

УДК 541.64:539.2

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОРЯДОК В СОПОЛИМЕРАХ  
КРИСТАЛЛОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛ**

**Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Штениникова И. Н.,  
Корнеева Е. В., Охриженко Г. И., Михайлова Н. А.,  
Батурина А. А., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А.**

Исследованы гидродинамические характеристики, оптические и электрооптические свойства сополимеров фенилметакрилилового эфира цетилоксибензойной кислоты (эфир  $C_{18}$ ) с цетилметакрилатом в зависимости от состава сополимера. Показано, что сильное внутримолекулярное взаимодействие между боковыми цепями эфира  $C_{18}$  приводит к большой локальной кинетической жесткости молекул сополимеров при невысокой равновесной жесткости сополимеров и гомополимеров. Экспериментально обнаружена нелинейная зависимость приведенного двойного лучепреломления в потоке и константы Керра от состава сополимера.

Экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретической зависимостью сегментной оптической анизотропии от состава сополимера, учитывающей изменение эффективной мономерной анизотропии компонента, ответственного за внутримолекулярное структурообразование (эфира  $C_{18}$ ).

Возможность существования внутри- и надмолекулярного жидкокристаллического состояния в полимерах была обнаружена при изучении динамо- и электрооптических свойств растворов ряда фенилметакрилиловых полизифиров элкоксибензойных кислот [1–4]. При этом было показано, что подвижную жидкокристаллическую структуру образуют боковые цепные радикалы, содержащие группы, способные к образованию нематической мезофазы. Было обнаружено также, что существенное влияние на характер внутримолекулярных взаимодействий в боковых цепях полизифиров оказывает термодинамическое качество растворителя. Разворачивание основной цепи макромолекулы в термодинамически хорошем растворителе сопровождается ухудшением ориентационного порядка в их боковых группах. Последнее явление объясняется уменьшением внутримолекулярных взаимодействий полимер — полимер, поскольку при улучшении качества растворителя увеличиваются взаимодействия полимер — растворитель.

С целью изучения характера внутримолекулярных взаимодействий, ответственных за существование жидкокристаллического состояния в пределах одной макромолекулы, в данной работе приведены исследования гидродинамических, динамо- и электрооптических свойств растворов статистических сополимеров фенилметакрилилового эфира цетилоксибензойной кислоты (эфир  $C_{18}$ ) с цетилметакрилатом (ЦМА).

**Исследованные образцы и полученные результаты**

Синтез и очистку эфира  $C_{18}$  проводили согласно методике, описанной в работе [5]. ЦМА синтезировали ацелированием цетилового спирта хлорангидридом метакриловой кислоты и затем многократно перекристаллизовывали при  $5\text{--}10^\circ$  из смеси ацетона с метанолом ( $n_D 1,4500$ ; т. пл.  $15^\circ$ ). Сополимеризацию эфира  $C_{18}$  с ЦМА проводили в блоке при  $100^\circ$  до конверсии 96–98%. Инициирование реакции осуществляли УФ-светом в присутствии 0,01 вес. % бензоина. Полимеры растворяли в бензоле,

переосаждали ацетоном и сушили в вакууме до постоянного веса. Состав синтезированных сополимеров мог быть оценен по известному соотношению загружаемых в реактор мономеров. Кроме этого, производили проверочные определения составов сополимеров рефрактометрическим методом в растворах. С использованием поляризационного диффузометра [6, 7] были определены инкременты показателя преломления сополимера  $v_c$  и каждого из компонент: полиэфира  $C_{16}$ - $v_A$  и полицитетилметакри-

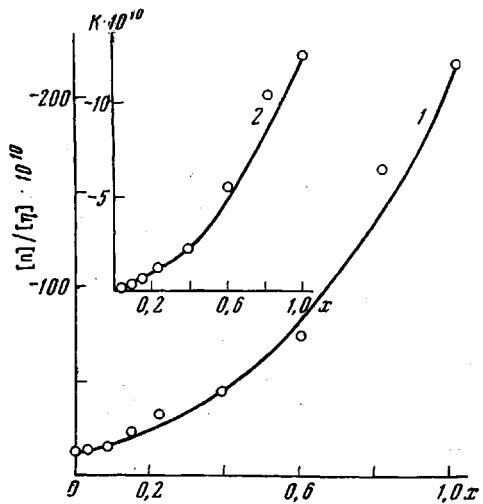


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость приведенного двойного лучепреломления (1) и константы Керра (2) от мольной доли эфира  $C_{16}$  в сополимере

Рис. 2. Зависимость величины относительного электрического двойного лучепреломления от частоты электрического поля. Цифры у кривых — номера образцов в таблице

Рис. 3. Зависимость оптической анизотропии сегмента сополимера от мольной доли эфира  $C_{16}$  по уравнению (4) (1) и по уравнению (8) (2). Точки — значения  $\alpha_1 - \alpha_2$ , вычисленные по экспериментальным величинам  $[n]/[\eta]$

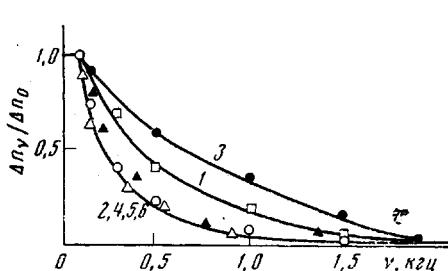


Рис. 2

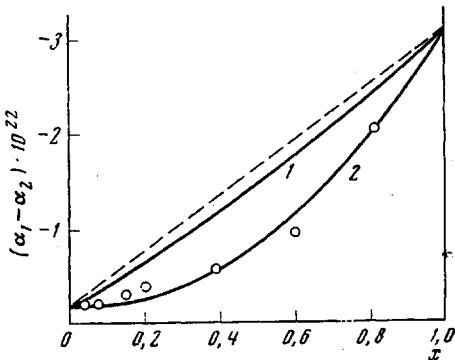


Рис. 3

лата (ПЦМА) —  $v_B$ . В качестве растворителя использовали тетрахлорметан, в котором были получены значения  $v_A = 0,087$ ,  $v_B = 0,026$  и  $v_c$  для сополимеров различного состава, представленные в таблице.

Весовые доли одного из компонентов  $x_A$  были рассчитаны по формуле  $x_A = (v_c - v_B)/(v_A - v_B)$  (таблица). Различия в значениях  $x_A$ , полученных рефрактометрически и по составу загружаемой в реактор смеси, не превышали 5–10%, что практически лежит в пределах точности эксперимента.

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  всех сополимеров измерены на поляризационном диффузометре [6, 7] по методу площадей и максимальных ординат, при этом использовали концентрации в интервале  $0,03 \cdot 10^{-2} - 0,09 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ . Коэффициенты флотации  $S_0$  (плотность полимера  $\rho_p < \rho_s$  — плотности растворителя) определены по максимумам диаграмм флотации раствора на ультракентрифуге G-120 фирмы МОМ (Венгрия) с применением поляризационного интерферометра [8]. Измерения выполнены при 33 333 об./мин в интервале концентраций  $0,06 \cdot 10^{-2} - 0,17 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ . Измерения коэффициентов  $D$  и  $S_0$  производили в тетрахлорметане, инкременты показателя преломления системы сополимер — растворитель приведены в таблице.

Молекулярные веса  $M$  исследованных сополимеров определяли с использованием формулы Сведберга по экспериментальным значениям констант флотации, поступательной диффузии и значениям удельного парциального объема  $\bar{v}$  в тетрахлорметане (ТХМ) (таблица). Характеристические вязкости  $[\eta]$  изученных сополимеров в том же растворителе измеряли в капиллярном вискозиметре (время течения ТХМ 80 сек.).

Двойное лучепреломление  $\Delta n$  в потоке в растворах сополимеров в ТХМ изучали в трехсанитметровом динамооптиметре с внутренним ротором [9] при  $21^\circ$  (ширина зазора 0,035 см). Для растворов всех сополимеров наблюдали отрицательное по знаку динамичное двойное лучепреломление, абсолютная величина которого оказалась сильно зависящей от содержания полизифира  $C_{16}$ . Значения приведенного двойного лучепреломления  $\Delta n/g(\eta - \eta_0) = [\eta]/[\eta]$ , полученные экстраполяцией зависимости  $\Delta n/g(\eta - \eta_0) = f(c, g)$  (где  $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости раствора и растворителя соответственно) на нулевой градиент скорости  $g$  и нулевую концентрацию раствора, приведены в таблице, а зависимость величины  $\Delta n/g(\eta - \eta_0) = [\eta]/[\eta]$  от состава сополимера  $x$  — на рис. 1 ( $x$  — мольная доля второго компонента —  $C_{16}$ ).

### Гидродинамические, оптические и электрооптические характеристики сополимеров

Сополимер, №	Состав сополимера		$S_0 \cdot 10^{13}$	$v$	$v_c$	$M_{SD} \cdot 10^{-2}$	$[\eta] \cdot 10^{-6}$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{-6}$	$K \cdot 10^{10}$	$Z \cdot 10^{-3}$	$M_0 [\eta] Z^{1/2} \cdot 10^{-2}$	$\tau \cdot 10^{-4}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{15}$	
	весовой $x_A$	мольный $x$												
1	0,88	0,812	0,85	30,0	0,920	0,079	1,85	1,18	-164	-10,5	3,67	9,86	3,5	-2000
2	0,72	0,602	0,70	21,6	0,956	0,074	1,59	1,9	-75	-5,5	3,44	14,9	5,0	-920
3	0,52	0,39	0,32	35,4	0,959	0,055	3,46	3,8	-43,7	-9,15	8,3	17,5	2,6	-540
4	0,33	0,22	0,46	25,9	1,009	0,050	2,26	3,34	-32,4	-1,05	6,0	16,1	5,5	-400
5	0,23	0,15	0,64	25,9	1,020	0,040	2,2	2,70	-22,5	-0,49	6,2	12,1	4,6	-277
6	0,13	0,081	0,48	25,0	0,049	0,036	1,98	3,32	-14,5	-0,2	5,97	14,2	4,0	-180
7	0,065	0,040	0,59	22,2	—	0,028	2,87	2,72	-12,9	-0,05	8,95	9,2	—	-160

Было исследовано также двойное лучепреломление тех же растворов в переменном (синусоидальном) электрическом поле. Эффект Керра при всех составах сополимеров оказался отрицательным по знаку и практически пропорциональным квадрату напряженности электрического поля  $E^2$ . Величины констант Керра  $K = \Delta n/cE^2$  (где  $c$  — концентрация раствора,  $g/cm^3$ ) в зависимости от  $x$  приведены на рис. 1. Для исследованных сополимеров в области 0,2–2,0 кг/л была обнаружена частотная зависимость электрического двойного лучепреломления (рис. 2), свидетельствующая о дипольном характере наблюдаемого эффекта Керра и о большом времени его релаксации.

### Обсуждение результатов

Как видно из данных таблицы, сополимеры различного состава оказались весьма близкими по степеням полимеризации  $Z$  (за исключением сополимеров 1 и 2), лежащими в пределах  $(4-8) \cdot 10^3$ . Последнее обстоятельство имеет существенное значение, так как позволяет считать, что экспериментально обнаруженные различия в свойствах изучаемых сополимеров в первую очередь вызваны различием в их составах и в значительно меньшей степени связаны с различиями в их молекулярных весах. Кроме того, специальное изучение оптических и электрооптических свойств гомополимеров (полизифира  $C_{16}$  и ПЦМА) [1, 3, 4] в зависимости от молекулярного веса показывает, что в интервале  $M = (1,5-3,0) \cdot 10^6$  нет существенного изменения ни приведенного двойного лучепреломления, ни константы Керра.

Некоторое изменение отношения  $[\eta]$  к  $Z^{1/2}$  с составом сополимера (таблица) обусловлено, по-видимому, различным качеством растворителя (тетрахлорметана) по отношению к гомополимерам: для полизифира  $C_{16}$  тетрахлорметан является практически  $\theta$ -растворителем [3], а для ПЦМА — хорошим [10].

Наиболее чувствительными к структуре и внутримолекулярным взаимодействиям в макромолекуле являются динамооптические и электрооптические свойства их растворов [9, 11, 12]. Результаты, полученные при изучении дисперсии эффекта Керра для сополимеров различного состава, представлены в таблице. Здесь приведены времена релаксации  $\tau$ , определенные из зависимости относительного электрического двойного лучепреломления от частоты, с использованием экспериментальных данных рис. 2 и формулы

$$\Delta n_v/\Delta n_0 = 1/(1 + 4\pi^2 v^2 \tau^2)$$

Значения  $\tau$  оказались величинами одного порядка при всех составах сополимеров. Кроме того, они мало отличаются по величине от соответствующих значений  $\tau$  гомополимера полиэфира  $C_{16}$  [1].

Столь большие времена релаксации (на пять–шесть порядков превышающие значения  $\tau$  обычных гибких полимеров, в том числе и ПЦМА [10]) для сополимеров со сравнительно невысокой равновесной жесткостью основной цепи (число мономерных звеньев в сегменте макромолекулы полиэфира  $C_{16}$   $S_1=24$  [1] и ПЦМА  $S_2=18$  [10]) означают проявление нового механизма кинетической гибкости макромолекул, существенно отличного от механизмов гибкости как обычных гибкоцепных, так и жесткоцепных полимеров [12]. Этот механизм включает вращение в электрическом поле больших участков молекулы, содержащих тысячи и десятки тысяч мономерных звеньев (локальная кинетическая жесткость). Это имеет место как в случае гомополимера полиэфира  $C_{16}$  [4], так и в его сополимерах с ЦМА. Такое уникальное сочетание равновесной гибкости основной цепи макромолекул с их большой локальной кинетической жесткостью, как уже указывалось ранее [1, 3, 4], является следствием сильных внутримолекулярных взаимодействий между боковыми цепями полиэфира  $C_{16}$ , образующими подвижную внутримолекулярную жидкокристаллическую структуру.

Показательно сохранение высокой кинетической жесткости у макромолекул сополимеров, содержащих значительное количество ЦМА (до 90%). В этом случае можно было бы ожидать ослабления во взаимодействии между боковыми цепными радикалами полиэфира  $C_{16}$ , поскольку в статистическом сополимере они должны быть значительно удалены друг от друга вдоль основной цепи макромолекулы. Однако в действительности сближение сильно взаимодействующих боковых групп полиэфира  $C_{16}$  осуществляется, по-видимому, за счет сравнительно высокой термодинамической гибкости основной цепи молекулы сополимера. Впрочем возможно влияние и другого механизма — образование в молекуле сополимера блочной структуры, при которой мономерные звенья полиэфира  $C_{16}$  в каждом блоке находятся в тех же условиях, что и в гомополимере  $C_{16}$ .

Наличие сильных внутримолекулярных взаимодействий в исследованных сополимерах проявляется также и в равновесных динамо- и электрооптических свойствах их растворов. Как видно из приведенных на рис. 1 экспериментальных данных, значения  $[n]/[\eta]$  и  $K$  увеличиваются в 20 и 100 раз при переходе от ПЦМА к полиэфиру  $C_{16}$  в соответствии с оптическими и электрооптическими свойствами гомополимеров [1, 10]. Величины  $[n]/[\eta]$  и  $K$  непосредственно связаны с оптической анизотропией макромолекул  $\gamma_1-\gamma_2$  и их дипольным моментом  $\mu$ , направленным вдоль оси симметрии молекулы

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi(n^2+2)^2}{27nkT}(\gamma_1-\gamma_2) \quad (1)$$

$$K = \frac{2\pi N_A (n^2+2)^2 (\epsilon+2)^2}{1215nM} (\gamma_1-\gamma_2) (\mu/kT)^2, \quad (2)$$

где  $(\gamma_1-\gamma_2)$  — оптическая анизотропия макромолекулы,  $n$  и  $\epsilon$  — показатель преломления и диэлектрическая постоянная раствора соответственно.

При моделировании оптических свойств молекулы свойствами гауссовой цепи

$$\gamma_1-\gamma_2 = {}^3/\_5(\alpha_1-\alpha_2) = {}^3/\Delta a \cdot S, \quad (3)$$

где  $(\alpha_1-\alpha_2)$  и  $\Delta a$  — анизотропия статистического сегмента Куна и мономерного звена соответственно.

Значения анизотропии сегмента сополимера  $\alpha_1-\alpha_2$ , вычисленные по экспериментальным величинам  $[n]/[\eta]$  и формулам (1) и (3), представлены как функция мольного состава  $x$  на рис. 3.

Обращает на себя внимание сильная нелинейность зависимости  $[n]/[\eta]$ ,  $K$  и  $\alpha_1 - \alpha_2$  от  $x$ . Отступления от линейности в зависимости сегментной анизотропии сopolимера  $\alpha_1 - \alpha_2$  от его мольного состава  $x$  обсуждались уже ранее [13, 14]. В тех простейших случаях, когда в статистическом сopolимере не имеет места специфическое взаимодействие между частями его молекулы, которое приводило бы к образованию внутримолекулярных вторичных структур, характер зависимости  $\alpha_1 - \alpha_2$  от  $x$  может быть представлен выражением [16]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = S_1 \Delta a_1 + x [S_1 \Delta a_2 + S_2 \Delta a_1 - 2S_1 \Delta a_1] + x^2 (S_2 - S_1) (\Delta a_2 - \Delta a_1), \quad (4)$$

где  $\Delta a_1$  и  $\Delta a_2$  — анизотропии мономерных звеньев. Выражение (4) показывает, что отклонение от линейности определяется вторым членом правой части и должно наблюдаться в тех случаях, когда одновременно и равновесные жесткости ( $S_1$  и  $S_2$ ) и анизотропии мономерных звеньев ( $\Delta a_1$  и  $\Delta a_2$ ) у двух компонент различаются.

Применяя формулу (4) к исследуемым сopolимерам и используя известные значения  $S_1 = 18$ ,  $\Delta a_1 = -8,9 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  [10] и  $S_2 = 24$ ,  $\Delta a_2 = -130 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  [1, 12], получаем зависимость, представленную кривой 1 на рис. 3. Хотя зависимость на кривой 1 криволинейна и знак ее отклонения от линейности (вогнутость вверх) соответствует экспериментальной кривой 1 рис. 2, однако количественно это искривление выражено значительно слабее, чем это наблюдается в действительности.

Причину несоответствия кривых 1 рис. 3 и 2 легко понять, если напомнить основные предположения, сделанные при выводе формулы (4). Для статистического сopolимера двух компонент, равновесные жесткости которых совпадают ( $S_1 = S_2 = S$ ) и компоненты не образуют вторичных структур, сегментная анизотропия находится из простого правила аддитивности

$$\alpha_1 - \alpha_2 = S [x \Delta a_2 + (1-x) \Delta a_1] \quad (5)$$

Если числа мономерных звеньев в сегменте  $S_1$  и  $S_2$  у сopolимеров отличаются, то жесткость сopolимера будет зависеть от его состава. Характер этой зависимости в наиболее простом виде может быть представлен соотношением (6), в котором предполагается, что жесткость цепи сopolимера линейно возрастает с увеличением доли более жесткого компонента

$$S(x) = S_1 + x (S_2 - S_1) \quad (6)$$

Комбинация уравнений (5) и (6) дает формулу (4).

Таким образом, в формуле (4) учтено изменение жесткости молекулярной цепи сopolимера при изменении его состава, однако предполагается неизменность  $\Delta a_1$  и  $\Delta a_2$  при всех значениях  $x$ . Между тем в рассматриваемом нами случае большая величина  $\Delta a_2$  анизотропии мономерного звена гомополимера  $C_{16}$  есть следствие взаимодействия боковых групп молекулы и образования ими внутримолекулярных «роев» с высокой степенью ориентационного порядка. Очевидно, возникновение таких вторичных структур возможно лишь при достаточной концентрации (по объему молекулы) боковых групп цепи эфира  $C_{16}$ . Поэтому уменьшение доли полиэфира  $C_{16}$  в сopolимере  $x$  неизбежно влечет за собой ослабление внутримолекулярного структурообразования и, следовательно, уменьшение эффективной величины  $(\Delta a_2)_{\text{эфф}}$  — мономерной анизотропии эфира  $C_{16}$  в сopolимере.

При  $x \rightarrow 0$  мономерная анизотропия  $C_{16}$  в сopolимере по порядку величины должна быть близка к мономерной анизотропии ПЦМА, поскольку в условиях  $x \rightarrow 0$  вторичные структуры отсутствуют. Для упрощения задачи можно принять  $(\Delta a_2)_{\text{эфф}, x \rightarrow 0} = \Delta a_1$ . При  $x \rightarrow 1$ , очевидно,  $(\Delta a_2)_{\text{эфф}} \rightarrow \Delta a_2$ .

Если предположить, что при увеличении концентрации полиэфира  $C_{16}$  в сopolимере от  $x=0$  до  $x=1$  вероятность внутримолекулярного структу-

рообразования линейно растет с мольным содержанием активного компонента, то закон соответствующего возрастания  $(\Delta a_2)_{\text{зф}}$  аналогично (6) можно представить в виде

$$(\Delta a_2)_{\text{зф}} = \Delta a_1 + x(\Delta a_2 - \Delta a_1) \quad (7)$$

Заменяя в (5)  $\Delta a_2$  на  $(\Delta a_2)_{\text{зф}}$  по формуле (7) и подставляя в (5)  $S$  по формуле (6), получим

$$\alpha_1 - \alpha_2 = S_1 \Delta a_1 + x(S_2 - S_1) \Delta a_1 + x^2 S_1 (\Delta a_2 - \Delta a_1) + x^3 (S_2 - S_1) (\Delta a_2 - \Delta a_1) \quad (8)$$

Результаты, представленные на кривой 2 рис. 3, показывают, что в рассматриваемом нами случае отклонение от линейности в зависимости  $\alpha_1 - \alpha_2$  сополимера от его состава определяется не различием в гибкости основной цепи компонента, а различием в анизотропии их мономерных звеньев, т. е. способностью одной из компонент к образованию внутримолекулярного нематического порядка. Очевидно, этим же механизмом объясняется и нелинейность зависимости константы Керра от состава сополимера, которая была продемонстрирована на рис. 2 кривой 2.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A11, 2528, 1969.
2. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A14, 67, 1972.
3. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, Е. В. Корнеева, Б. А. Кренцель, Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Высокомолек. соед., A15, 2158, 1973.
4. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A15, 2270, 1973.
5. И. И. Константинов, Диссертация, 1970.
6. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
7. С. И. Кленин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов, Высокомолек. соед., A9, 1435, 1967.
8. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962; A9, 1249, 1967.
9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
10. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай, Высокомолек. соед., A11, 349, 1969.
11. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
12. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., A13, 506, 1971.
13. В. Н. Цветков, И. А. Крым, Вестник ЛГУ, серия физ.-хим., 1956, № 16, 5.
14. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, 28, 273, 1958.
15. Т. М. Бирштейн, В. П. Будтов, Э. В. Фрисман, Н. К. Яновская, Высокомолек. соед., 4, 455, 1962.
16. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Л. И. Годунова, Т. В. Шереметева, Высокомолек. соед., A9, 1682, 1967.