

УДК 535.6:539.199.541.64

ЭЛЕКТРООПТИКА КРИСТАЛЛОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛ  
СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ

*E. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, Н. А. Михайлова,  
Г. И. Охрименко, Н. В. Погодина, Ю. Б. Америк,  
А. А. Батурина*

Изучены равновесные и релаксационные электрооптические свойства растворов фракций различной молекулярной массы двух статистических сополимеров фенилметакрилилового эфира цетилоксибензойной кислоты с цетилметакрилатом со средним составом компонент во фракциях 7 : 3 и 1 : 1 соответственно. Установлена существенно различная зависимость времен релаксации двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле от молекулярной массы сополимеров. Полученные данные используются при анализе кинетической плавкости (жесткости) макромолекул. Показано, что для двух исследованных сополимеров характерна неодинаковая зависимость констант Керра от молекулярной массы фракций. Найденный результат является следствием уменьшения степени внутримолекулярного жидкокристаллического порядка при увеличении доли цетилметакрилата в молекулах статистических сополимеров.

Закономерности образования внутри- и надмолекулярного жидкокристаллического состояния в растворах полимеров изучены в ряде работ с использованием полимеров фенилметакрилиловых эфиров алcoxисибензойных кислот [1–5] и их статистических сополимеров с цетилметакрилатом (ЦМ) [5–7]. При этом было показано, что образование внутримолекулярного лиотропного жидкого кристалла обусловлено сильными взаимодействиями между цепными боковыми радикалами макромолекул фенилметакрилилового эфира цетилоксибензойной кислоты (МФЭЦ), содержащих группы, способные к образованию мезоморфного состояния.

С целью дальнейшего изучения характера внутримолекулярных взаимодействий и их влияния на электрооптические свойства растворов кристаллоподобных полимеров в настоящей работе с использованием методов двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле были изучены фракции различных молекулярных масс двух статистических сополимеров фенилметакрилилового эфира цетилоксибензойной кислоты (МФЭЦ) с ЦМ.

Использовали два образца сополимера с соотношением МФЭЦ : ЦМ = 7 : 3 (сополимер 1) и 1 : 1 (сополимер 2). Состав сополимеров был определен ранее [6, 7]. Исходные образцы были расфракционированы методом дробного осаждения из их растворов в бензоле; осадителем служил ацетон. Молекулярные массы фракций, определенные диффузионно-седиментационным методом [7], лежали в интервале  $M = (0,5–11) \cdot 10^6$ . В той же работе [7] с использованием поляризационного диффузометра были определены составы фракций, которые в пределах погрешности не отличались от состава исходных образцов.

В настоящей работе в качестве растворителя использовали тетрахлорметан. Все измерения выполнены при  $21^\circ$ .

Вискозиметрические измерения проводили с использованием капиллярного вискозиметра. Полученные значения характеристических вязкостей [ $\eta$ ] представлены в табл. 1.

Двойное лучепреломление в потоке исследовали для всех фракций сополимеров в трехсанитметровом приборе с внутренним ротором, величина зазора между ротором

и статором  $\Delta R=0,03$  см. Отрицательное двойное лучепреломление  $\Delta n$  для фракций обоих сополимеров линейно зависит от градиента скорости  $g$ , а определение  $\Delta n/g$  в широкой области концентраций раствора с позволило получить величины динамо-оптических постоянных для всех фракций

$$[\eta] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n / g c \eta_0)$$

Величины приведенного двойного лучепреломления  $[\eta]/[\eta]$  для фракций двух сополимеров представлены в табл. 1.

Для ряда высокомолекулярных фракций ( $M \geq 3 \cdot 10^6$ ) измерены углы ориентации  $\chi$  при различных градиентах скорости потока  $g$  и концентрациях  $c$  раствора. В таблице приведены значения характеристического угла ориентации  $[\Phi/g] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \left( \frac{45^\circ - \chi}{g} \right)$ ,

полученные экстраполяцией на нулевую концентрацию и нулевой градиент скорости.

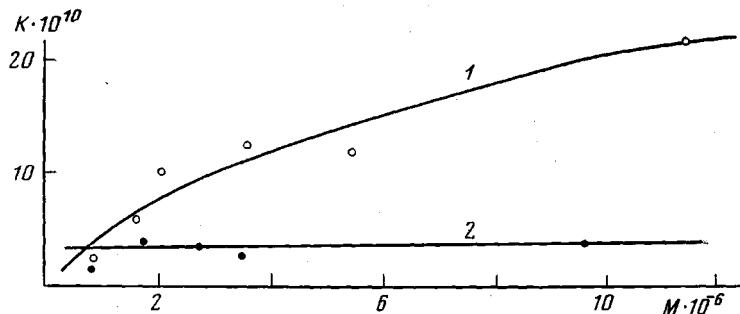


Рис. 1. Зависимость констант Керра  $K$  от молекулярной массы для сополимеров 1 (1) и 2 (2)

Электрическое двойное лучепреломление  $\Delta n_0$  измеряли визуальным методом [8] с использованием переменного напряжения амплитудой до 3 кВ, с частотой 20 Гц – 5 кГц. Ячейкой Керра служила стеклянная кювета с плоскопараллельными титановыми электродами, расстояние между которыми составляло 0,21 мм и длина по ходу светового луча 2 см. В работе использовали электрические поля с эффективной напряженностью  $E$  до  $1,5 \cdot 10^5$  в/см.

В растворах всех исследованных образцов и фракций в области достаточно низких частот поля  $v$  было обнаружено отрицательное по знаку  $\Delta n_0$ , величина которого в соответствии с законом Керра оказалась пропорциональной  $E^2$ . Электрооптические свойства растворов характеризовали константой Керра  $K = \Delta n_0 / E^2 c$ , где  $c$  – весовая концентрация полимера. Для растворов всех фракций в исследованном интервале концентраций  $c = (2-0,2) \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> практически отсутствовала зависимость  $K$  от  $c$ .

Таблица 1

Некоторые оптические и гидродинамические характеристики сополимеров фенилметакрилилового эфира цетилоксибензойной кислоты с цетилметакрилатом

Образец 1					Образец 2						
$[\eta] \cdot 10^{-2}$ $\delta \lambda / \text{э}$	$M \cdot 10^{-6}$	$-[\eta] \cdot 10^{10}$	$[\Phi/g] \cdot 10^4$	$\tau_K \cdot 10^4$ сек.	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ $\delta \lambda / \text{э}$	$M \cdot 10^{-6}$	$-[\eta] \cdot 10^{10}$	$[\Phi/g] \cdot 10^4$	$\tau_K \cdot 10^4$ сек.		
4,17	11,3	98	5,1	5,0	10,2	9,20	18,70	56	22,0	--	44,1
3,30	5,3	80	2,1	2,7	4,2	6,50	12,50	56	10,8	--	21,6
2,36	3,5	84	2,2	3,5	4,4	6,20	11,10	66	9,0	--	18,0
1,83	2,0	76	--	--	--	5,50	10,30	50	--	--	--
1,19	1,04	69	--	--	--	4,63	9,53	56	--	2,3	--
0,90	0,84	68	--	4,3	--	4,20	7,50	55	4,0	--	8,0
0,43	0,32	51	--	--	--	3,80	5,27	53	--	--	--
						2,52	2,74	55	2,6	--	5,2
						3,27	2,73	56	--	4,3	--
						1,87	1,74	51	0,9	5,0	1,8
						1,98	1,37	56	--	--	--
						1,26	0,95	56	--	--	--
						1,15	0,78	50	--	--	--

На рис. 1 представлены значения  $K$ , экстраполированные к  $c \rightarrow 0$ , в зависимости от молекулярной массы  $M$ , для фракций двух изученных сополимеров. На рис. 2 приведены результаты изучения дисперсии эффекта Керра в растворах тех же фракций сополимеров. В исследованной области в найдена сильная зависимость электрического двойного лучепреломления  $\Delta n_v$  от  $v$ . Обнаруженная частотная зависимость относительного двойного лучепреломления  $\Delta n_v/\Delta n_0$  является следствием релаксационных явлений, наблюдавшихся в процессе дипольной ориентации макромолекул сополимеров в электрическом поле.

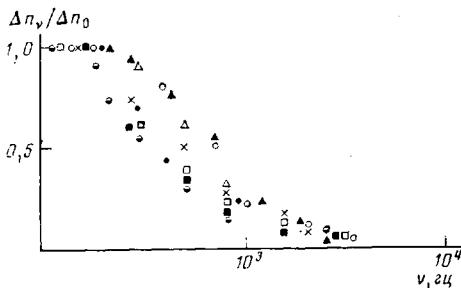


Рис. 2. Зависимость относительного двойного лучепреломления  $\Delta n_v/\Delta n_0$  от частоты электрического поля  $v$ . Светлые значения – фракции сополимера 1 в интервале  $M = (11,3-0,85) \cdot 10^6$ ; темные – сополимера 2 в интервале  $M = (9,25-1,69) \cdot 10^6$

дисперсия эффекта Керра. При этом существенно, что релаксационные кривые, полученные для растворов фракций различного состава и молекулярной массы, различаются незначительно. Это означает, что времена релаксации электрического двойного лучепреломления  $\tau_K$ , найденные с использованием экспериментальных данных рис. 2 и формулы Дебая

$$\Delta n_v/\Delta n_0 = (1 + 4\pi^2 v^2 \tau_K^2)^{-1}, \quad (2)$$

велики по абсолютному значению ( $\tau_K = (2,3-5,0) \cdot 10^{-4}$  сек.) и практически не зависят от состава и молекулярной массы исследованных фракций. Среднее значение времен релаксации эффекта Керра составляет  $\tau_K = 4 \cdot 10^{-4}$  сек.

На рис. 3 представлено изменение  $\tau_K$  и  $\tau_M$  в зависимости от параметра  $M[\eta]_{\eta_0}/RT$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура,  $\eta_0$  – вязкость растворителя.

Из рис. 3 видно, что характер зависимостей  $\tau_K$  и  $\tau_M$  от параметра  $M[\eta]_{\eta_0}/RT$  существенно различен.

Если времена релаксации эффекта Максвелла возрастают пропорционально величине  $M[\eta]$ , то зависимость времен релаксации эффекта Керра от молекулярной массы отсутствует.

Известно, что для кинетически жестких молекул, моделируемых сплошными эллипсоидами вращения, имеет место соотношение [9]:

$$D_r = FRT/M[\eta]\eta_0, \quad (3)$$

где коэффициент  $F$  зависит от асимметрии формы частицы,  $D_r$  – коэффициент вращательной диффузии, связанный с временами релаксации эффектов Максвелла и Керра соответственно ( $\tau_M = 1/2 D_r$ ;  $\tau_K = 1/2 D_r$ ).

Из наклона прямой 1 рис. 3 коэффициент  $F$  можно оценить равным 0,2–0,3, что и следует ожидать для молекул, вращающихся в ламинарном потоке как единое целое ( $F=0,25$  для кинетически жестких гауссовых цепей [10]).

В то же время, поскольку значения  $\tau_K$  в наших опытах не зависят от молекулярной массы, наблюдавшиеся релаксационные явления в электрическом двойном лучепреломлении не могут быть связаны с вращательным движением молекулы как целого. Очевидно, мы имеем дело с «деформаци-

онным» механизмом поляризации молекулы [11], при котором в электрическом поле происходит взаимонезависимая ориентация отдельных кинетических единиц. Кинетические единицы, являясь лишь частью целых макромолекул, содержат сотни и тысячи мономерных звеньев, на что указывают большие величины времен релаксации  $\tau_k \sim 10^{-4}$  сек.

Таким образом, исследование неравновесных электрооптических свойств растворов сополимеров обнаружило различные механизмы ориен-

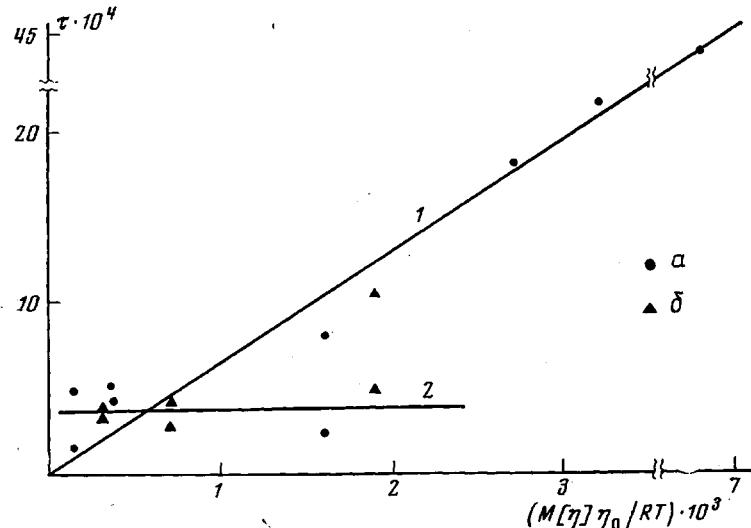


Рис. 3. Зависимость времен релаксации эффекта Максвелла  $\tau_m$  (1) и эффекта Керра  $\tau_k$  (2) фракций сополимеров от параметра  $M[\eta]\eta_0/RT$  для сополимеров 1 (a) и 2 (b)

тации макромолекул в механическом-сдвиговом и электрическом полях. Если в механическом потоке молекулы исследованных сополимеров ведут себя как кинетически жесткие цепи, то в электрическом поле — они кинетически гибки.

Экспериментально наблюдаемое двойное лучепреломление в потоке фракций сополимеров, как и для ранее исследованных гомополимеров [1, 12], отрицательно. Это обусловлено линейным цепным строением боковых групп, определяющим большую положительную анизотропию в их собственных осях.

То обстоятельство, что приведенное двойное лучепреломление  $[n]/[\eta]$  фракций сополимеров в широкой области молекулярных масс практически не зависит от  $M^*$  (табл. 1), позволяет согласно формуле Куна [13] для модели статистического гауссова клубка определить сегментную оптическую анизотропию молекулы  $\alpha_1 - \alpha_2$

$$\alpha_1 - \alpha_2 = [45nkT/4\pi(n^2+2)^2]([n]/[\eta]), \quad (4)$$

где  $n$  — показатель преломления растворителя,  $k$  — константа Больцмана.

Величины  $\alpha_1 - \alpha_2$  для сополимеров и соответствующих гомополимеров [1, 12] приведены в табл. 2. Используя значения  $\alpha_1 - \alpha_2$  и число мономерных звеньев в сегменте Куна  $S$ , определенное ранее по изучению гидродинамических свойств фракций сополимеров [7], можно найти оптическую анизотропию мономерного звена молекулы  $a_{||} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2)/S$ .

\* Некоторое убывание величины  $[n]/[\eta]$  с уменьшением молекулярной массы для сополимера 1 в области малых  $M$  (табл. 1) может быть вызвано гребнеобразным строением исследуемых макромолекул, для которых отношение длины сегмента Куна  $A$  к поперечнику молекулы  $d$  составляет  $A/d=2-4$ . Это обстоятельство, как было показано в [14], может вызвать уменьшение величины  $[n]/[\eta]$  с ростом  $M$  в области не столь малых молекулярных масс.

Полученные таким образом значения  $a_{\parallel} - a_{\perp}$  для сополимеров, так же как и для эфира ПМФЭЦ, велики, отражая высокую степень ориентационного порядка в боковых группах макромолекул. Из сопоставления оптических характеристик молекул сополимеров с гомополимером — полицетилметакрилатом (табл. 2) непосредственно видно, что рассматриваемый ори-

Таблица 2

**Оптическая анизотропия сегмента  $\alpha_1 - \alpha_2$ , мономерного звена  $a_{\parallel} - a_{\perp}$   
и равновесная жесткость  $S$  молекул гомополимеров и сополимеров  
фенилметакрилилового эфира цетилоксибензойной кислоты  
с цетилметакрилатом**

Полимер	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25},$ $\text{см}^3$	$S$	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25},$ $\text{см}^3$
ПМФЭЦ	-250	-3100	25	-135
Сополимер 1	-85	-1050	24	-44
Сополимер 2	-55	-680	24	-28
Полицетилметакрилат	-11	-160	18	-9

ентационный порядок обусловлен наличием в сополимере нематогенной компоненты (МФЭЦ) и существенно уменьшается при разделении звеньев фенилметакрилилового эфира цетилоксибензойной кислоты звеньями цетилметакрилата.

Состав сополимеров оказывает также существенное влияние на равновесные электрооптические свойства их растворов.

Действительно, рассмотрение экспериментальных данных рис. 1 показывает, что для сополимера 1 характерна сильная зависимость констант Керра  $K$  от  $M$ . В то же время в том же интервале молекулярных масс для сополимера 2 величина  $K$  не зависит от молекулярной массы. Зависимость  $K$  от  $M$  в гауссовой области молекулярных масс наблюдалась впервые в растворах ПМФЭЦ [3] и объяснялась кооперативным эффектом ориентации кинетических единиц в электрическом поле (при постоянстве размеров кинетической единицы ( $\tau_f \neq f(M)$ ), что обусловлено наличием внутримолекулярного жидкокристаллического порядка в молекулах ПМФЭЦ. Этот же молекулярный механизм электрического двойного лучепреломления сохраняется и в молекулах сополимера МФЭЦ с ЦМ, если доля нематогенной компоненты — МФЭЦ значительно превышает долю ЦМ (МФЭЦ : ЦМ = 7 : 3).

С уменьшением доли нематогенной компоненты, т. е. с уменьшением внутримолекулярных взаимодействий (МФЭЦ : ЦМ = 1) абсолютные значения постоянных Керра уменьшаются, а также не наблюдается их зависимость от молекулярной массы, что указывает на ослабление кооперативности в ориентации отдельных кинетических единиц в электрическом поле.

Следовательно, наличие нематогенной компоненты в исследованных сополимерах обеспечивает, несмотря на невысокую равновесную жесткость цепи  $S=24$ , значительный эффект в их растворах, что проявляется в больших величинах оптической анизотропии мономерного звена и удельных постоянных Керра.

Физический институт Ленинградского  
государственного университета им. А. А. Жданова  
Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
30 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, 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, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A15, 2270, 1973.
  4. 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.
  5. V. N. Tsvetkov, E. I. Rjumtzev, I. N. Shtennikova, E. V. Korneeva, B. A. Krenzel, Yu. B. Amerik, Europ. Polymer J., 9, 481, 1973.
  6. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. И. Охрименко, Н. А. Михайлова, А. А. Батурина, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A15, 2570, 1973.
  7. Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, И. Н. Штеникова, Н. А. Михайлова, А. Е. Половецкий, А. А. Батурина, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A17, 2582, 1975.
  8. В. Н. Цветков, В. А. Маринин, Ж. эксперим. и теорет. физики, 18, 641, 1948.
  9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
  10. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948; 18, 512, 1950.
  11. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.
  12. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Д. Харди, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Ниграи, Высокомолек. соед., A11, 349, 1969.
  13. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
  14. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 192, 380, 1970.
-