

УДК 541.64:535.5

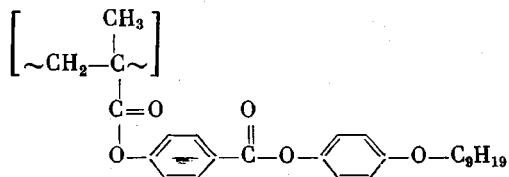
**ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ
ПОЛИМЕРОВ ПРИ РАЗЛИЧНОМ УДАЛЕНИИ МЕЗОГЕННЫХ
БОКОВЫХ ГРУПП ОТ ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

Погодина Н. В., Цветков В. Н.

Исследован эффект Керра в синусоидальном поле в растворах семи фракций гребнеобразного полимера с мезогенными боковыми группами поли-*n*-метакрилоилоксибензоат-*n*-нонилоксифенола (ПМ-9) в тетрахлорметане. Обнаружены зависимости постоянной Керра и области ее дисперсии от ММ. Определены дипольный момент мономерного звена $\mu_0 = -(1,6 \pm 0,3) D$ и угол его наклона к направлению полимерной цепи $\theta = -75^\circ - 80^\circ$. Полученные равновесные и релаксационные экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что ориентация полярных групп ПМ-9 в электрическом поле происходит по механизму крупномасштабного сегментального движения, характерного для жесткоцепных полимеров. Сравнение электрооптических свойств ПМ-9 с соответствующими свойствами нефракционированного образца гребнеобразного полимера, имеющего гибкий полиметиленовый участок в боковой цепи показало, что удаление мезогенной части боковой группы от основной цепи приводит к резкому убыванию внутримолекулярной упорядоченности.

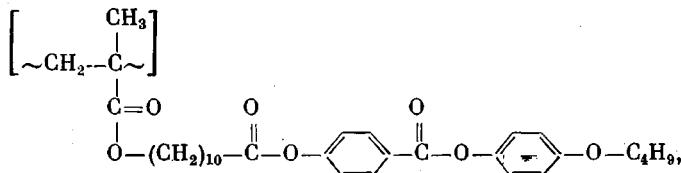
Исследование конформационных свойств гребнеобразных молекул с мезогенными боковыми группами [1-5] обнаружило существование высокой внутримолекулярной упорядоченности в их цепях, которая обусловливает наличие специфических электрооптических свойств в растворах этих полимеров.

В настоящей работе исследуется электрическое двойное лучепреломление в растворах фракций в тетрахлорметане гребнеобразного полимера поли-*n*-метакрилоилоксибензоат-*n*-нонилоксифенола (ПМ-9), мономерное звено которого имеет следующую структурную формулу:



В отличие от ранее изученных аналогичных полимеров фенилметакрилиловых эфиров цетил- и нонилоксибензойных кислот (ПМФЭЦ (C_{16}) и ПМФЭН (C_9)) [1-3] в боковой цепи данного полимера имеется иное расположение сложноэфирных групп.

Кроме того, в работе исследованы электрооптические свойства в диоксане нефракционированного образца полимера ПМС-4



мезогенная часть боковой группы которого удалена от основной цепи алифатическим участком $(\text{CH}_2)_{10}$.

Измерения двойного лучепреломления в электрическом поле проводили визуальным методом [6]. Использовали компенсатор Брейса с разностью хода 0,028 длины

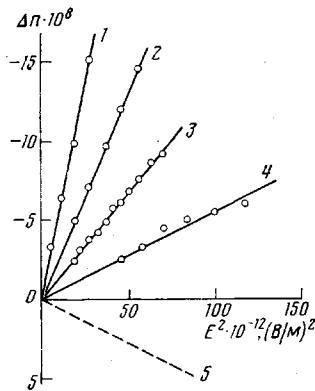


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины электрического двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля для растворов фракций б полимера ПМ-9 в тетрахлорметане при концентрации 8,64 (1), 4,94 (2), 2,74 (3) и 1,62 кг/м³ (4). Штриховая прямая 5 относится к чистому тетрахлорметану

Рис. 2. Зависимость удельной постоянной Керра K для фракций ПМ-9 от концентрации растворов в тетрахлорметане (цифры соответствуют номерам фракций в таблице)

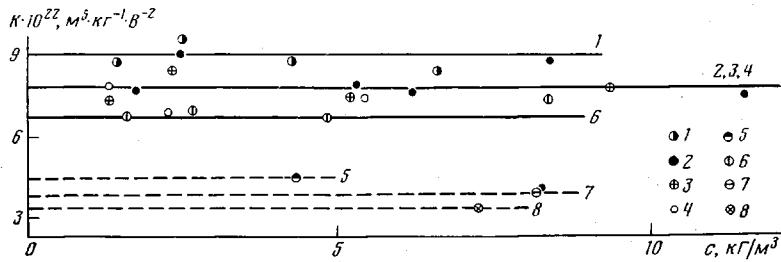


Рис. 2

волны (550 нм). Применили стеклянные ячейки Керра с титановыми электродами с зазорами $0,48 \cdot 10^{-3}$ и $0,25 \cdot 10^{-3}$ м и длиной электродов по ходу светового луча $3 \cdot 10^{-2}$ м. Измерения проводили в постоянном и синусоидальном электрическом поле в диапазоне частот 20 Гц – 700 кГц и в области разности потенциалов до 3 кВ. Концентрации исследованных растворов полимеров лежали в пределах (12,0–1,5) кг/м³.

В постоянном и низкочастотном синусоидальном электрическом поле в растворах исследованных фракций ПМ-9 было обнаружено отрицательное по знаку электрическое двойное лучепреломление Δn , пропорциональное квадрату напряженности поля E^2 при всех исследованных концентрациях c в соответствии с законом Керра (рис. 1).

Отрицательный знак двойного лучепреломления характерен для макромолекул гребнеобразного типа [1–5] и объясняется тем, что в полимерной молекуле составляющие мономерных диполей, параллельные боковым цепям, взаимно компенсированы, и в наблюдаемом электрическом двойном лучепреломлении решающую роль играют составляющие мономерных диполей, параллельные ее основной цепи. В результате этого вся макромолекула в целом или ее часть могут иметь значительный дипольный момент μ , коррелированный с контурной длиной цепи L , наличие которого приводит к ориентации основной цепи в направлении поля и, следовательно, к отрицательному электрическому двойному лучепреломлению, совпадающему по знаку с двойным лучепреломлением в потоке.

По наклонам прямых рис. 1 определяли удельные постоянные Керра $K = \Delta n / cE^2$ для каждой концентрации c . Концентрационные зависимости K в области исследованных концентраций практически отсутствовали (рис. 2). Значения K для всех фракций представлены в таблице. Здесь же приведены значения молекулярных масс фракций. Из таблицы видно, что величины K для исследованного полимера на два порядка превышают значения K для гибкоцепных полимеров и обнаруживают зависимость от ММ фракций, характерную для полимеров с повышенной равновесной жесткостью цепи. В соответствии с этим применяется теория электрического двойного лучепреломления для жесткоцепных полимеров с ориентационным механизмом поляризации [7, 8]. Согласно этой теории, постоянная Керра

**Гидродинамические и электрооптические характеристики фракций ПМ-9
в тетрахлорметане и нефракционированного образца ПМС-4 в диоксане**

| Фракция, № | $[\eta] \cdot 10^3$, м ³ /кг | $M_{SD} \cdot 10^{-8}$, кг/кмоль | $K \cdot 10^{22}$, м ⁵ кг ⁻¹ В ⁻² | $\bar{\tau} \cdot 10^6$, с | G |
|-----------------------------------|---|--------------------------------------|--|-----------------------------|------|
| 1 | 0,61 | 17,0 | -8,8 | 4,0 | 0,10 |
| 2 | 0,43 | 9,1 | -7,7 | 2,0 | 0,14 |
| 3 | 0,42 | 8,5 | -7,7 | 2,1 | 0,15 |
| 4 | 0,38 | 8,4 | -7,7 | 1,6 | 0,13 |
| 5 | 0,23 | 4,6 | -4,4 | 0,9 | 0,22 |
| 6 | 0,30 | 3,6 | -6,6 | 1,1 | 0,27 |
| 7 | 0,21 | 1,8 | -3,9 | 0,2 | 0,16 |
| 8 | 0,12 | 1,2 | -3,4 | 0,16 | 0,27 |
| Нефракциони- рованный ПМС-4 | 1,70 | 20,0 | -0,9 | - | - |

в зависимости от приведенной длины цепи $x=2M/M_0S$ выражается формулой

$$K=BK_\infty [1-0,6 \operatorname{tg}^2 \theta A] \frac{3 \langle h^4 \rangle}{5 \langle h^2 \rangle^2} \quad (1)$$

Здесь $A = \frac{x-1+e^{-x}}{x^2-0,8(x-1+e^{-x})}$, $B = \frac{(x-1+e^{-x})^2}{x^2-0,8(x-1+e^{-x})}$, $\langle h^2 \rangle$ и $\langle h^4 \rangle$ — второй и четвертый моменты распределения ансамбля червеобразных цепей по величинам h . Величина K_∞ является предельным значением, которого достигает K в гауссовой области и выражается формулой

$$K_\infty = \frac{2\pi N_A (n^2+2)^2 (\epsilon+2)^2 (\alpha_1-\alpha_2) \mu_0^2 S^2 \cos^2 \theta}{1215n(kT)^2 M_0}, \quad (2)$$

где $\alpha_1-\alpha_2$ — оптическая анизотропия сегмента молекулы; S — число мономерных звеньев в сегменте Куна; μ_0 — дипольный момент мономерного звена; θ — угол, образуемый направлением дипольного момента μ_0 с направлением цепи; M_0 — молекулярная масса мономерного звена; ϵ и n — диэлектрическая постоянная и показатель преломления растворителя; k , T , N_A имеют свои обычные значения.

Используя величину равновесной жесткости $S=26$, полученную из гидродинамических исследований, и выбирая предельное значение постоянной Керра $K_\infty=-9 \cdot 10^{-22}$ м⁵кг⁻¹В⁻², можно совместить экспериментальную зависимость $K=K(x)$ с теоретической кривой в интервале углов $\theta=75-80^\circ$ (рис. 3). Значительное отклонение угла θ от 0° является экспериментальным подтверждением того, что существенную долю в дипольном моменте мономерного звена вносят боковые полярные группы полимерной цепи. Пользуясь, по данным двойного лучепреломления в потоке, величиной $(\alpha_1-\alpha_2)=-2700 \cdot 10^{-31}$ м³, а также экспериментально определенным углом $\theta=(77 \pm 3)^\circ$, находим по формуле (2) значения $\mu_0=(1,6 \pm 0,3)D$ и $\mu_{0\parallel}=\mu_0 \cdot \cos \theta \approx (0,4 \pm 0,1)D$ ($1D=3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), которые разумно коррелируют со структурой мономерного звена исследуемого полимера и близки к соответствующим величинам, найденным для других гребнеобразных молекул с мезогенными боковыми цепями [1-3, 5].

Таким образом, при исследовании растворов ПМ-9 обнаружены следующие равновесные электрооптические свойства: большая отрицательная величина постоянной Керра, характерная для жесткоцепных полимеров, совпадение знаков эффектов Керра и Максвелла при исследовании полимера в одном растворителе, экспериментальная зависимость удельной постоянной Керра от ММ, адекватно интерпретируемая в терминах теории электрического двойного лучепреломления для жесткоцепных полимеров. Все эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ориентация полярных групп этого полимера в электрическом поле происходит по механизму крупномасштабного внутримолекулярного движения, характерного для жесткоцепных полимеров.

Последний вывод подтверждается неравновесными электрооптическими свойствами, рассмотренными ниже. Рис. 4 иллюстрирует наличие низкочастотной дисперсии в растворах фракций ПМ-9. Величины удельной постоянной Керра K_v , определенные по наклонам прямых рис. 4, резко уменьшаются с ростом частоты поля v . При этом область дисперсии эффекта Керра зависит от ММ. Релаксация относительной величины постоянной Керра K_v/K для всех фракций представлена на рис. 5. По зависимости рис. 5 $K_v/K = f(\lg v)$ определяли значения частоты $v_{0,5}$, при которой величина постоянной Керра уменьшалась вдвое ($K_v/K=0,5$). Здесь K

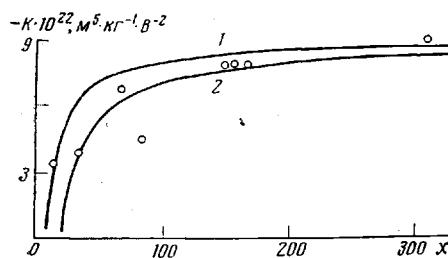


Рис. 3

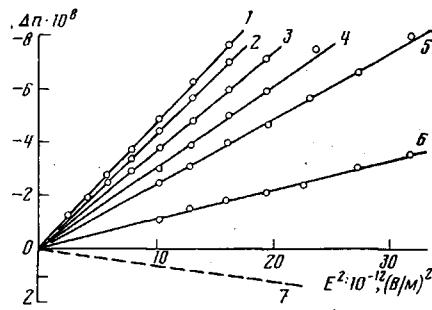


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость K от x (точки) для растворов фракций ПМ-9 в тетрахлорметане. Кривые 1, 2 построены по теории электрического двойного лучепреломления Цветкова [7, 8] для кинетически жестких червеобразных цепей при значениях $\theta=75$ и 80° соответственно

Рис. 4. Зависимость величины электрического двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля для растворов фракции 6 полимера ПМ-9 в тетрахлорметане при концентрации 9,7 кг/м³ и частотах 0,2 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 40 (5) и 700 кГц (6). Штриховая прямая 7 относится к чистому тетрахлорметану

и K_v — удельные постоянные Керра в области равновесного эффекта и в области дисперсии при частоте $v_{0,5}$ соответственно.

Полученные релаксационные кривые, строго говоря, описываются спектром времен релаксаций, что может быть связано как с полидисперсностью по ММ, так и с проявлением внутримолекулярных движений различного масштаба. Однако для сравнения дисперсионных кривых, полученных для различных фракций, можно характеризовать каждую кривую средним временем дипольной релаксации [9] $\bar{\tau}=1/2\pi\nu$ с использованием экстраполированных к нулевой концентрации значений частот $v_{0,5}$. Полученные таким образом величины $\bar{\tau}_{c=0}$ представлены для всех фракций в таблице. Видно, что значения $\bar{\tau}$ увеличиваются с ростом ММ.

С использованием экспериментальных значений τ , M и $[\eta]$ вычисляли по уравнению (3) коэффициенты G , величины которых зависят от характера движения полимерной цепи в электрическом поле

$$\tau = G \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} \quad (3)$$

Экспериментальные величины G убывают с ростом M (таблица, рис. 6), что свидетельствует о последовательном включении (с ростом M) все более высоких мод внутримолекулярного движения [9]. В соответствии с введенным определением кинетического сегмента [9] можно считать, что в исследованной области ММ макромолекулы ПМ-9 содержат от одного до трех таких сегментов. Вероятно, что эти кинетические сегменты, охватывающие значительный участок основной цепи, образуются в результате специфического взаимодействия мезогенных боковых групп гребнеобразной молекулы, в результате чего с увеличением ММ свойства молекулы меняются от свойств кинетически жесткого к свойствам кинетически гибкого клубка.

Подтверждением этого служит также рис. 7, на котором представлено построение Хирста [10], выполненное по уравнению (4), справедливому для молекул, вращающихся как целое в замороженной конформации жесткого гауссова клубка,

$$\frac{\eta_0 D_r M^2}{kT} = 0,72 \left[\left(\frac{M_0}{\lambda^2 S} \right)^{1/2} M^{1/2} + \left(\frac{M_0}{\lambda} \right)^2 \frac{1}{\lambda S} 0,884 \left(\ln \frac{\lambda S}{d} - 1,43 \right) \right] \quad (4)$$

Здесь η_0 — вязкость растворителя; λ — длина проекции мономерного звена на направление основной цепи. Точками на рис. 7 представлена экспериментальная зависимость величины $\eta_0 D_r M^2 / kT$ от молекулярной массы, где $D_r = \frac{1}{2\bar{\tau}}$ — коэффициент вращательной диффузии макромолекулы, опре-

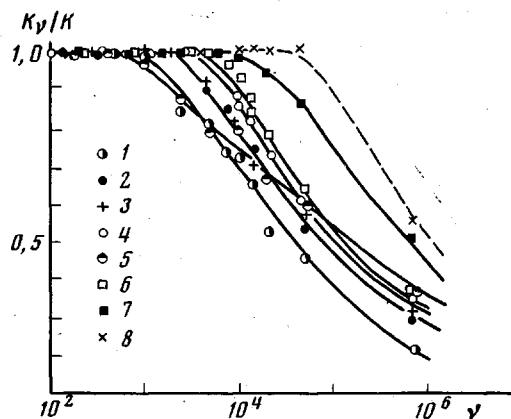


Рис. 5. Зависимость относительной величины постоянной Керра K_v/K от частоты электрического поля для растворов фракций ПМ-9 в тетрахлорметане (цифры соответствуют номерам фракций в таблице)

деленный по времени дипольно-ориентационной релаксации $\bar{\tau}$ эффекта Керра [11]. Из рис. 7 видно, что экспериментальную зависимость в области малых значений M можно представить в виде прямой, проходящей через начало координат. Это значит, что коэффициент вращательной диффузии в этой области возрастает с увеличением молекулярной массы пропорционально $M^{1/5}$, что соответствует свойствам кинетически жесткого непротекаемого гауссова клубка [10]. Отклонение экспериментальных точек вверх от теоретической прямой в области больших M свидетельствует о том, что движение молекулы в электрическом поле в этой области ММ не может происходить по механизму вращения как целого, но должно включать в себя крупномасштабное сегментальное движение, нарастающее с увеличением ММ.

Начальный наклон кривой в области малых ММ равен, согласно уравнению (4), $0,72 \cdot (M_0/\lambda^2 S)^{1/2}$ и позволяет оценить величину равновесной жесткости цепи $S=26$ при $M_0=424$ и $\lambda=2,5 \cdot 10^{-10}$ м. Эта величина $S=26$ соответствует значению, полученному из экспериментальных данных по поступательному трению для этого полимера.

Аналогичные электрооптические исследования были проведены на нефракционированном образце ПМС-4 с $M=2 \cdot 10^6$. Они показали, что удельная постоянная Керра ПМС-4 в диоксане тоже отрицательна по знаку, но по абсолютной величине на порядок меньше ($K \approx -(0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-22} \text{ м}^5 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{В}^{-2}$), чем у ПМ-9 с практически такой же молекулярной массой ($M=1,7 \cdot 10^6$, таблица). Отрицательный знак постоянной Керра, так же как и в случае первого полимера, свидетельствует о том, что боковые группы ПМС-4 в электрическом поле ориентируются своими продольными осями нормально к полю и, следовательно, эта ориентация коррелирована с на-

правлением основной цепи. В то же время дисперсия в области радиочастот не обнаружена. Это означает, что макромолекулы ПМС-4 ведут себя как кинетические гибкие цепи, в которых эффект Керра связан с внутримолекулярным мелкомасштабным движением, причем размеры кинетических единиц значительно меньше, а их подвижность значительно выше, чем у ПМ-9. Об этом же свидетельствует и значительно меньшая величина удельной постоянной Керра. Используя результаты динамооптических исследований ($\alpha_1 - \alpha_2 = 220 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$), можно определить по формуле (2) при $M_0 = 523$ и $S = 26$ составляющую дипольного момента мономерного звена $\mu_{0\parallel} \approx 0,4 D$, коррелированную с направлением цепи L и ответственную за эффект Керра в гауссовой области значений M . Найденное значение $\mu_{0\parallel}$

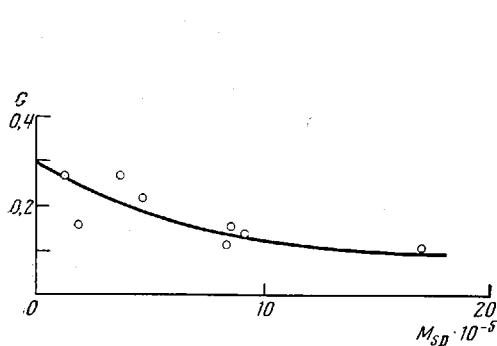


Рис. 6

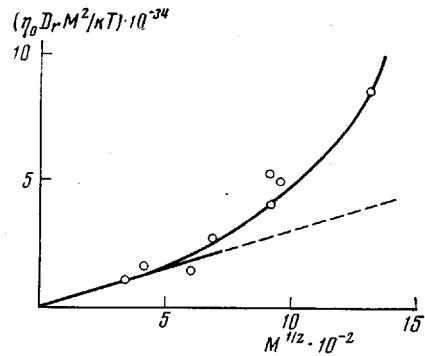


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость коэффициента G от молекулярной массы фракций ПМ-9 в тетрахлорметане

Рис. 7. Зависимость величины $\eta_0 D_r M^2 / kT$ от $M^{1/2}$ для фракций ПМ-9 в тетрахлорметане; прямая линия построена по теории Хирста [10] для кинетически жестких червеобразных цепей при $S = 26$

близко к соответствующей величине, полученной для первого полимера, что вполне разумно коррелирует со структурой мономерных звеньев обоих исследованных полимеров.

Таким образом, сравнение электрооптических свойств двух исследованных полимеров показало, что отдаление мезогенной части боковой группы от основной цепи введением гибкого полиметиленового участка между ними приводит к резкому снижению корреляции в ориентациях боковых групп и основной цепи и как следствие этого к убыванию внутримолекулярной упорядоченности.

В то же время ослабление ориентационной корреляции между основной цепью и боковым мезогенным участком гребнеобразной молекулы в массе полимера облегчает возникновение ориентационного порядка между боковыми группами различных молекул и этим способствует образованию мезоморфной структуры в полимере [12].

ЛИТЕРАТУРА

- Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 506.
- Tsvetkov V. N., Rjumtsev E. I., Shtennikova I. N., Korneeva E. V., Krentsel B. A., Amerik Yu. B. Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 1, p. 1.
- Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Колбина Г. Ф., Корнеква Е. В., Кренцель Б. А., Америк Ю. Б., Константинов И. И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2158.
- Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н., Погодина Н. В., Колбина Г. Ф., Константинов И. И., Америк Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 439.
- Цветков В. Н., Штенникова И. Н., Рюмцев Е. И., Погодина Н. В., Колбина Г. Ф., Корнеква Е. В., Лавренко П. Н., Окатова О. В., Америк Ю. Б., Батурина А. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2016.
- Цветков В. Н., Маринин В. А. Ж. эксперим. и теор. физ., 1948, т. 18, № 7, с. 641.
- Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 328.
- Tsvetkov V. N., Andreeva L. N. Advances Polymer Sci., 1980, v. 39, p. 1.

9. Цветков В. Н., Рюмчев Е. И., Погодина Н. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2141.
10. Hearst J. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 5, p. 1062.
11. Peterlin A., Stuart H. Hand und Jahrbuch. der Chem. Phys., 1943, v. 8, part 1-B, p. 26.
12. Finkelmann H., Happ M., Portugal M., Ringsdorf H. Macromol. Chem. Short Commun., 1978, v. 179, № 10, p. 2541.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
9.III.1981

**ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF COMB-LIKE POLYMERS
WITH MESOGENIC FRAGMENTS SITUATED
IN VARIOUS DISTANCE FROM THE MAIN CHAIN**

Pogodina N. V., Tsvetkov V. N.

S u m m a r y

The Kerr effect in sinusoidal field has been studied in solutions of seven fractions of comb-like polymer with mesogenic side groups (poly-*p*-methacryloyloxybenzoate-*p*-nonyloxyphenol - PM-9) in tetrachloromethane. The dependences of Kerr constant and of its dispersion region on molecular mass were found. The dipole moment of the monomer unit $\mu_0 = (1.6 \pm 0.3)$ D and the angle of its slope to the direction of polymer chain $\theta = 75\text{--}80^\circ$ were determined. The obtained equilibrium and relaxational experimental data permitted to conclude the correspondence of the orientation of polar groups of PM-9 in electrical field to the mechanism of large-scale segmental motion being characteristic for rigid polymers. The comparison of electrooptical properties of PM-9 with corresponding properties of non-fractionated sample of the comb-like polymer with flexible spacer showed the sharp decrease of intramolecular ordering for the last case.