

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIV

1972

№ 1

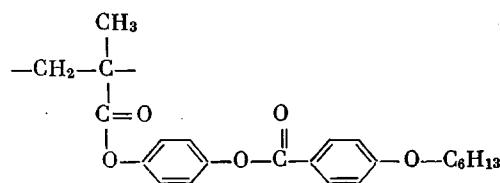
УДК 541.64:539(107+2):532.77

ВНУТРИ- И НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОРЯДОК В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ С АНИЗОТРОПНО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИМИ ЦЕПНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

*В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. И. Константинов,
Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель*

В недавно опубликованной работе [1] было показано, что в разбавленных растворах поли-*n*-метакрилфениловых эфиров *n*-алкоксибензойных кислот (ПЭАК) имеет место внутримолекулярный ориентационный порядок мезоморфного типа, при котором боковые цепи в пределах каждой молекулы образуют подвижную жидкокристаллическую структуру. При этом оказалось, что свертывание макромолекул в термодинамически плохом растворителе сопровождается улучшением ориентационного порядка в их боковых группах вследствие уменьшения взаимодействия полимер — растворитель, конкурирующего с взаимодействием между боковыми цепями внутри полимерной молекулы.

В настоящей работе эти исследования продолжены с образцом полифенилметакрилового эфира гексилоксибензойной кислоты (ПЭГК) — полимера, отличающегося от исследованных в работе [1] длиной бокового алкильного радикала. Его структурная формула



Молекулярный вес полимера, определенный по седиментации и диффузии его растворов, $M_{SD} = 1,75 \cdot 10^5$.

В качестве растворителя был использован бензол, который при комнатной температуре является термодинамически плохим растворителем для ПЭГК. Это позволило путем вариации температуры изучить влияние качества растворителя на внутри- и надмолекулярную организацию в растворе.

В качестве характеристики внутри- и надмолекулярной организации в растворах ПЭГК было использовано их двойное лучепреломление в постоянном и синусоидальном электрических полях (эффект Керра).

Так же как и в растворах высших гомологов, изученных в работе [1], в растворах ПЭГК было обнаружено большое электрическое двойное лучепреломление, по абсолютной величине в восемь раз превосходящее двойное лучепреломление в растворах мономера ЭГК равной концентрации. Этот факт свидетельствует о значительной величине «кинетических единиц», ответственных за наблюдаемый эффект в растворах полимера, и о высокой степени ориентационного полярного порядка в структуре этих единиц.

При всех температурах и использованных напряженностях поля E электрическое двойное лучепреломление Δn оказалось пропорциональным квадрату напряженности поля (рис. 1). Из наклонов прямых $\Delta n = f(E^2)$

были определены константы Керра $K = \frac{\Delta n}{cE^2}$ (где c — концентрация раствора).

На рис. 2 представлена температурная зависимость константы K для растворов ПЭГК при двух различных концентрациях. Как следует из приведенных данных, в области повышенных температур ($25-50^\circ$) двойное лучепреломление отрицательно и по абсолютной величине резко возрастает с понижением температуры (т. е. с ухудшением термодинамического качества растворителя). При этом величина постоянной Керра практически не зависит от концентрации, что указывает на молекулярную природу наблюдавшегося эффекта.

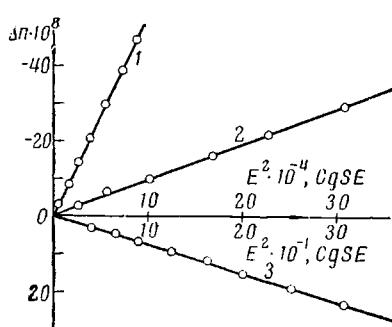


Рис. 1. Зависимость электрического двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 при 24 (1), 40 (2) и 19° (3)

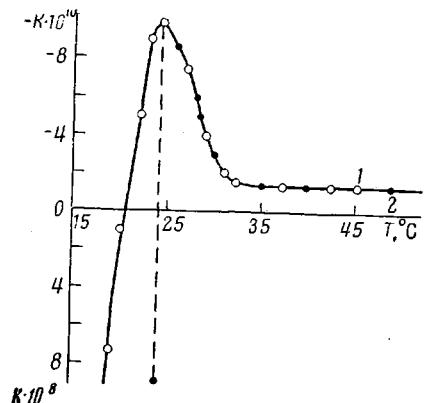


Рис. 2. Зависимость константы Керра K от температуры, $c = 0,77$ (1) и $1,4$ г / 100 см 3 (получена термостатированием раствора при 24° в течение 8 час.) (2)

К такому же выводу приводит изучение частотной зависимости эффекта Керра в области температур $25-50^\circ$. Соответствующие результаты представлены кривой 1 рис. 3, где на оси ординат отложено отношение двойного лучепреломления Δn_v в поле частоты v к двойному лучепреломлению Δn_0 в постоянном поле (с равными эффективными напряжениями). Величина $\Delta n_v / \Delta n_0$ остается неизменной во всей исследованной области частот (до $v = 2,5 \cdot 10^3$ Гц). Отсутствие заметной дисперсии эффекта Керра до $v = 2,5 \cdot 10^3$ Гц означает, что время τ дипольно-ориентационной релаксации в исследуемом растворе значительно меньше $5 \cdot 10^{-5}$ сек. Используя соотношение [1]

$$R_\tau = (kT\tau / 4\pi\eta_0)^{1/2}, \quad (1)$$

где η_0 — вязкость растворителя, находим для среднего радиуса эквивалентной сферы, моделирующей кинетическую единицу, ориентируемую электрическим полем, величину $R_\tau \ll 250$ Å. Эта величина соответствует молекулярным размерам исследуемого полимера, которые могут быть оценены по коэффициенту диффузии полимера в растворе и составляют $R_d = (\bar{h}^2)^{1/2} = 200$ Å.

Таким образом, так же как и в случае других гомологов ПЭАК [1], отрицательное двойное лучепреломление в растворах ПЭГК является следствием ориентации дипольных молекул этого полимера, а увеличение этого эффекта с понижением температуры есть результат улучшения внутримо-

лекулярного порядка в боковых группах, склонных к образованию жидкокристаллической фазы.

Существенно отличные явления наблюдаются в растворах ПЭГК при дальнейшем понижении температуры и приближении ее к температуре осаждения полимера из раствора (лежащей в области 10–12° для исследованных концентраций). Понижение температуры (ниже 24°) приводит к уменьшению отрицательных значений K до нуля и появлению положительного двойного лучепреломления, превышающего максимальные отрицательные константы Керра в 100 раз (рис. 2). К таким же большим положительным значениям K приводит длительное (~8 час.) термостатирование раствора при 24° (рис. 2).

Такое возрастание положительного двойного лучепреломления со временем означает, что наблюдаемый эффект имеет надмолекулярную природу и вызван образованием молекулярных агрегатов с упорядоченной внутренней структурой, размеры которых увеличиваются с течением времени.

Количественные сведения о размерах агрегатов могут быть получены при изучении частотной зависимости положительного электрооптического эффекта. Эта зависимость представлена кривыми 2–5 рис. 3, иллюстрирующими резкое уменьшение двойного лучепреломления с увеличением частоты приложенного поля. Наличие дисперсии двойного лучепреломления означает, что за наблюденный эффект ответственна дипольная ориентация молекулярных агрегатов, а его положительный знак позволяет утверждать, что направление дипольного момента в агрегате близко к направлению его наибольшей оптической поляризуемости.

Дисперсионные кривые резко смещаются в область весьма низких частот как при понижении температуры, так и при увеличении длительности термостатирования, что указывает на соответствующее возрастание размеров агрегатов. Использование кривых рис. 3 и формулы (1) позволяет оценить время ориентационной релаксации τ и радиусы гидродинамически эквивалентных сферических частиц, моделирующих структуру раствора.

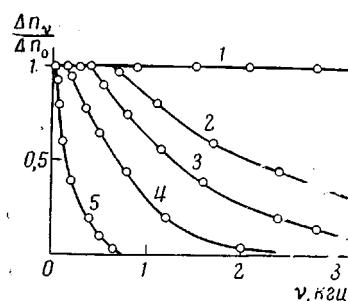


Рис. 3. Зависимость относительного электрического двойного лучепреломления $\Delta n_v / \Delta n_0$ от частоты поля ν при различных временах термостатирования раствора: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 8 час.

Время, часы	0,5	1	3	8
$\tau \cdot 10^5$, сек.	8	14	26	140
$R, \text{ \AA}$	350	420	520	910

Еще резче проявляется образование надмолекулярной структуры в растворе при понижении температуры до 18–20°. В этих условиях агрегаты достигают уже макроскопических размеров, хотя раствор находится при температурах на 8–10° выше температуры разделения фаз. Структурообразование происходит тем более интенсивно, чем выше концентрация раствора, и при достаточно высоких концентрациях раствор приобретает структуру лиотропного жидкого кристалла.

Следует заметить, что образование неупорядоченных ассоциатов в растворах полимеров вблизи температуры расслаивания наблюдалось и ранее [2]. Однако описываемая в настоящей работе надмолекулярная структура весьма существенно отличается от обнаруженных ранее наличием ориентационного порядка не только осевого, но и полярного. Эта особенность есть следствие специфического строения изучаемых полимерных молекул, боковые цепные радикалы которых играют активную роль в формировании ме-

зоморфного нематического порядка как на внутри-, так и на надмолекулярном уровнях.

Этой же спецификой строения боковых групп объясняется и изменение знака эффекта Керра при переходе от растворов мономера к молекулярным растворам полимера и далее к его надмолекулярной структуре.

Как следует из приведенной выше структурной формулы полимера, основную часть его бокового радикала составляет остаток гексилоксибензойной кислоты — соединения, образующего термотропный нематический жидкий кристалл с положительной оптической и диэлектрической анизот-

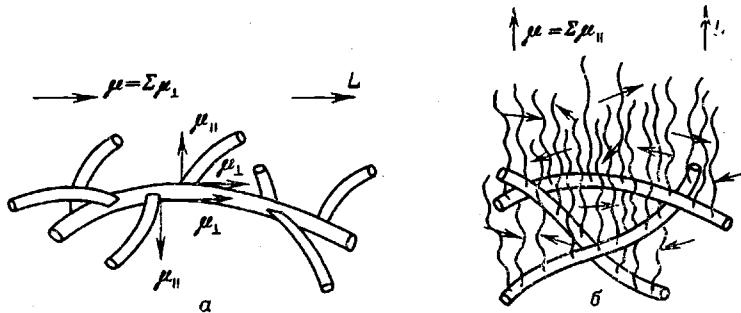


Рис. 4. К объяснению знака и величины электрического двойного лучепреломления в молекулярном (а) и агрегированном (б) растворах

тропией [3]. Это значит, что дипольный момент молекулы гексилоксибензойной кислоты составляет незначительный угол с продольной осью молекулы (т. е. осью ее наибольшей оптической поляризуемости) [4]. Последнее относится также к мономеру ЭГК, который в растворе дает положительный эффект Керра [1].

Напротив, в молекулярном растворе ПЭГК электрическое двойное лучепреломление отрицательно, хотя в его возникновении основная роль принадлежит боковым анизотропным группам макромолекулы. Причина этого, как уже указывалось ранее [1], состоит в том, что кинетической единицей в эффекте Керра в молекулярном растворе полимера является вся макромолекула (или ее значительная часть). При этом осью ориентационного порядка L в макромолекуле, а потому и осью ее диполя является направление ее главной цепи, к которому боковые цепи нормальны и, следовательно, создают минимум поляризуемости в направлении молекулярной оси.

Таким образом, при ориентации макромолекулы полимера в электрическом поле активную роль играют нормальные составляющие диполей боковых групп μ_{\perp} , тогда как продольные их составляющие μ_{\parallel} оказываются взаимно компенсированными (рис. 4, а).

Ситуация существенно меняется при образовании молекулярных агрегатов. Здесь ориентационное взаимодействие боковых цепей происходит уже не только внутри одной молекулы, но и между боковыми группами, входящими в состав различных молекул, образующих агрегаты. В результате такого взаимодействия ось ориентационного порядка L внутри агрегата задается направлением цепей боковых групп, а не направлением основных молекулярных цепей, которые в агрегате могут быть и не упорядочены. Схема такого расположения представлена на рис. 4, б.

При этом внутри агрегата однородно ориентированы не только продольные оси цепных боковых групп макромолекул, но также и продольные составляющие диполей боковых групп μ_{\parallel} . Напротив, нормальные составляющие диполей боковых групп μ_{\perp} не образуют ориентационно упорядоченной системы (в отличие от того, что имеет место в неагрегированной молекуле ПЭПК).

Таким образом, в полярно упорядоченном агрегате суммарный диполь-

ный момент направлен вдоль оси его наибольшей поляризуемости (ось ориентационного порядка), что приводит к положительному знаку надмолекулярного эффекта Керра, так же как это имеет место в случае молекулярного эффекта Керра, наблюдавшегося в растворе мономерных молекул ЭПК.

Механическая ориентация агрегатов в потоке по данным Штенниковой и Колбина также приводит к появлению большого положительного двойного лучепреломления; это значит, что ось наибольшей геометрической протяженности агрегата совпадает с осью его наибольшей поляризуемости.

Нетрудно видеть, что электрооптические свойства исследованного здесь лиотропного жидкокристаллического вещества, возникающего в области температур предпереходной к разделению фаз ПЭГК — растворитель, аналогичны электрооптическим свойствам алкилоксибензойных кислот как в их термотропном нематическом состоянии, так и в области температур, предпереходной к этому состоянию [3].

В заключение авторы приносят благодарность И. Н. Штенниковой и Е. В. Корнеевой за определение молекулярного веса исследованного полимера.

Выводы

1. Изучена температурная зависимость двойного лучепреломления бензольных растворов полифенилметакрилового эфира гексилоксибензойной кислоты (ПЭГК) в постоянном и переменном (синусоидальном) электрических полях.
2. Показано, что для изученного полимера в растворе характерно наличие высокого внутримолекулярного ориентационного полярного порядка в боковых цепных радикалах, содержащих группы, способные к образованию термотропных нематических жидких кристаллов.
3. В области температур, предпереходной к разделению фаз полимер — растворитель, обнаружен переход от внутримолекулярного к надмолекулярному ориентационно-полярному порядку мезоморфного типа, при котором боковые цепи ПЭГК образуют лиотропный жидкий кристалл.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
11 VI 1970

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А11, 2528, 1969.
2. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 1, 857, 1959.
3. Е. И. Рюмцев, В. Н. Цветков, Оптика и спектроскопия, 26, 607, 1969.
4. В. А. Маринин, В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, 9, 1389, 1939.

INTRA- AND SUPRAMOLECULAR LIQUID-CRYSTALLINE ORDER IN SOLUTIONS OF POLYMER MOLECULES WITH ANISOTROPICALLY INTERACTING CHAIN SIDE GROUPS

V. N. Tsvetkov, E. I. Ryumtsev, I. I. Konstantinov,
Yu. B. Amerik, B. A. Krentsel

Summary

The temperature dependence of the electrical birefringence has been studied in solutions of polyphenylmethacrylyl ester of hexyloxybenzoic acid (PEHA) in benzene. The experimental data obtained show that a liotropic liquid crystal is formed in solution in the temperature range preceding the phase separation: polymer-solvent. With decreasing temperature, a transition from the intramolecular to supramolecular orientation polar order of mesomorphic type takes place, in which the side chains of PEHA macromolecules form a mobile liquid-crystalline structure.