

УДК 541.64:535.5

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ
ПОРЯДОК И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОЛЕКУЛ ПОЛИЭФИРОВ АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

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

Изучена зависимость от молекулярного веса равновесных и неравновесных электрооптических свойств (эффект Керра) растворов метакрилфениловых эфиров цетил- и нонилоксибензойных кислот. Экспериментальные данные по дисперсии эффекта Керра указывают на большие размеры внутримолекулярных доменов, ориентируемых синусоидальным электрическим полем. Время ориентации τ этих доменов в электрическом поле велико ($\tau \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ сек) и практически не зависит от молекулярного веса полимера, что является результатом большой относительной подвижности этих доменов. Экспериментально обнаруженное увеличение равновесных констант Керра K с ростом молекулярного веса M (в гауссовой области M) является следствием внутримолекулярного мезоморфного состояния в боковых цепях полизифиров.

С целью изучения зависимости электрооптических характеристик макромолекул от их молекулярного веса M было измерено электрическое двойное лучепреломление Δn (эффект Керра) растворов ряда фракций полизифиров цетил- (C_{16}) и нонилоксибензойных (C_9) кислот в переменном синусоидальном электрическом поле.

В качестве растворителя был использован тетрахлорметан. Фракции полизифиров были получены методом дробного осаждения из бензольных растворов. Осадителем служил ацетон. Молекулярные веса фракций были определены диффузионно-седиментационным методом и охватывают интервал $(0,28-19,1) \cdot 10^6$ для полизифира C_{16} и $(2-22) \cdot 10^5$ для C_9 . Для измерений величины Δn применяли визуальную оптическую методику, описанную ранее [1]. Источником переменного напряжения с амплитудой 500-2500 в служил звуковой генератор ЗГ-12М, на выходе которого был включен повышающий трансформатор. Диапазон использованных частот 20 Гц - 10 кгц. Ячейкой Керра служила стеклянная кювета длиной 2 см с расстоянием между титановыми электродами 0,21 мм.

В растворах всех исследованных фракций полизифиров C_9 и C_{16} было обнаружено большое Δn , отрицательное по знаку. Величина Δn во всей области использованных напряжений и концентраций с пропорциональна квадрату напряженности поля E^2 . Из наклонов прямых $\Delta n = f(E^2)$ были определены константы Керра $K = -\Delta n/cE^2$. Концентрационная зависимость K для некоторых фракций представлена на рис. 1. Значения K , полученные экстраполяцией на $c \rightarrow 0$, приведены на рис. 2 как функция молекулярного веса исследованных фракций. Результаты исследования дисперсии эффекта Керра для ряда фракций приведены на рис. 3, где представлены измеренные величины Δn_v в зависимости от частоты электрического поля v . Обнаруженная частотная зависимость относительного двойного лучепреломления $\Delta n_v/\Delta n_0$ (где Δn_0 - равновесное двойное лучепреломление) свидетельствует о наличии релаксационных явлений в процессе ориентации макромолекул полизифиров в электрическом поле.

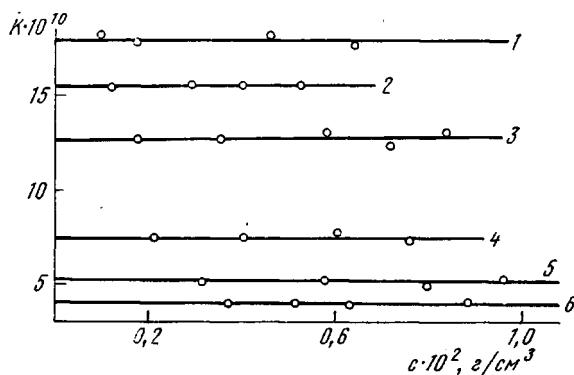


Рис. 1. Зависимость K от c для растворов ряда фракций метакрилфенилового эфира цетилоксибензойной кислоты
 $M = 19,1 \cdot 10^6$ (1), $6,3 \cdot 10^6$ (2), $5,5 \cdot 10^6$ (3), $3,41$ (4), $0,92 \cdot 10^6$ (5) и
 $0,28 \cdot 10^6$ (6)

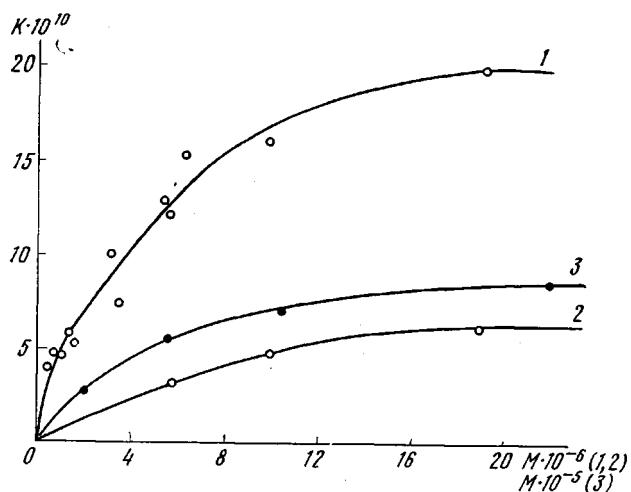


Рис. 2. Зависимость K от M фракций метакрилфенилового эфира цетилоксибензойной кислоты при 21° (1) и 50° (2) и метакрилфенилового эфира нонилоксибензойной кислоты (3)

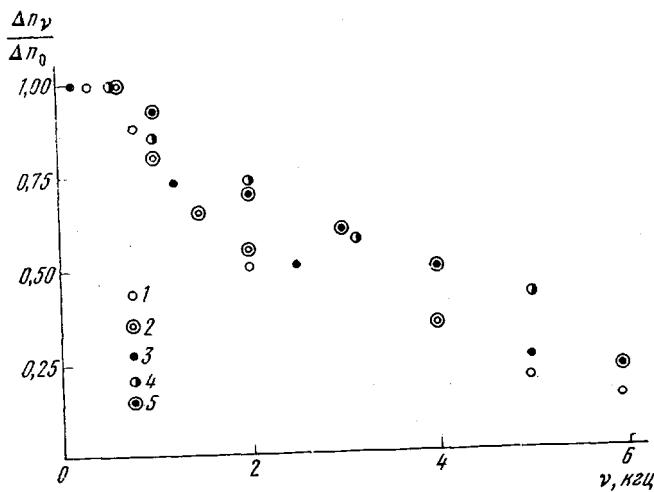


Рис. 3. Зависимость $\Delta n_v / \Delta n_0$ от v для растворов ряда фракций метакрилфенилового эфира цетилоксибензойной кислоты
 $M \cdot 10^6 = 19,1$ (1), $9,9$ (2), $6,3$ (3), $2,98$ (4) и $1,1$ (5)

Обсуждение результатов

Как было показано ранее [2, 3], для макромолекул ряда сложных эфиров алcoxсибензойных кислот в растворе характерно уникальное сочетание высокого внутримолекулярного ориентационно-полярного порядка в боковых цепных радикалах с относительно невысокой равновесной жесткостью основной цепи макромолекулы (число мономерных звеньев в сегменте $S=25$) [2]. При этом сильные внутримолекулярные взаимодействия между боковыми радикалами, содержащими группы, способные к образованию нематических жидких кристаллов, приводят к значительной кинетической жесткости макромолекул полизифиров. Об этом свидетельствует обнаруженная в растворах нефракционированного полимера в области нескольких тысяч герц дисперсия Δn_v . Времена релаксации $\tau \approx 10^{-4}$ сек. [2], соответствующие этой области дисперсии Δn_v , указывали на то, что в электрическом поле должна ориентироваться макромолекула как целое или ее значительная часть.

Для решения вопроса о природе ориентации макромолекул полизифира C_{16} в электрическом поле были проведены исследования дисперсии эффекта Керра с использованием фракций полимера различного молекулярного веса. Как видно из экспериментальных данных, представленных на рис. 3, в области $M=(1-20) \cdot 10^6$ дисперсионные кривые для всех фракций полизифира C_{16} практически совпадают и не отличаются от полученной ранее [2] кривой дисперсии нефракционированного полимера. Это означает, что величина «кинетической единицы», ориентируемой электрическим полем, не зависит от молекулярного веса. Такая ситуация типична для гибких макромолекул. Однако в рассматриваемом случае размеры кинетических единиц на несколько порядков превышают соответствующие размеры в обычных гибкоцепных макромолекулах, где каждое мономерное звено цепи практически независимо ориентируется в электрическом поле. В соответствии со сказанным выше, дисперсия эффекта Керра для гибких полимеров обнаруживается в значительно более высокой области частот (10^8-10^{12} Гц).

Столь необычные неравновесные свойства макромолекул полизифира C_{16} являются следствием особенностей химического строения его боковых групп, образующих подвижную структуру мезоморфного типа [2, 3].

Как указывалось выше, большие по абсолютному значению и отрицательные по знаку K (на один-два порядка превышающие соответствующие значения K для обычных гибких полимеров) являются непосредственным проявлением высокого ориентационно-полярного порядка в макромолекулах полизифиров C_{16} и C_9 . При этом обнаруженные неравновесные свойства позволяли предположить, что величина K не должна зависеть от молекулярного веса фракций, поскольку одна и та же кинетическая единица ответственна за наблюдаемое Δn_v . Однако экспериментальные данные, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что K сильно зависит от M , увеличиваясь по абсолютному значению с ростом молекулярного веса образца.

Такая необычная зависимость K в области молекулярных весов, где основная цепь молекулы представляет собой гауссов клубок, очевидно, также связана с наличием в исследованных макромолекулах внутримолекулярного жидкокристаллического порядка. Действительно, хорошо известно, что жидкие кристаллы могут быть макроскопически однородно ориентированы весьма слабыми внешними полями (механическим, электрическим, магнитным). Возможность макроскопической ориентации мезофазы определяется наличием дальнего ориентационного порядка в расположении молекул анизотропных жидкостей.

Последнее обстоятельство может оказаться весьма существенным при ориентации макромолекул полизифиров C_{16} и C_9 в электрическом поле. По-видимому, возможность ориентации каждой кинетической единицы,

ответственной за величину Δn_0 , существенно зависит от того, в каком окружении эта единица находится: молекул растворителя или аналогичных взаимодействующих участков макромолекулы. В предельно разбавленном растворе ($c \rightarrow 0$) это, очевидно, определяется величиной молекулярного веса образца (при постоянстве величины кинетических единиц).

Таким образом, ориентация участков макромолекулы в электрическом поле носит кооперативный характер, при котором ориентация каждого элемента цепи способствует ориентации соседних элементов. Поскольку общее число кооперативно связанных элементов растет с увеличением длины цепи, можно ожидать увеличения кооперативного эффекта с ростом молекулярного веса.

Это, по нашему мнению, и является причиной увеличения равновесных значений K с ростом молекулярного веса. Аналогичная зависимость K от M для полизфира C_{16} была обнаружена и при 50° (рис. 2, кривая 2). Однако абсолютные значения K при тех же молекулярных весах оказались значительно меньше. Этот эффект, наблюдавшийся ранее у нефракционированных образцов, очевидно, является следствием ухудшения ориентационного порядка в боковых группах макромолекулы при улучшении термодинамического качества растворителя [2].

Следует обратить внимание на существенно отличную зависимость электрооптических K и динамооптических $\Delta n/\Delta t$ [4] констант исследуемых полимеров от их молекулярного веса. Как было показано недавно [4], в отличие от K величина приведенного двойного лучепреломления в потоке $\Delta n/\Delta t$ несколько убывает с ростом молекулярного веса образцов C_9 и C_{16} . Этот факт наглядно иллюстрирует различие физических механизмов ориентации макромолекул в механическом и электрическом полях. Если ламинарный поток в растворе вращает макромолекулу как целое, то электрическое поле ориентирует отдельные ее участки. Поэтому динамическое двойное лучепреломление определяется в первую очередь степенью внутримолекулярного ориентационного дальнего порядка, который убывает с ростом молекулярного веса. Напротив, равновесные K увеличиваются с ростом M , что, как мы видели, определяется кооперативным характером взаимодействий кинетических единиц цепи, ориентирующихся в электрическом поле.

Ленинградский государственный университет
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
24 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. А. Маринин, Ж. эксп. и теорет. физики, 18, 641, 1948.
2. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Пирогова, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A11, 2528, 1969.
3. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A14, 67, 1972.
4. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Europ. Polymer J., 9, 481, 1973.