимеризации мономеров t-типа (а) и h-типа (б).

1.3 Полимеризация амфифильных мономеров в присутствии сшивающего агента.

Одним из путей решения проблемы фиксации формы мицеллоподобных агрегатов является образование внутримолекулярной сшивки путем введения сшивающего агента в мицеллярный раствор мономера с последующей полимеризацией полученной смеси. Под сшивающим агентом обычно подразумевается молекула, имеющая в своем составе две группы способные вступить в реакцию полимеризации, одной природы.

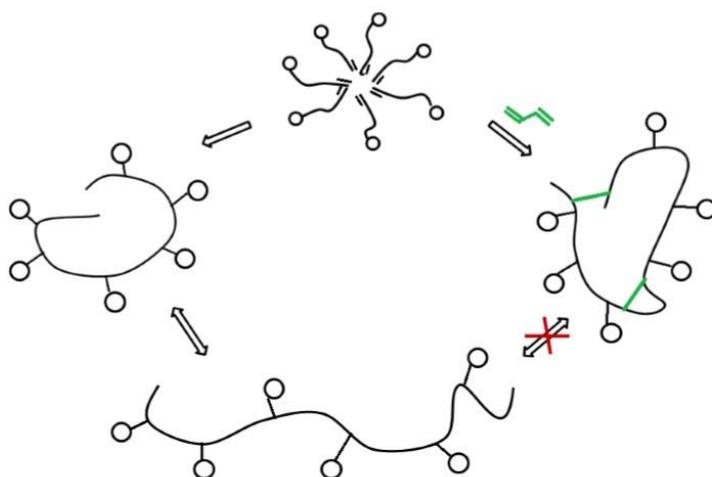


Рис. 3 Концепция внутримолекулярной сшивки

Теоретически с помощью такого подхода можно, с одной стороны, получать продукты с ограниченной конформационной подвижностью макромолекул за счет присутствия внутримолекулярных сшивок, с другой стороны, - сохранить их молекулярную природу. То есть, продуктами реакции будут именно растворимые макромолекулы. На начальных этапах освоения этой концепции предполагалось [25], что полимеризация зарождается и протекает в ядре мицелл мономера, где локализованы полимеризуемые группы. Поэтому для получения внутримолекулярно сшитых продуктов было предложено проводить сополимеризацию мономера с предварительно солюбилизированными гидрофобными сшивающими агентами.

В работе [26] была произведена попытка фиксации формы полимеризованных мицелл 11-акриламидоундеканоата натрия (ААУ-На). В статье описано два полимера: для получения одного из них полимеризация ААУ-На проводилась в присутствии 8% гидрофобного сшивателя, гексаметилендиакрилата (ГМДА), солюбилизированного в мицеллах мономера, во втором случае полимеризацию проводили в отсутствие сшивающего агента. Для изучения гидродинамического поведения было проведено вискозиметрическое исследование сшитого и несшитого продуктов в ДМФА. Как и ожидалось, несшитый полимер ПААУ-Н проявлял значительный полиэлектролитный эффект при разбавлении, в то время как вискозиметрия сшитого продукта сПААУ-Н не выявила проявления полиэлектролитного эффекта (рис. 4). Этот факт указывает на наличие внутримолекулярных сшивок в мицеллах полимера, которые не позволяют ему "развернуться" при разбавлении раствора.

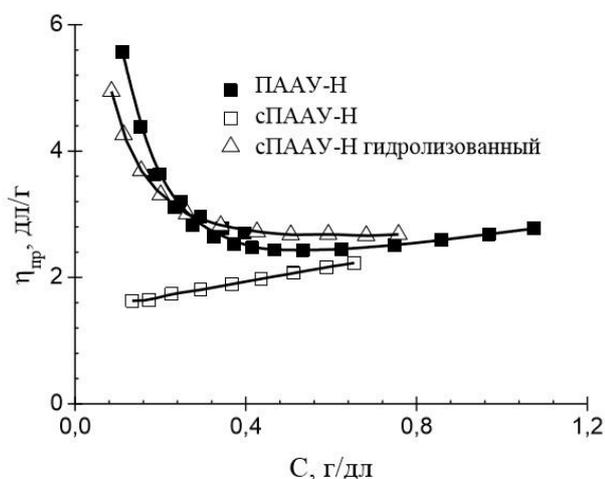


Рис. 4 Концентрационные зависимости приведенной вязкости в ДМФА растворов ПААУ-Н, сПААУ-Н, сшитый ГМДА и гидролизованного сПААУ-Н.

1.4 Исследование сшитых полимеров.

Всесторонние исследования сшитых полимерных наночастиц с помощью оптических и электрооптических методов позволяет получить данные о конформационных, оптических и электрооптических свойствах исследуемых объектов. Динамическое светорассеивание является надежным методом в исследованиях полимеров, биополимеров и сложных самоорганизующихся систем [27-30]. Данные, полученные этим методом, включают распределение времен релаксации, соответствующих различным механизмам, связанным с движением компонентов молекулярной системы [31,32]. Сочетание этого метода с другими методами дает информацию о конформационной и молекулярной характеристике всей системы [33,34]. Исследования динамического двулучепреломления полимеров в растворах позволяет определить величину и знак анизотропии оптической поляризуемости полимера и, соответственно, получить важную информацию о конформационных характеристиках их основных и боковых цепей [35,36]. Сравнение результатов, полученных с помощью электрического двулучепреломления и двойного лучепреломления потока, дает полную информацию о структурных и электрооптических характеристиках исследуемых молекул [37].

Данным набором методов был изучен сшитый гребнеобразный полимер сПААУ-Н и гидролизованный с помощью щелочи сшитый сПААУ-Н (г-сПААУ-Н). В качестве сшивающего агента был использован солюбилизированный гидрофобный бифункциональный мономер 4,4'-диакрилоилоксибензофенона [26]. Количество сшивающего агента в синтезированном образце составляло ≈ 1 мол.% на мономерную единицу. Все исследования полимеров проводили в смешанном растворителе диоксан/циклогексанол, объемное отношение 1: 1. Такой выбор растворителя обуславливается тем, что данный полимер хорошо растворим в циклогексаноле. Однако, этот спирт обладает достаточно высокой вязкостью и высокой температурой кристаллизации ($T_{кр} = 20$ ° C), поэтому была приготовлена смесь

циклогексанол с диоксаном (является слабым растворителем для исследованных полимеров) при объемном соотношении 1: 1.

Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Оптические, электрооптические, динамические и конформационные характеристики сПААУ-Н и г-сПААУ-Н.

Образец	$[\eta]$, дл/г	K'	$D \cdot 10^8$, см ² /с	R_h , нм	$M \cdot 10^{-3}$	$\Delta n / \Delta c \cdot 10^{10}$, см ³ /г	$K \cdot 10^{10}$, см ⁵ /г (300 В) ⁻²	$\tau_d \cdot 10^6$, с	$\tau_f \cdot 10^6$, с
сПААУ-Н	1,22	1,37	6,9 2,3	9 28	-	-2,2	-1,4	-	-
г-сПААУ-Н	1,06	0,11	4,3	15	340	-5,7	-1,8	20	80

Из полученных данных были сделаны несколько выводов. Показано, что при мицеллярной сополимеризации ААУ-На с солюбилизированным гидрофобным сшивающим агентом ковалентные связи образуются, как внутри отдельных молекул, так и между несколькими молекулами. Наличие внутримолекулярных сшивок приводит к уменьшению размера наночастиц сПААУ-Н по сравнению с макромолекулой сПААУ-Н после гидролиза (г-сПААУ-Н). Доля частиц, образующихся в результате сшивания между соседними молекулами, мала (всего несколько процентов от общего числа частиц в растворе). Результаты исследований двойного лучепреломления, равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления хорошо согласуются с данными, полученными для образцов ПААУ-Н [29].

2. Теоретические основы использованных в работе экспериментальных методов.

2.1 Вязкость растворов полимеров.

Присутствие в растворителе полимера приводит к дополнительным потерям энергии, вызванным вращением макромолекул в ламинарном потоке и, как следствие, к возрастанию ее вязкости до значения η по сравнению с вязкостью растворителя η_0 . Концентрационная зависимость приведенной вязкости $\eta_{пр} = (\eta - \eta_0)/c\eta_0$ раствора описывается уравнением Хаггинса и Кремера:

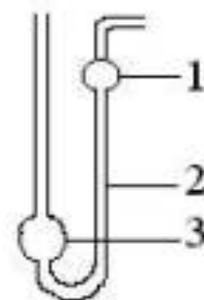
$$(\eta - \eta_0)/c\eta_0 = [\eta] + c[\eta]^2k' + \dots$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K''[\eta]^2c \quad (1)$$

Коэффициент k' называют постоянной Хаггинса, а коэффициент k'' – постоянной Кремера. Величины данных постоянных зависят от конформации макромолекул и взаимодействий в системе полимер-растворитель. В θ -растворителях значение $k' + k'' = 0,5$, а в хороших растворителях $k' = 0,25$.

Характеристическую вязкость $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{пр}$ определяют путём экстраполяции экспериментальной зависимости $\eta_{пр}(c)$ к бесконечному разбавлению.

Для измерения вязкости растворов полимеров был использован стеклянный капиллярный вискозиметр Оствальда.



Исследуемый раствор заливали в нижний резервуар 3 и через капилляр 2 закачивали в верхний резервуар 1. После снятия избыточного давления раствор перетекал из резервуара 1 в резервуар 3.

Время истечения раствора через капилляр 2 измеряли с помощью секундомера. Приведенную вязкость раствора $\eta_{пр}$ рассчитывали по формуле [38]:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2)$$

Здесь η и η_0 – вязкость раствора и растворителя, t и t_0 – время истечения раствора и растворителя, c – концентрация раствора соответственно.

Погрешность измерения приведённой вязкости не превышала 5% и складывалась из погрешности определения концентрации и времени истечения раствора и растворителя.

2.2 Динамическое рассеяние света в жидкостях (растворах).

Динамическое (ДРС) изучается с семидесятых годов прошлого века [39,40]. ДРС – это метод измерения средней скорости движения частиц. Это может быть осуществлено либо путем анализа флуктуаций интенсивности рассеянного света (рис. 5), либо измерением его спектральной плотности. Рассеяние света, при котором анализируются его временные характеристики, принято называть динамическим рассеянием в отличие от статического рассеяния, когда регистрируется только интегральная величина интенсивности, полученная за длительный промежуток времени. Анализ экспериментальных данных в методе ДРС дает возможность получить информацию о коэффициентах диффузии частиц в растворе. Значения коэффициентов диффузии позволяют оценивать размеры растворенных частиц (их гидродинамический радиус).

Основан метод ДРС на эффекте Доплера. Как известно, частота движущегося излучателя отличается от частоты покоящегося, и зависит от направления движения излучателя (от приемника или к нему). Размер частотного сдвига зависит от скорости излучателя, отнесенной к скорости распространения звуковых или световых волн.

У молекул в газе или в растворе имеется распределение по скоростям. Это и является причиной сплошного уширения линий при светорассеянии, которое пропорционально средней скорости излучающих частиц.

Следовательно, имеется спектр частот, сдвинутых относительно частоты падающего света. Этот спектр называется оптическим спектром доплеровского уширения $S(q, \omega)$ (Рис. 6).

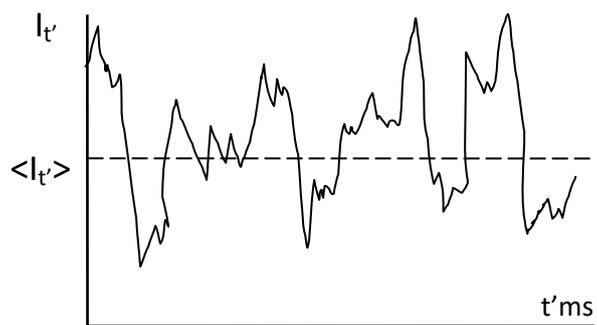


Рис 5. Флуктуации интенсивности рассеянного света

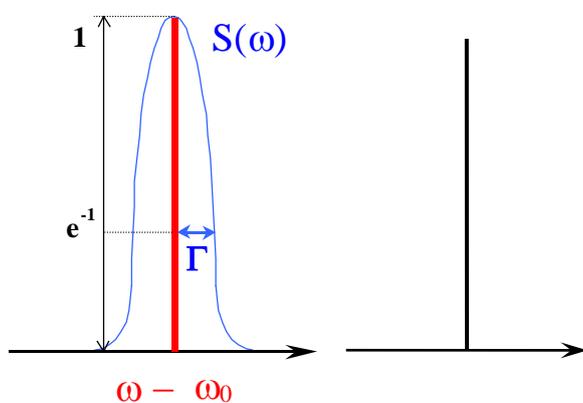


Рис 6. Спектральная плотность рассеянного света $S(\omega)$.

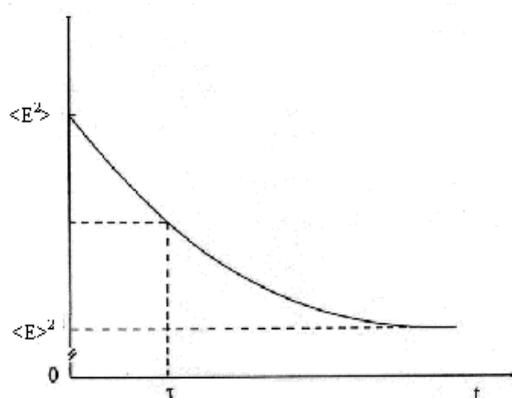


Рис 7. Схематическое представление автокорреляционной функции $G_1(t)$

Метод ДРС применим и к растворам, когда присутствуют большие частицы (например макромолекулы). Но так как скорость движения макромолекул мала (небольшой коэффициент диффузии, а значит, и малая полуширина спектра), то определение оптического спектра сталкивается с экспериментальными затруднениями, в связи с низким разрешением многих интерферометров. Альтернативным способом определения коэффициентов диффузии является измерение автокорреляционной функции от электрического поля рассеянного света $G_1(t)$ (Рис. 7). Автокорреляционная функция от напряженности электрического поля для монодисперсных систем определена следующим выражением [41-43]:

$$g_1(t) = \langle E(\tau) \cdot E^*(\tau + t) \rangle = \lim_{t \rightarrow 0} \left[\frac{1}{2T} \int_{-T}^T E(\tau) E^*(\tau + t) dt \right] \quad (3)$$

где $E(\tau)$ – мгновенная напряженность электрического поля рассеянной световой волны.

Между нормированной автокорреляционной функцией $g_1(t)$ и оптическим спектром $S(q, \omega)$ существует формальная связь в форме теоремы Винера - Хинчина [41-43]:

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty g_1(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (4)$$

Оба метода совершенно равноценны.

Измеряемая корреляционная функция $g_1(t)$ определяется непосредственно коэффициентом диффузии растворенных частиц [41-43]. Связь между ними вытекает из уравнения Фика [44]:

$$\frac{dc}{dt} = D_t \frac{d^2c}{dx^2} \quad (5)$$

Решая уравнение Фика можно показать, что автокорреляционная функция $g_1(t)$ связана с коэффициентом поступательной диффузии D_t соотношением:

$$g_1(t) = \exp(-q^2 D_t t), \quad (6)$$

где $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ – вектор рассеяния, n -показатель преломления среды.

Графическое представление автокорреляционной функции приведено на рисунке 4, из которого видно, что автокорреляционная функция представляет собой убывающую экспоненту. Зная постоянную времени экспоненты (называемую временем релаксации или временем корреляции) коэффициент поступательной диффузии D_t можно определить по формуле:

$$\frac{1}{\tau} = D_t q^2 \quad (7)$$

Как правило, в современных экспериментальных установках измеряется не $g_1(t)$, а $g_2(t)$ - автокорреляционная функция от интенсивности рассеянного света.

$$g_2(t) = \frac{\langle I(\tau)I(\tau+1) \rangle}{\langle I(\tau) \rangle^2} \quad (8)$$

В большинстве случаев, функция $g_2(t)$ связана с автокорреляционной функцией $g_1(t)$ соотношением Зигерта [41-43]:

$$g_2(t) = 1 + k(g_1(t))^2 \quad (9)$$

где k -фактор когерентности.

Если имеются частицы только одного размера, то измеряемая автокорреляционная функция $g_2(t)$ также является экспоненциальной функцией с характеристическим временем релаксации.

$$\tau = 1/D_t q^2 \quad (10)$$

В большинстве экспериментов измерения проводятся для нескольких углов рассеяния и из графика зависимости обратного времени релаксации от q^2 (по формуле 7 или 10) определяется коэффициент поступательной диффузии. Точность измерений может быть значительно увеличена при увеличении количества углов измерения.

Полученные значения коэффициента диффузии позволяют рассчитать гидродинамический радиус частиц R_h , используя уравнения Стокса-Энштейна:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_t} \quad (11)$$

Другие возможные виды движения, в особенности для полимерных молекул, такие как вращательная диффузия и внутренние моды движения также могут вносить вклад в автокорреляционную функцию [41-43]. В этом случае корреляционная функция будет состоять из нескольких экспоненциальных функций.

Для полидисперсных систем для каждого размера частиц нужно ввести собственное время релаксации (корреляций). Автокорреляционная функция g_1 тогда также будет описываться с помощью суммы различных экспоненциальных функций.

2.3 Явление ЭДЛ (эффект Керра).

Двойное лучепреломление Δn , равное разности необыкновенного n_e и обыкновенного n_o показателей преломления, возникающее в оптически изотропном веществе при приложении к нему внешнего электрического поля E , пропорционально квадрату напряженности этого поля, если E достаточно мало (Дж. Керр, 1875 г.):

$$\Delta n = n_e - n_o = KE^2 \quad (12)$$

Теория, описывающая электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) газов была создана Ланжевенем для полярных и Борном для неполярных молекул [38]. Согласно этой теории, ЭДЛ в веществе возникает вследствие ориентации оптически анизотропных молекул в электрическом поле.

Позже эта теория была применена для интерпретации результатов электрооптических исследований в разбавленных растворах жидких кристаллов и полимеров. В этом случае величиной, характеризующей равновесные электрооптические свойства растворенного вещества является удельная постоянная Керра K :

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta n_{p-p} - \Delta n_{p-ль}}{cE^2} \quad (13)$$

Так же с помощью данного метода можно определять времена релаксации макромолекул ряда полимеров [42,45,46]. Поскольку времена релаксации макромолекул для большинства полимеров лежат в пределах от 10^{-6} до 10^{-3} с, они могут быть надежно измерены электрооптическим методом [42, 47].

Для исследования динамики ориентации молекул в явлении ЭДЛ обычно применяют поля в форме достаточно редкой последовательности прямоугольных, или синусоидальных импульсов.

Впервые зависимость ЭДЛ Δn от частоты ω внешнего переменного электрического поля $E = E_0 \cos \omega t$ была изучена в работе Петерлина и Стюарта [48]. Рассматривались жесткие аксиально-симметричные молекулы с

дипольным моментом μ , направленным вдоль оси их наибольшей оптической поляризуемости.

$$\Delta n = \Delta n(0) \left[\frac{1}{1 + \omega^2 \tau_d^2} \right] \quad (14)$$

Вычислив дисперсию ЭДЛ для полярных молекул (14) и основываясь на формулу Дебая для дисперсии диэлектрического диэлектрической проницаемости вещества, состоящего из полярных молекул [49], получили формулу для определения времени ориентации макромолекул τ_d .

$$\tau_d = \frac{1}{2\pi\omega_{1/2}}, \quad (15)$$

где $\omega_{1/2}$ – полувысота спада дисперсионной кривой.

Временные зависимости для процессов установления и свободной релаксации (спада) ЭДЛ, следующих после начала и окончания действия прямоугольно-импульсного поля получены в работах А. Бенуа [43,50].

Для спада ЭДЛ было получено уравнение:

$$\frac{\Delta n(t)}{\Delta n(0)} = e^{-t/\tau}; \quad \tau = 1/6D_r \quad (16)$$

Как видно из формулы 16 время свободной релаксации ЭДЛ обратно пропорционально коэффициенту вращательной диффузии, который связан с коэффициентом вращательного трения молекул W согласно уравнению Эйнштейна $D_r = kT/W$. В свою очередь, используя уравнение Стокса можно вычислить гидродинамический радиус.

$$W = 8\pi\eta_0 R^3 \quad (17)$$

Подстановка уравнения (17) в соотношение (16) показывает, что время свободной релаксации макромолекул связано с их гидродинамическими размерами соотношением:

$$\tau_f = \frac{4 \pi \eta_0 R^3}{3 kT} \quad (18)$$

Уравнение (18) можно использовать для сопоставления τ_f с другими экспериментально определяемыми параметрами – молекулярной массой M и характеристической вязкостью полимера $[\eta]$.

Величина характеристической вязкости макромолекул, находящихся в конформации гауссова клубка определяется формулой П. Флори [43,51]:

$$[\eta] = \Phi_\infty \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (19),$$

где $\Phi_\infty = 2,1 \times 10^{23}$ моль⁻¹ - постоянная Флори.

Принимая во внимание пропорциональность между гидродинамическим радиусом молекул и вектором h , соединяющим концы цепи, для τ_d было получено уравнение [42]:

$$\tau_f = \frac{M[\eta]\eta_0}{6FRT} \quad (20).$$

Величина коэффициента F характеризует размеры и конформацию полимерной цепи. Современные теории гидродинамических свойств полимерных молекул позволяют рассчитать его величину для различных конформаций макромолекул. Теория Хирста, основанная на модели червеобразного ожерелья, предсказывает значение $F = 0,13$ для молекул в палочкообразной конформации и $0,25$ в конформации кинетически жесткого непротекаемого гауссова клубка. Для сплошной непротекаемой сферы величина $F = 0,42$ [42,52].

Таким образом, сопоставление времен ориентационной релаксации с молекулярной массой и характеристической вязкостью полимера позволяет получить информацию о конформации макромолекул и механизме их ориентации в электрическом поле. Имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал соответствует предсказаниям теорий и

показывает, что значения коэффициента F , рассчитанные из данных электрооптических исследований соответствуют тем, которые можно ожидать исходя из результатов гидродинамических исследований широкого круга полимеров[53].

Измерения проводились в ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см вдоль светового пучка и с зазором между электродами 0,03 см.

2.4 Динамическое двойное лучепреломление в растворах полимеров.

Явление двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) связано с кинематической ориентацией асферичных по форме, оптически анизотропных частиц или молекул в ламинарном потоке (эффект Максвелла).

Двойное лучепреломление Δn , вносимое полимером, прямо пропорционально градиенту скорости ламинарного потока g вязкости растворителя η_0 и концентрации с анизотропных частиц в растворе [38]:

$$\Delta n = n_x - n_y = [n]cg\eta_0, \quad (21)$$

где $[n]$ – динамооптическая постоянная.

В эксперименте обычно определяют величину оптического коэффициента сдвига $\frac{\Delta n}{\Delta \tau}$, равную отношению двойного лучепреломления Δn к напряжению

сдвига $\Delta \tau = g(\eta - \eta_0)$:

$$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \left(\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \right)_{g \rightarrow 0} \quad (22).$$

Теория двойного лучепреломления в растворах полимеров была разработана в классических работах В. Куна, использовавшего для этой цели модель свободно сочлененной цепи [38]. Каждый сегмент цепи длиной A характеризуется двумя главными значениями оптической поляризуемости, вдоль его продольной (α_1) и поперечной (α_2) осей.

Для гибких цепных молекул средняя по конформациям величина оптической анизотропии гауссова клубка определяется соотношением [38]

$$\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle = \frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2), \quad (23)$$

где γ_1 и γ_2 – главные значения оптической поляризуемости гауссова клубка в осях вектора h .

Для полимера, молекулы которого находятся в конформации статистического клубка, теория Куна приводит к следующему выражению для величины оптического коэффициента сдвига [38]:

$$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \frac{4\pi}{45kTn} (n^2 + 2)^2 (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (24)$$

где n - показатель преломления растворителя, k – постоянная Больцмана.

Теория В. Куна предсказывает отсутствие молекулярно-массовой зависимости оптического коэффициента сдвига для макромолекул, находящихся в конформации статистического клубка. Имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал по изучению динамооптических свойств гибкоцепных полимеров подтверждает этот вывод теории [38,42]. Соотношение (24) используются для расчета оптической анизотропии сегмента Куна по экспериментальному значению $\frac{\Delta n}{\Delta \tau}$.

В реальных условиях полимерная молекула в растворе окружена средой растворителя, оказывающего влияние на её оптические свойства. Если показатель преломления растворителя отличается от показателя преломления растворенного полимера, то возникает дополнительная анизотропия молекулы, вызванная оптическим взаимодействием отдельных участков цепи между собой. При этом можно различать взаимодействие достаточно удаленных по цепи элементов (эффект «макроформы») и взаимодействие соседних элементов цепи (эффект «микроформы»).

Величина $\Delta n/\Delta \tau$ в этом случае может быть представлена, как сумма вкладов [37], обусловленных собственной анизотропией макромолекулы $(\Delta n/\Delta \tau)_i$, асимметрией формы статистического сегмента цепи $((\Delta n/\Delta \tau)_{fs}$, эффект «микроформы»), и асимметрией формы макромолекулярного клубка $((\Delta n/\Delta \tau)_f$, эффект «макроформы») [37]:

$$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau}\right)_i + \left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau}\right)_{fs} + \left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau}\right)_f$$

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau}\right)_i = \frac{4\pi}{45n} \frac{(n^2 + 2)^2}{kT} (\alpha_1 - \alpha_2)_i$$
(25)

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau}\right)_{fs} = \frac{(n^2 + 2)^2 \rho}{45\pi R N_A T} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 M_0 S (L_2 - L_1)_s$$

$$\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau}\right)_f = \frac{0,232(n^2 + 2)^2 M^{1/2}}{\pi N_A n R T} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \left(\frac{M_0}{\lambda A}\right)^{3/2},$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ – собственная разность поляризуемостей сегмента, T – температура, ρ – плотность полимера, M_0 – молекулярная масса мономерного звена, $(L_2 - L_1)_s$ – параметр асимметрии сегмента, R – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро, S – число мономерных звеньев в сегменте Куна, равное отношению его длины A к проекции мономерного звена λ на направление цепи. Необходимо отметить, что величины $(\Delta n/\Delta \tau)_f$ и $(\Delta n/\Delta \tau)_{fs}$ всегда вносят положительный вклад в наблюдаемую величину $\Delta n/\Delta \tau$.

Приведенные выше теории динамического двойного лучепреломления в потоке широко используются для анализа результатов динамооптических исследований в растворах жесткоцепных и умеренно жестких полимеров, таких как ароматические полиамиды и полиэферы, эфиры целлюлозы, гребнеобразные полимеры с различной структурой боковых радикалов и др. [38,42,54-57].

2.5 Вискозиметрическое определение молекулярных масс. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка (МКХ)

Допустив, что линейные макромолекулы в растворе ведут себя как жесткие палочки, Штаудингер предложил [58] следующую формулу для определения молекулярной массы (M):

$$\eta_{уд} = K_m C M, \quad (26)$$

Где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора, K_m – константа, C – концентрация полимера в растворе.

Из уравнения, предложенного Штаудингером, следует, что удельная вязкость полимера пропорциональна концентрации полимера и его молекулярной массе и что

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = K_m M. \quad (27)$$

Следовательно, $\frac{\eta_{уд}}{C}$ не должно зависеть от концентрации, и графическая зависимость $\frac{\eta_{уд}}{C}$ от C должна представлять собой прямую, параллельную оси C . На самом деле $\frac{\eta_{уд}}{C}$ зависит от концентрации и только в случаях небольших молекулярных масс соблюдается уравнение (27). Поэтому на практике определяют вязкость для нескольких концентраций и экстраполируют к нулевой концентрации, находят характеристическую вязкость:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C} = K_m M, \quad (28)$$

которая, используется для вычисления молекулярной массы. Несмотря на то, что для жестких цепей допущение Штаудингера о том, что полимерные молекулы ведут себя как вытянутые, негибкие палочки, в известной мере оправдано, оно совсем неверно для гибких макромолекул, которые в бесконечно разбавленных растворах стремятся принять форму клубка. Вместе тем внутреннее трение зависит не только от величины молекулы, но и от ее формы. Поэтому даже замена в уравнении Штаудингера приведенной вязкости

характеристической (что равносильно к переходу к разбавленным растворам, где отсутствует взаимодействие между макромолекулами) не дает точного уравнения для вычисления молекулярной массы любого полимера. Кроме того, величина $[\eta]$ зависит от «качества» растворителя («хороший» или «плохой»).

В связи с этим, были предложены многочисленные другие формулы, главным образом эмпирические, авторы которых также пытались устранить недостатки уравнения Штраудингера. Наиболее широкое распространение получило уравнение Марка-Куна-Хаувинка

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (29)$$

в котором α представляет собой величину, учитывающую степень свернутости макромолекулы в растворе (гибкость цепи), K – константа характерная для каждого полимергомологического ряда и заданного растворителя. У жестких макромолекул $\alpha \approx 1$, для гибких полимерных молекул $\alpha \approx 0,5$, а у сильно заряженных молекул полиэлектролитов $\alpha \approx 2$.

2.6 Гидродинамический инвариант.

При интерпретации данных, получаемых транспортными методами, и при использовании этих данных для характеристики конформационных свойств изучаемых макромолекул основное значение имеет возможность надежного определения их молекулярного веса. Нередко эта задача может быть успешна, решена одним из «абсолютных» методов – методом светорассеяния или методом седиментационно-диффузионного анализа полимера в растворе [42].

Однако использование методов седиментации не всегда возможно и в таких случаях целесообразно прибегать к сопоставлению других гидродинамических характеристик – коэффициента трения f и характеристической вязкости $[\eta]$.

Вопрос о соотношении f , $[\eta]$ и M впервые обсуждал Валле, который, измеряя D и $[\eta]$ фракций полистирола с различными M , показал инвариантность параметра $(M[\eta])^{1/3}D\eta_0$ в ряду этих фракций. Эту закономерность он объяснил, моделируя молекулу сплошной сферой и применяя к ней законы Стокса и Эйнштейна для описания явлений диффузии и вязкости полимерных растворов.

Вслед за этим Манделькern и Флори обосновали инвариантность параметра Валле, моделируя цепную молекулу гидродинамически непротекаемой сферой, радиус которой пропорционален $\langle h \rangle^{1/2}$. Инвариантное выражение Валле было представлено в форме

$$N_A \eta_0 (1 - \vartheta \rho)^{-1} M^{-2/3} [\eta]^{1/3} s_0 = P^{-1} \Phi^{1/3} \quad (30)$$

При этом P , так и Φ рассматривались ими как универсальные постоянные для всех полимеров.

В то же время Цветков и Кленин, используя модель частично протекаемой сферы Дебая-Бики, показали, что параметр

$$A_0 = \frac{\eta_0 D \left(\frac{M[\eta]}{100} \right)^{1/3}}{T} = \frac{P^{-1} \Phi^{1/3} k}{100^{1/3}} \quad (31)$$

может быть инвариантен в широкой области молекулярных весов и при заметной протекаемости молекулярного клубка, то есть в условиях, когда P и Φ в отдельности не остаются постоянными с изменением M . Они проиллюстрировали инвариантность A_0 измерив D и $[\eta]$ фракций полистирола в дихлорэтане в интервале молекулярных весов $(0,25-1,32)*10^6$ г/моль, и получили значение $A_0 = (3,42 \pm 0.06) * 10^{-17}$ Дж*град⁻¹*моль^{-1/3}.

Это позволило сделать вывод о возможности и целесообразности определения молекулярных весов полимеров по данным вискозиметрии и диффузии их растворов с использованием формулы (31) и указанного выше значения параметра A_0 .

3. Экспериментальные результаты.

3.1 Синтез объектов.

Синтез мономера:

Мономер был синтезирован по реакции Шоттен-Баумана (ацилирование аминов хлорангидами)[59]. В данном синтезе (рис 8) была проведена реакция между акрилоилхлоридом и 11-аминоундекановой кислотой.

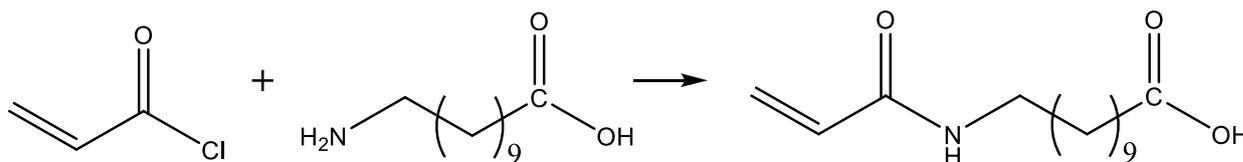


Рис. 8 Схема синтеза N-акриламидокислот.

Полимеризация мономера со сшивающим агентом:

Полимеризацию мономеров ААУ-На проводили в воде в присутствии гидрофильного сшивающего агента N,N'-метилден-бис-акриламид (МВА) в соотношении количества вещества



мономера к сшивающему агенту 95/5 и 85/15. Полимеризация проводилась в воде в течение 2 часов при 60° С. В качестве инициатора использовали персульфат калия (K₂S₂O₈). Концентрация инициатора в растворе составила 1г/л, концентрация мономера в растворе во всех опытах составляла 0,2 моль/л. После синтеза часть раствора каждого полимера вылили в 0,5н раствор HCl, для получения полимеров в кислой форме.

3.2 Выбор растворителя.

Первоначальная задача, которая стояла перед нами это подобрать соответствующие растворители для исследуемых полимеров. Для полимера в кислотной форме был взят смешанный растворитель диоксан/циклогексанол (1:1 об. %), так как он уже был использован ранее для этого полимера [26]. С полимером в солевой форме было сложнее, так как это типичный полиэлектролит и в воде проявляет полиэлектролитный эффект (рис 9).

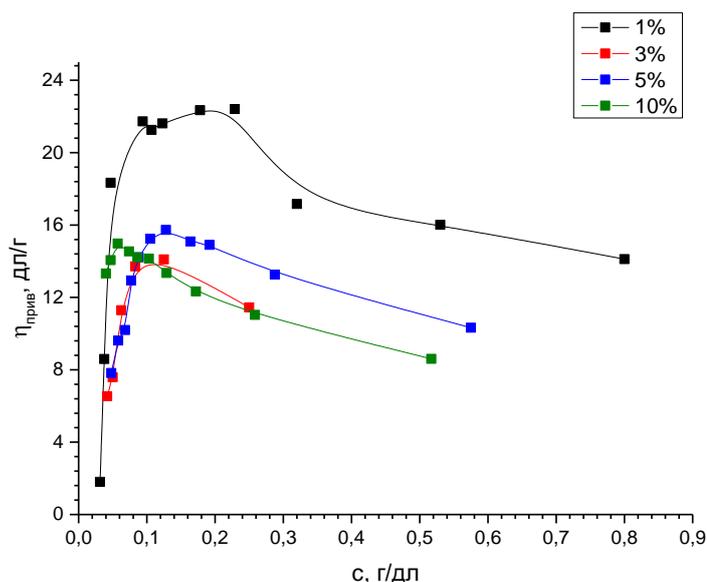


Рис. 9 Зависимость приведенной вязкости от концентрации для сПААУ-На с различным содержанием сшивающего агента в воде.

Для того, чтобы выбрать растворитель для сПААУ-На было проведено вискозиметрическое титрование солевыми растворами раствор сПААУ-На содержащий 3% сшивателя (концентрация полимера в растворе поддерживалась постоянной) (рис 10). Как видно на графике значение вязкости выходит на плато при концентрации хлорида натрия 0,1 моль/л. В подтверждение этих данных были измерены растворы сПААУ-На содержащего 5 % сшивателя в водных растворах с различным содержанием соли (рис11).

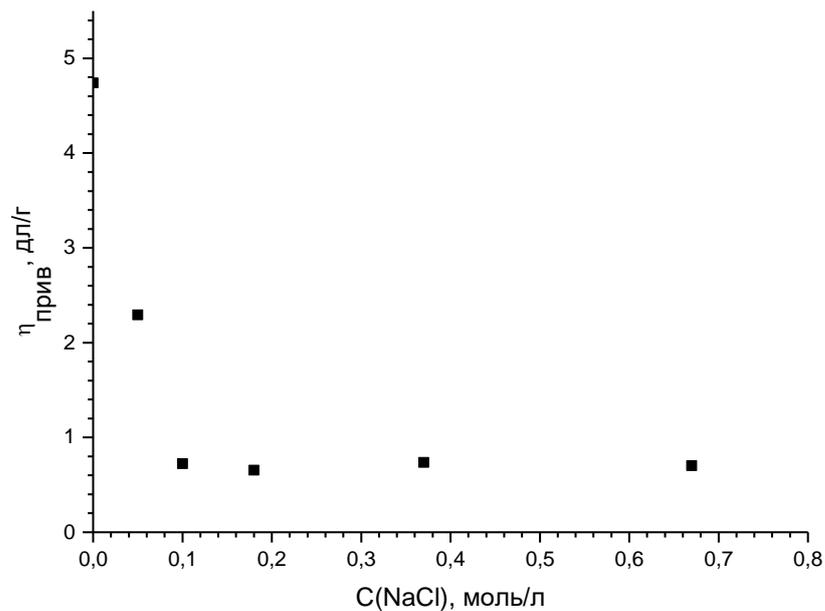


Рис. 10 Вискозиметрическое титрование для сПААУ-На (3%)

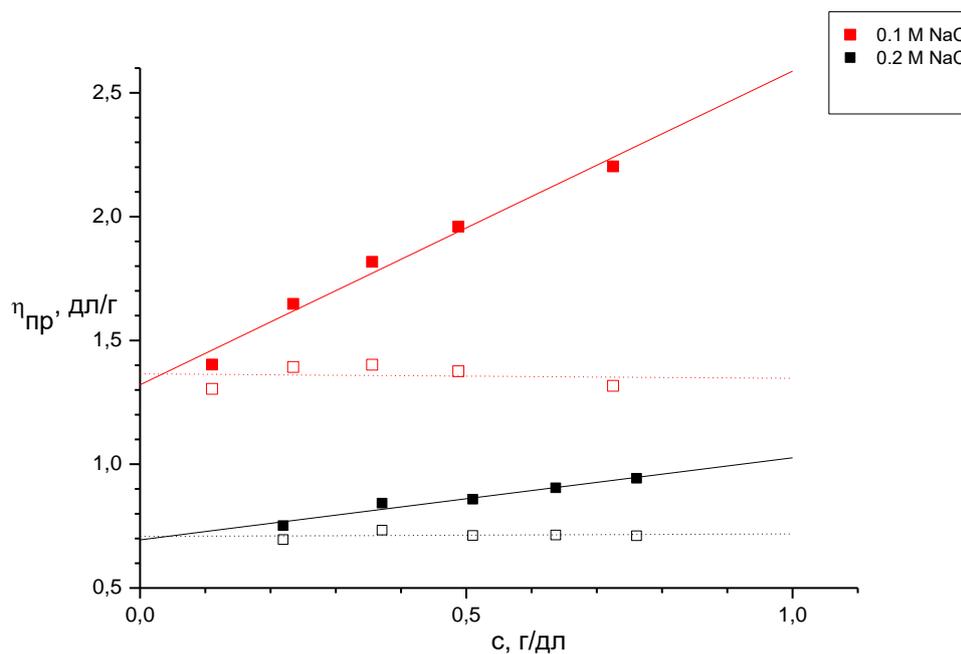


Рис. 11 Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера, содержащего 5 % сшивателя, в различных растворителях.

Из полученных данных был выбран 0,2 М хлорид натрия в качестве растворителя. Во всех дальнейших экспериментах для сПААУ-На растворитель не менялся.

Смесь диоксана и циклогексанола была приготовлена из свежеперегнанных диоксана и циклогексанола. Перед использованием данный растворитель был охарактеризован: $\rho = 0,9812 \text{ г/см}^3$, $n = 1,4378$, $\eta = 2,93 \text{ сПуаз}$. Раствор 0,2 М NaCl был приготовлен путем разбавления готового 5 М раствора и также был охарактеризован: $\rho = 1,0026 \text{ г/см}^3$, $n = 1,3339$, $\eta = 1,021 \text{ сПуаз}$.

Все эксперименты проводились в термостате при 25 °С.

3.3 Вискозиметрические исследования.

Все полученные образцы были охарактеризованы методом вискозиметрии в выбранных растворителях. Вискозиметрия сПААУ использовалась как первичная характеристика полимеров.

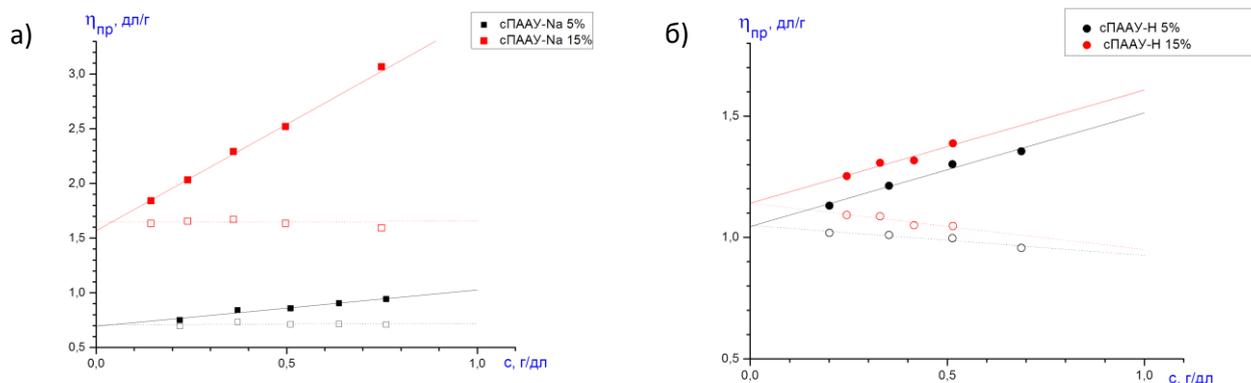


Рис. 12 Концентрационные зависимости приведенной вязкости сПААУ-Na (а) и сПААУ-H (б).

На рис 12 показан ход зависимости приведенной вязкости от концентрации для полимеров в различной форме. Как видно все зависимости линейны, полиэлектролитные эффекты не наблюдаются. Экстраполяцией зависимостей на бесконечное разбавление позволило нам определить значения характеристической вязкости макромолекул $[\eta]$. Используя наклоны прямых, можно вычислить константы Хаггинса (K') и константы Кремера (K'') в соответствии с соотношениями (1). Полученные значения представлены в таблице 2. Из зависимостей на рисунке 12 видно, что значение характеристических вязкостей вычисленных с помощью уравнений Хаггинса и Кремера совпадают, что подтверждает корректность выполненных измерений. Константы Хаггинса практически не меняются для полимеров при увеличении сшивающего агента, что свидетельствует о том, что термодиначески система не изменилась.

Таблица 2. Значения характеристических вязкостей, констант Хаггинса и Кремера.

Образец	$[\eta]$, дл/г	K'	K''
сПААУ-На 5%	0,7	0,88	0,02
сПААУ-Н 5%	1,05	0,42	-0,07
сПААУ-На 15%	1,61	0,79	-0,05
сПААУ-Н 15%	1,14	0,36	-0,15

Так же можно заметить, что значение характеристических вязкостей для полимеров содержащих 15% сшивающего агента выше, чем у полимеров содержащих 5%. Этот факт, скорее всего, вызван наличием межмолекулярно-сшитых макромолекул и образованием химической сетки.

3.4 Динамическое рассеяние света.

Для определения размеров молекул сПААУ и их ассоциатов использовали метод динамического рассеяния света. Функции распределения $\Psi(\tau)$ для всех образцов характеризовались двумя пиками. Зависимости $1/\tau$ от q^2 для всех исследованных образцов сПААУ аппроксимировались прямыми, из наклона которых были определены коэффициенты поступательной диффузии, соответствующие первому $D^{(1)}$ и второму пикам $D^{(2)}$. Концентрационная зависимость для коэффициентов диффузии не наблюдалась, поэтому были выбраны средние значения по экспериментальному разбросу данных. Из полученных коэффициентов диффузии по уравнению Стокса были определены значения гидродинамических радиусов $R^{(1)}$ и $R^{(2)}$. В таблице 3 представлены полученные значения.

Таблица 3. Значения коэффициентов поступательной диффузии и гидродинамических радиусов.

Объекты	$D \cdot 10^8, \text{ см}^2/\text{с}$	$R_h, \text{ нм}$
сПААУ-На 5%	19,0	11,3
	4,0	53,5
сПААУ-Н 5%	5,5	13,5
	1,0	74,5
сПААУ-На 15%	13,0	16,4
	2,0	106,9
сПААУ-Н 15%	4,0	18,7
	0,8	93,1

Для оценки доли крупных частиц в растворах полимеров W_2 необходимо учесть, что интенсивность рассеянного света зависит не только от концентрации сПААУ в растворе, но и от их размеров. При этом большие частицы рассеивают свет гораздо сильнее, чем малые [40,41]. Поэтому для оценки величины ω_2 распределение по временам релаксации τ было

пересчитано в распределение по гидродинамическим радиусам (рис 13).

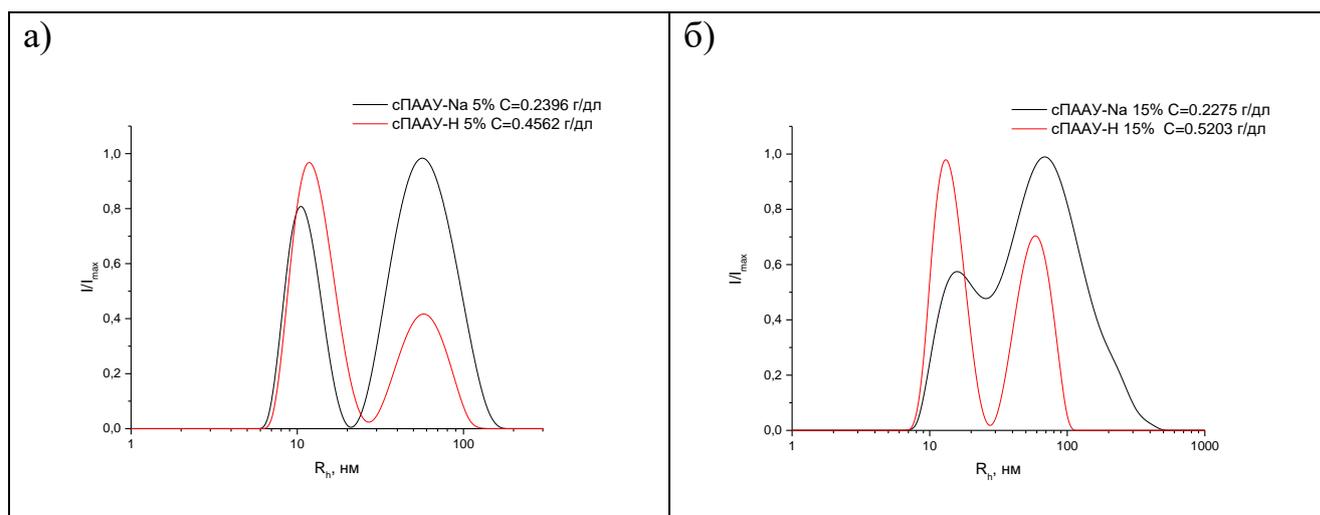


Рис. 13 Распределение по гидродинамическим радиусам для сПAAУ-На (а) и сПAAУ-Н (б) при угле 90° .

Это позволило определить площади первого и второго пика пиков v_1 и v_2 .

Расчет по формуле $\omega_2 = \frac{v_2/(R_h^{(2)})^3}{(v_2/(R_h^{(2)})^3 + v_1/(R_h^{(1)})^3)}$ показал, что доля крупных частиц

ω_2 в растворах сПAAУ содержащие 5 % сшивающего агента около 1 %, доля крупных частиц W_2 в растворах сПAAУ содержащие 15 % сшивающего агента около 4%.

Малое количество агрегатов позволяет нам пренебречь их наличием при вычислении молекулярных масс единичных молекул полимеров, используя формулу 28. Гидродинамический инвариант был взят $A_0 = 3,26 \cdot 10^{-10}$ Дж*град⁻¹*моль^{-1/3} [26].

Для сПAAУ с 5 % сшивателя первый пик соотносится к массе 200000, что, скорее всего, соответствует сшитым индивидуальным молекулам. Второй же пик соответствует нескольким сшитым молекулам. Аналогичный результат наблюдался ранее [26]. Для сПAAУ, содержащего 15 % сшивающего агента, первый пик, скорее всего, связан не с индивидуальными молекулами, а, со сшитыми двумя и более макромолекулами (табл. 4).

Таблица 4. Значения характеристических вязкостей, коэффициентов диффузии и молекулярных масс для сПААУ.

Объекты	$[\eta]$, дл/г	$D \cdot 10^8$, см ² /с	$M \cdot 10^{-3}$, Да
сПААУ-На 5%	0,7	19,0	180
		4,0	
сПААУ-Н 5%	1,05	5,5	200
		1,0	
сПААУ-На 15%	1,61	13,0	245
		2,0	
сПААУ-Н 15%	1,14	4,0	500
		0,8	

3.5 Двойное лучепреломление в потоке (эффект Максвелла).

Были изучены оптические свойства сПААУ с помощью двойного лучепреломления в потоке. Были получены зависимости двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для всех исследуемых образцов.

Как говорилось выше, коэффициент оптического сдвига представляет собой сумму вкладов, обусловленных собственной анизотропией макромолекулы, эффектом “микроформы” и эффектом “макроформы”. Исходя из этого, знак эффекта Максвелла будет зависеть от большего из трех эффектов. Необходимо отметить, что величины эффекта “микроформы” и эффекта “макроформы” всегда вносят положительный вклад в наблюдаемую величину $\Delta n/\Delta\tau$.

Все зависимости носят линейный характер (рис 14), что позволяет определить коэффициент оптического сдвига ($\Delta n / \Delta\tau$) для исследуемых образцов.

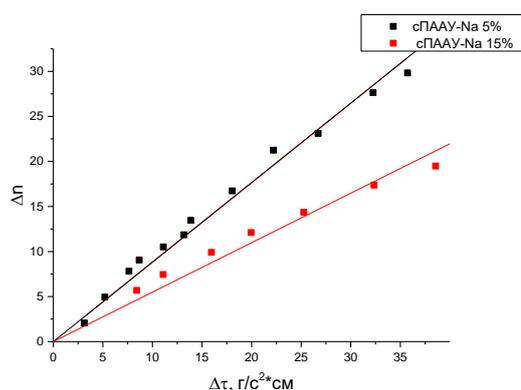
Таблица 5. Значения оптических коэффициентов сдвигов, углов ориентации и коэффициентов вращательного трения, отнесенных к вязкости растворителя.

Образец	Концентрация полимера, г/дл	$\Delta n / \Delta\tau * 10^{10}$, см*с ² /Г	χ/g , рад/с	W/η_0
сПААУ-На 5%	0,76	+88,2	$3*10^{-5}$	$1,73*10^{-15}$
	0,38	+54,9		
сПААУ-Н 5%	0,76	-1,1	-	-
сПААУ-На 15%	0,40	+54,9	$8,7*10^{-5}$	$5,02*10^{-15}$
	0,20	+63,8		
сПААУ-Н 15%	0,71	+1,8	-	-
	0,50	+2,0		

Как можно увидеть в таблице 5, значения $\Delta n / \Delta\tau$ для всех изученных образцы, кроме одного, имеют положительный знак. Это связано с тем, что в смешанном

растворителе инкремент показателя преломления не велик (и составляет всего 0,057), следовательно, роль оптических эффектов формы достаточно мала. Отрицательный знак эффекта Максвелла вызван отрицательным оптической анизотропии мономерной единицы ААУ, которая, в свою очередь, обусловлено наличием длинных и анизотропных боковых цепей в полимере. Следует, однако, отметить, что величина оптического коэффициента сдвига для полимера с 5 % сшивающего агента меньше, чем значения, наблюдавшиеся ранее для сПААУ-Н [26]. Это может быть объяснено более симметричной формой молекул сшитого полимера. Значение оптического коэффициента сдвига для полимера с 15% сшивающего агента (даже в смешанном растворителе) положительно. Этот факт можно интерпретировать как практически полное отсутствие собственной анизотропии оптической поляризуемости у достаточно сильно сшитых макромолекул-частиц. Наблюдаемый эффект Максвелла в данном случае будет определяться лишь эффектами формы (вносящими положительный вклад в ДЛП). Впрочем, эффекты формы в смешанном растворителе также не велики, что и обуславливает существенное отличие в величине ДЛП полимера в органическом и водном растворителях.

а)



б)

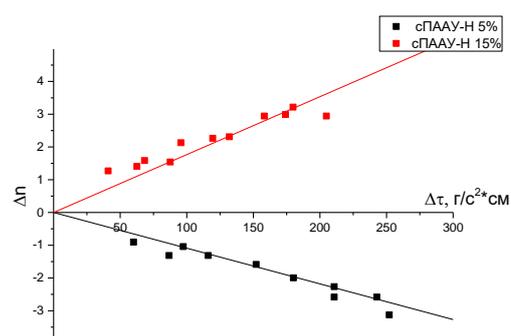


Рис. 14 Зависимость двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для сПААУ-На (а) и сПААУ-Н (б).

Из полученных данных, используя формулу 25, были оценены эффекты «микроформы» и «макроформы», а также собственная анизотропия макромолекул.

Таблица 6. Значения характеристической вязкости, коэффициентов диффузии, молекулярной массы, измеренный эффект ДЛП и рассчитанные эффекты «макроформы» $((\Delta n/\Delta\tau)_f)$, «микроформы» $((\Delta n/\Delta\tau)_{fs})$ и собственный анизотропный эффект $((\Delta n/\Delta\tau)_i)$.

№ образца	$[\eta]$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	$M \times 10^{-3}$, Да	$\Delta n/\Delta\tau$ $\times 10^{10}$, см*с ² /г	$(\Delta n/\Delta\tau)_f$ $\times 10^{10}$, см*с ² /г	$(\Delta n/\Delta\tau)_{fs}$ $\times 10^{10}$, см*с ² /г	$(\Delta n/\Delta\tau)_i$ 10^{10} , см*с ² /г
сПААУ-Н 5%	105	0,55	200	-1,1	0,57	1,65	-3,33
сПААУ-Н 15%	114	0,4	500	1,8	1,31	2,39	-1,90

Как видно из таблицы 6 собственная анизотропия у данных макромолекул отрицательная, что подтверждает выводы сделанные выше. Увеличение доли сшивающего агента приводит к уменьшению величины оптического коэффициента сдвига, что, скорее всего, связано с более симметричной формой сшитых макромолекул по сравнению с гауссовым клубком.

Также удалось определить характеристические значения углов ориентации (χ/g) для макромолекул в солевом растворе благодаря большому эффекту ДЛП. Эта величина однозначно определяет время ориентационной релаксации системы частиц независимо от их модельных свойств и может быть использована для экспериментального определения τ_0 ($\tau_0 = \frac{1}{6D_r}$) [38].

$$\frac{\chi}{g} = \frac{\tau_0}{2} = \frac{1}{12D_r}$$

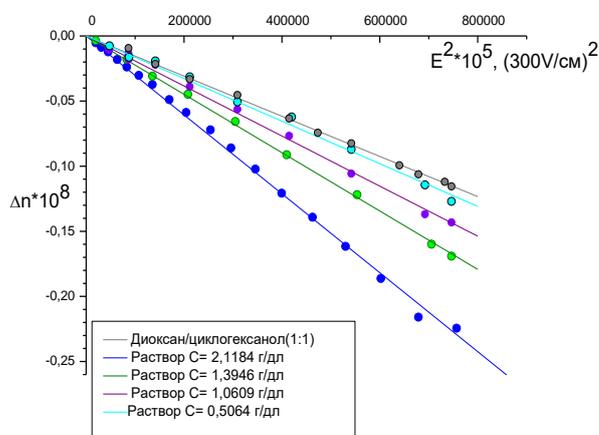
Отсюда определив коэффициент вращательной диффузии, по соотношению Эйнштейна — Смолуховского легко определить коэффициент вращательного трения (W) (таб. 5).

3.6 Электрическое двойное лучепреломление (эффект Керра).

В данной работе, также были изучены электрооптические и динамические свойства сПААУ-Н с помощью метода равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ).

Данные, полученные в результате изучения равновесного ЭДЛ, приведены на рисунке 15. Для сПААУ-Н с 5% сшивающего агента все зависимости линейны, из чего можно сделать вывод о том, что закон Керра выполняется в пределах использованного диапазона напряженностей электрического поля. Для сПААУ-Н с 15% сшивающего агента зависимости линейные только на начальном участке, далее происходит «загиб» прямой, что свидетельствует о сильной полидисперсности образца, поэтому для вычисления постоянной Керра использовался только начальный участок зависимости (при малых напряженностях электрического поля).

а)



б)

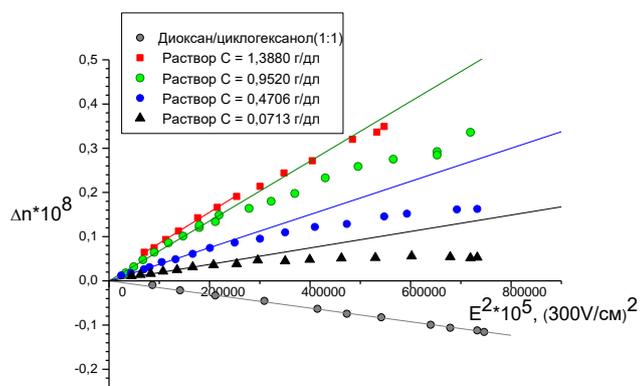


Рис. 15 Зависимости двулучепреломления (Δn) от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля (E^2) для растворов сПААУ-Н 5% (а) и сПААУ-Н 15%. (б) при различных концентрациях

Концентрационные зависимости постоянных Керра полимеров представлены на рисунке 16. Следует отметить нелинейный характер зависимостей, вследствие чего экстраполяция к нулевой концентрации не представляется

возможной. Однако, можно сделать вывод о знаке электрооптического эффекта, который согласуется по величине со знаком оптического коэффициента сдвига и изменяется с отрицательного на положительный при увеличении процента сшивателя. Отрицательный знак постоянной Керра для образца с 5% сшивкой согласуется по знаку и величине с результатами, полученными ранее для ПААУ без сшивателя и с 2% сшивателем [26], что свидетельствует о том, что электрооптический эффект в этих полимерах обусловлен ориентацией боковых оптически анизотропных фрагментов, содержащих полярные амидные и карбоксильные группы.

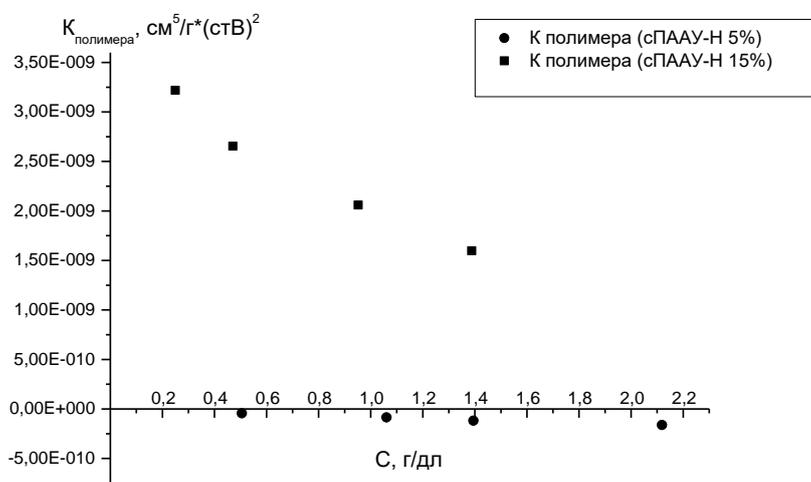


Рис. 16 Концентрационные зависимости постоянной Керра для сПААУ-Н 5% и сПААУ-Н 15%.

Изменение знака электрооптического эффекта, при увеличении доли сшивателя при синтезе согласуется с изменением знака эффекта Максвелла, т.е. с анизотропией поляризуемости сшитых макромолекул.

Анализ установления и свободной релаксации электрооптического эффекта, а также изучение поведения макромолекул в синусоидально-импульсном поле, как уже было сказано в теоретической части (2.3), может дать информацию о полидисперсности, коэффициенте вращательной диффузии макромолекул, а также о характере электрооптического эффекта.

На рис. 17 представлены зависимости приведенного двойного лучепреломления от логарифма частоты приложенного синусоидально-импульсного поля. По полувысоте спада дисперсионных кривых с использованием формулы (15) были получены времена релаксации дипольной ориентации, представленные в таблице 7.

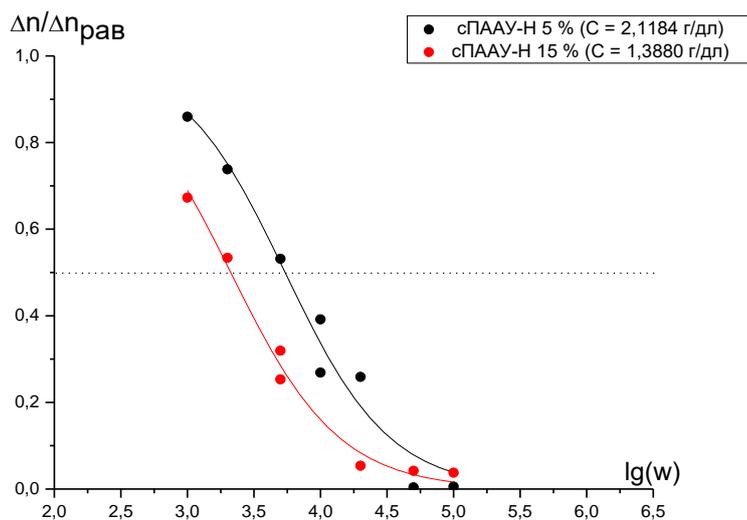


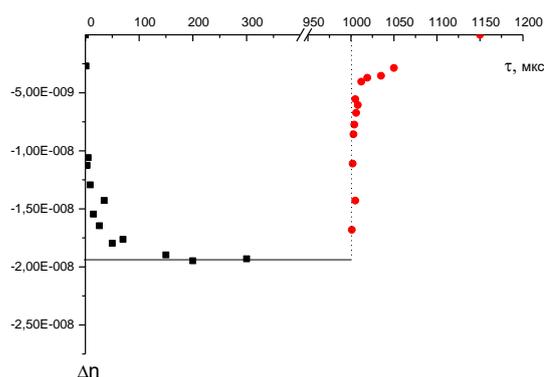
Рис. 17 Приведенного двойного лучепреломления от логарифма частоты приложенного синусоидально-импульсного поля.

Ширина дисперсионной кривой свидетельствует о значительной полидисперсности изучаемых образцов.

Согласно уравнению (16) анализ зависимости приведенного двойного лучепреломления от времени после окончания действия электрического поля (пунктир на рис. 18) позволил нам получить средние времена свободной релаксации для изученных полимеров (рис. 19, таблица 7).

На рисунке 18 представлена зависимость двойного лучепреломления от времени в течение действия прямоугольно-импульсного поля.

а)



б)

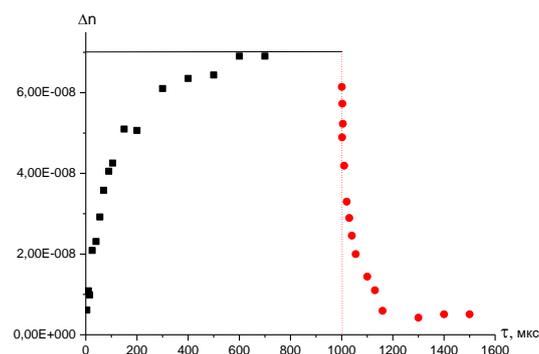


Рис. 18 Зависимость величины двойного лучепреломления от времени для сПААУ-Н 5% ($C = 2,1184$ г/дл, $E^2 = 4,5 \cdot 10^3$ стВ²/см²) (а) и сПААУ-Н 15% ($C = 1,388$ г/дл, $E^2 = 3,5 \cdot 10^3$ стВ²/см²) (б).

Полученные значения времени свободной релаксации ЭДЛ могут быть использованы для определения коэффициента вращательного трения макромолекул и параметра асимметрии формы F , полученного с помощью уравнения (20). Полученные данные представлены в таблице 7.

Следует отметить, что вид зависимостей свободной релаксации электрооптического эффекта также свидетельствует о полидисперсности изучаемых образцов (таб. 7).

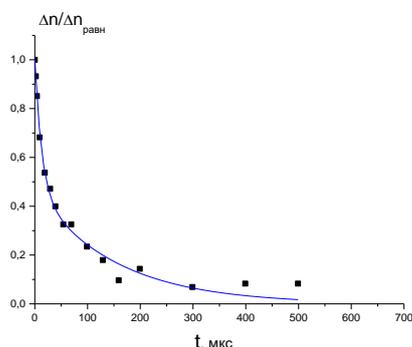


Рис. 19 Зависимость приведенного двойного лучепреломления от времени после окончания действия электрического поля для сПААУ-Н 15% ($C = 1,388$ г/дл, $E^2 = 3,5 \cdot 10^3$ стВ²/см²).

Таблица 7. Значения времен ориентационной релаксации (τ_d) и свободной релаксации (τ_f), значение коэффициента вращательного трения приведенного к вязкости растворителя и параметра асимметрии формы F.

Образец	$\tau_d \cdot 10^6, \text{ с}$	$\tau_f \cdot 10^6, \text{ с}$	W/η_0	F
сПААУ-Н 5%	3,7	18	$1,52 \cdot 10^{-16}$	0,42
сПААУ-Н 15%	3,3	120	$1,69 \cdot 10^{-16}$ $1,01 \cdot 10^{-15}$	0,42

Экспериментально установленное соотношение времен ориентационной и свободной релаксаций можно объяснить тем, что молекулы сПААУ не имеют постоянного макроскопического дипольного момента в отсутствие электрического поля [26]. В исследованных образцах, электрическое двулучепреломление обусловлено переориентацией дипольных групп в боковых цепях, присоединенных непосредственно к основной цепи и влекущих за собой ориентацию основной цепи полимера, что типично для гребнеобразных полимеров схожей химической структуры.

Интересно сопоставить значения W/η_0 полученные из эффекта Керра и эффекта Максвелла. Также интересно сравнить гидродинамические радиусы макромолекул, рассчитанные из формулы 18 по времени свободной релаксации, с радиусами полученные из динамического рассеяния света (табл. 8).

Таблица 8. Значения коэффициента вращательного трения приведенного к вязкости 0,2М NaCl (ДЛП) и диоксан/циклогексанол (ЭДЛ), гидродинамические радиуса полученные методами ЭДЛ и ДРС.

Объекты	W/η ₀ ДЛП	W/η ₀ ЭДЛ	R _h , нм ЭДЛ	R _h , нм ДРС
сПААУ-Na 5%	1,73*10 ⁻¹⁵	-	-	11,3 53,5
сПААУ-Н 5%	-	1,52*10 ⁻¹⁶	18,2	13,5 74,5
сПААУ-Na 15%	5,02*10 ⁻¹⁵	-	-	16,4 106,9
сПААУ-Н 15%	-	1,69*10 ⁻¹⁶ 1,01*10 ⁻¹⁵	18,9 34,3	18,7 93,1

Как видно из таблицы 8 значения приведенного коэффициента трения, полученного методом ДЛП на порядок больше, чем приведенный коэффициент трения, полученный методом ЭДЛ. Это связано в первую очередь с сильной полидисперсностью полимера по размерам. В таких условиях значение характеристического угла ориентации могут быть существенно завышены, по сравнению с данными, получаемыми из релаксации ЭДЛ. Также не стоит забывать, что мы сравниваем разные гидродинамические системы (разные растворители и разные формы полимера: кислотная и солевая). Это также может оказать влияние на сравниваемые релаксационные характеристики.

Вывод.

1. Изучены свойства сшитых поли-11-акриламидундекановой кислоты и поли-11-акриламидундеканоата натрия с 5% и 15% (мол.) сшивающего агента (N,N'-метилен-бис-акриламид) в органической и водной средах.
2. Определены гидродинамические и оптические параметры для исследуемых объектов.
3. Показано, что в процессе сшивки при малых концентрациях сшивающего агента (5%) преимущественно происходит внутримолекулярная сшивка. При увеличении сшивающего агента до 15% происходит рост межмолекулярно-сшитых систем.
4. Определенные разными методами гидродинамические размеры сшитых макромолекул хорошо коррелируют между собой и с результатами, полученными в более ранних работах.

Список литературы

1. Holmberg K. et al. Surfactants and polymers in aqueous solution. John Wiley & Sons, 2002. 545 p.
2. Schramm L.L. Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry. Cambridge university press, 2000.
3. Manisha mishra et al. Basics and Potential Applications of Surfactants // Int. J. PharmTech Res. 2009. Vol. 1, № 4. P. 1354–1365.
4. Lu H, Wang J, Song Z, Yin L, Zhang Y, Tang H, Tu C, Lin Y, Cheng J Recent advances in amino acid N-carboxyanhydrides and synthetic polypeptides: chemistry, self-assembly and biological applications. Chem Commun 2014. 50:139–155.
5. Multifaceted development and application of biopolymers for biology, biomedicine and nanotechnology In: Dutta PK, Dutta J (ed) Advances in polymer science. 2013. Vol. 254, 346 p.
6. Wang J, Warner IM Chiral separations using micellar electrokinetic capillary chromatography and a polymerized chiral micelle. Anal Chem 1994. 66:3773–3776.
7. Palmer CP, McCarney JP Developments in the use of soluble ionic polymers as pseudo-stationary phases for electrokinetic chromatography and stationary phases for electrochromatography. J Chromatogr A 2004. 1044:159–176.
8. Fujimoto C, Fujise Y, Kawaguchi S Macromolecular surfactant as a pseudo-stationary phase in micellar electrokinetic capillary chromatography. J Chromatogr A 2000. 871:415–425.
9. Tian L, Yam L, Wang J, Uhrich KE, Tat H Core crosslinkable polymeric micelles from PEG–lipid amphiphiles as drug carriers. J Mater Chem 2004. 14:2317–2324.
10. Leydet A, Barthelemy P, Boyer B, Lamaty G, Roque JP, Bousseau A, Evers M, Henin Y, Snoeck R, Ikeda S, Reymen D, Clercq E Polyanion inhibitors of human

immunodeficiency virus and other viruses. 1. Polymerized anionic surfactants. *J Med Chem* 1995. 38:2433–2440.

11. Leydet A, Barragan V, Boyer B, Montéro JL, Roque JP, Witvrouw M, Este J, Snoeck R, Andrei G, Clercq E Polyanion inhibitors of human immunodeficiency virus and other viruses. 5. Telomerized anionic surfactants derived from amino acids. *J Med Chem* 1997. 40:342–349.

12. Yan F, Texter J Capturing nanoscopic length scales and structures by polymerization in microemulsions. *Soft Matter* 2006. 2:109–118.

13. Gerber MJ, Walker LM Controlling dimensions of polymerized micelles: micelle template versus reaction conditions. *Langmuir* 2006 22:941–948.

14. Miller SA, Ding JH, Gin DL Nanostructured materials based on polymerizable amphiphiles. *Curr Opin Colloid Interface* 1999. Sci 4:338–347.

15. Hentze H-P, Kaler EW Polymerization of and within selforganized media. *Curr Opin Colloid Interface* 2003. Sci 8:164–178.

16. Zhang Y, Chan HF, Leong KW Advanced materials and processing for drug delivery: the past and the future. *Adv Drug Deliv Rev* 2013. 65:104–120.

17. Зорин И.М. Закономерности структурообразования полимеризуемых ионных ПАВ; их полимеризация и другие химические превращения в различных дисперсионных средах: Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Санкт-Петербургский государственный университет, 2014.

18. Hyde A.J., Robb D.J.M. The apparent molecular weights of polymerized soap micelles. *J. Phys. Chem.* 1963. Vol. 67, № 10. P. 2089–2092.

19. Larrabee C., Sprague E. Radiation-induced polymerization of sodium 10-undecenoate in aqueous micelle solutions. *J. Poly. Sci.: Poly. Lett. Ed.* 1979. Vol. 17. P. 749–751.

20. Yasuda Y., Rindo K., Aoki S. Spontaneous polymerization of amphiphilic vinyl monomers, 1. Spontaneous polymerization of sodium dodecyl 2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl phosphate. *Makromol. Chem.* 1992. Vol. 193, № 11. P. 2875–2882.
21. Yasuda Y., Rindo K., Aoki S. Spontaneous Polymerization of Amphiphilic Vinyl Monomers V. Effect of Sodium Chloride on Spontaneous Polymerization of Sodium Dodecyl 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl Phosphate. *Polym. J.* 1993. Vol. 25, № 11. P. 1203–1205.
22. Yasuda Y., Rindo K., Aoki S. Spontaneous Polymerization of Amphiphilic Vinyl Monomers V. Effect of Sodium Chloride on Spontaneous Polymerization of Sodium Dodecyl 2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyl Phosphate. *Polym. J.* 1993. Vol. 25, № 11. P. 1203–1205.
23. Aoki S., Morimoto Y., Nomura A. Spontaneous Polymerization of Micelle-Forming Styryl Ammonium Derivatives in Water. *Polym. J.* 1996. Vol. 28, № 11. P. 1014–1016.
24. Hamid S., Sherrington D. Polymerized micelles: Fact or fancy? *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986. № 12. P. 936–938.
24. Hamid S.M., Sherrington D.C. Novel quaternary ammonium amphiphilic (meth)acrylates: 1. Synthesis, melting and interfacial behaviour. *Polymer.* 1987. Vol. 28, № 2. P. 325–331.
25. Zorin I.M., Reznichenko T.S., Bilibin A.Y. Polymerized micelles. Fixation of micelle structure by the core cross-linking. *Polym. Bull.* 2006. Vol. 57, № 1. P. 57–60.
26. N. V. Tsvetkov & E. V. Lebedeva & A. A. Lezov & A. N. Podseval'nikova & L. I. Akhmadeeva & M. E. Mikhailova Conformational, optical, electro-optical, and dynamic characteristics of cross-linked poly(N-acryloyl-11-aminoundecanoic acid). *Colloid Polym Sci* 2014. 292:2727–2733.

27. Klenin K, Hammermann M, Langowski J Modeling dynamic light scattering of supercoiled DNA. *Macromol* 2000 33:1459–1466.
28. Zakharova JA, Otdelnova MV, Ivleva EM, Kasaikin VA, Zezin AB, Kabanov VA Poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) sodium dodecyl sulfate complexes. Formation and supramolecular organization in salt containing aqueous solutions. *Polymer* 2007. 48:220–228.
29. Crassous JJ, Wittemann A, Siebenbürger M, Schrunner M, Drechsler M, Ballauff M Direct imaging of temperature-sensitive coreshell latexes by cryogenic transmission electron microscopy. *Colloid Polym Sci* 2008. 286:805–812.
30. Yoshida E Electrostatic cross-linking-induced self-assembly of poly(allylamine hydrochloride) using Allura Red AC. *Colloid Polym Sci* 2013. 291:993–1000.
31. Newman J, Tracy J, Pecora R Dynamic light scattering from monodisperse 2311 base pair circular DNA: ionic strength dependence. *Macromol* 1994. 27:6808–6811.
32. Lin H-L, Yu TL, Cheng C-H Reentrant behavior of poly(vinyl alcohol) borax semidilute aqueous solutions. *Colloid Polym Sci* 2000. 278:187–194.
33. Tsvetkov NV, Andreeva LN, Lebedeva EV, Strelina IA, Lezov AA, Podseval'nikova AN, Mikusheva NG, Ivanova VO, Makarov IA, Zorin IM, Optical, dynamic, and electro-optical properties of poly(N-acryloyl-11-aminoundecanoic acid) in solutions. *Polym Sci A* 2011. 53:666–677.
34. Tsvetkov NV, Lebedeva EV, Lezov AA, Podseval'nikova AN, Akhmadeeva LI, Zorin IM Macromolecules of poly-(12-acryloylaminododecanoic acid) in organic solvent: synthesis and molecular characteristics. *Polymer* 2014. 55:1716–1723.
35. Tsvetkov VN Flow birefringence. In: Ke B (ed) *Newer methods of polymer characterization*, chapt 14. Wiley (Interscience), New York, 1964. pp 563–665.

36. Tsvetkov VN, Andreeva LN Anisotropy of segments and monomer units of polymer molecules. In: Brandrup J, Immergut EH (eds) Polymer handbook, chapt. 4. Wiley (Interscience), New York, 1975. pp 377–385.
37. Tsvetkov VN Rigid-chain polymers. Consult Bur Plenum, London 1989.
38. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
39. Langevin M.P. Physique – Sur les birefringences electrique et magnetique. Compt. Rend. 1910. T. 151. S. 457-478.
40. Born M. Electronentheorie des natuerlichen optischen drehung-svemogens isotoper und anisotroper Flussigkeiten. Ann. Phys. 1918. Bd. 55. S. 177-240.
41. Stuart H.A., Peterline A. – in.: Das Macromolekull in Lossungen. – Berline.: Springer. 1953.- 782 s.
42. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы, Наука, 1986г.
43. Benoit H. Electro-optique-theorie de l' effet Kerr d une solution soumies a une impulsione electrique rectangulare. Compt. Rend. 1949. T. 229. P. 30 – 32.
44. Камминс, Пайкс, Спектроскопия оптического смешения. М.: Мир, 1978.
45. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. Химия. 1970. 320с.
46. Готлиб Ю.Я., Светлов Ю.А., Даринский А.А. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Наука, 1986.
47. Лезов А.В. Электрическое двойное лучепреломление и его релаксация в растворах жесткоцепных полимеров с различным строением молекулярных цепей, диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Ленинград, ЛГУ, 1987.
48. Peterlin A., Stuart H.A. in : Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. - Herausgeb. A. Euckon, K. Wolf. Leipzig, 1943. Bd. 8. Abschnitt 1B, S. 1 – 115

49. Дебай П., Закк Г. Теория электрических свойств молекул. М., Л.: Главная редакция общетехнической литературы. 1936. 142с.
50. Benoit H. Electro-optique. – Sur un dispositif de mesure de l'effet Kerr par impulsion electriques isolees. Compt. Rend. 1949. T. 228. P. 1716-1720.
51. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир. 1971. 440с.
52. W.Kuhn. Dielektrische relaxation von hochpolymeren II. Helvetica chemica acta. 1950. Vol. 33. №261. P.2057.
53. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1982.
54. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Корнеева Е.В., Лавренко П.Н Оптическая анизотропия и гибкость цепных боковых групп гребнеобразных молекул (полиалкилакрилаты). Доклады АН СССР. 1986. т. 290. с. 334-338.
55. Цветков В.Н., Харди Д., Штенникова И.Н., Корнеева Е.В., Пирогова Г.Ф. Конформационные свойства полимерных молекул с цепными боковыми группами. Высокомолекулярные соединения. 1969. т. 11. с. 349-356.
56. Погодина Н.В., Поживилко К.С., Евлампиева Н.П., Мельников А.Б., Бушин С.В., Диденко С.А., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. Гидродинамические и электрооптические свойства и молекулярные характеристики нитрата целлюлозы в растворах. Высокомолекулярные соединения. 1981. т. 23А. с. 1252-1258.
57. Лавренко П.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Овсипян А.М., Финкельман Х. Динамическое и электрическое двулучепреломление в растворе гребнеобразного полимера с боковыми мезогенными группами. Высокомолекулярные соединения. 1993. т. 35А. №10. с. 1620-1624.
58. А.М. Шур Высокомолекулярные соединения. Москва «Высшая школа», 1981.

59. Ли Д. Именные реакции. Механизмы органических реакций. Бинوم. Лаборатория знаний, 2006. 456 р.