

УДК 541.64:535.5:537.2

ДИНАМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В РАСТВОРЕ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА С БОКОВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ

© 1993 г. И. П. Коломиец*, П. Н. Лавренко**, А. В. Лезов*,
А. М. Овсипян*, Х. Финкельманн***

*Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

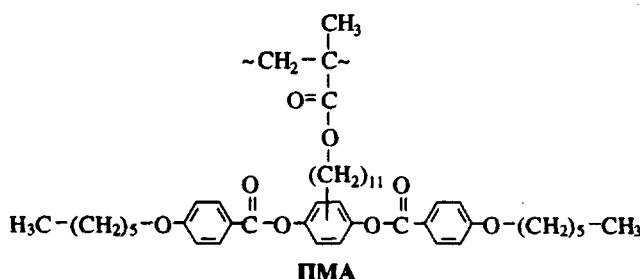
***Институт макромолекулярной химии Университета Фрайбурга
Фрайбург, ФРГ

Поступила в редакцию 08.02.93 г.

Исследовано ДЛП в потоке и в электрическом поле в тетрахлорметановых растворах метакрилового полимера, боковые радикалы которого содержат мезогенные группы с тремя *n*-фениленовыми циклами и алифатические спайсеры $-(CH_2)_{11}-$, соединяющие центральные циклы мезогенов с основной цепью. Измерено ДЛП полимера в ЖК-состоянии. В результате экспериментов определены значения оптического коэффициента сдвига и удельной постоянной Керра полимера в растворе и вычислена оптическая анизотропия статистического сегмента $\Delta\alpha_s = -(220 \pm 30) \times 10^{-25} \text{ см}^3$ и мезогена $\Delta b = 230 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Параметр ориентационного порядка мезогенных групп в изолированной макромолекуле близок к нулю.

Исследования ДЛП в потоке и в электрическом поле в растворах гребнеобразных полимеров установили основные связи между структурой мономерных звеньев и наблюдаемыми эффектами [1]. Оптический коэффициент сдвига (в растворах) таких полимеров с мезогенными боковыми радикалами практически не зависит от ММ и имеет одинаковый знак с постоянной Керра. Отрицательная оптическая анизотропия макромолекулы существенно уменьшается по абсолютной величине при отделении анизотропных мезогенных групп от основной цепи алифатическими спайсерами. Сказанное относится к молекулам, в которых протяженные мезогенные группы присоединены к основной цепи через концевые связи.

В настоящей работе исследованы динамо- и электрооптические свойства гребнеобразного полимера с трехкольчатыми мезогенными группами, присоединенными к основной цепи своим средним кольцом через алифатический спайсер $-(CH_2)_{11}-$:



Изучение гидродинамических свойств этого полимера показало [2], что равновесная жесткость такой макромолекулы невелика и характеризуется длиной статистического сегмента Куна $A = 70 \text{ \AA}$ и числом мономерных звеньев в сегменте $S = 28$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов ПМА и их гидродинамические свойства описаны в работе [2]. Исследовали ДЛП в растворах ПМА в тетрахлорметане (ТХМ) с плотностью $\rho_0 = 1.5954 \text{ г/см}^3$, вязкостью $\eta_0 = 1.03 \times 10^{-2} \text{ г/(см с)}$ и показателем преломления $n_D = 1.4607$ при 21°C .

ДЛП в потоке (эффект Максвелла) изучали в приборе с внутренним ротором [1]. Зазор между ротором и статором 0,03 см, и высота ротора по ходу светового луча 3,0 см. ДЛП в электрическом поле (эффект Керра) измеряли в прямоугольно импульсном электрическом поле. В качестве ячейки Керра использовали стеклянную трубку с впаянными в нее титановыми электродами длиной 4,0 см по ходу светового луча и зазором между ними 0,03 см. В качестве источника света использовали Не-Не-лазер. Измерения ДЛП в потоке и в электрическом поле (ЭДЛ) проводили компенсационным методом с помощью компенсатора (слюдяной пластинки) с разностью хода 0,036λ (ДЛП) и 0,01λ (ЭДЛ), при длине волны света $\lambda = 632.8 \text{ нм}$, и модулятора эллиптической поляризации света [1, 3]. Измерения ДЛП ПМА в

ЖК-состоянии проводили, используя поляризационный микроскоп МИ-4-8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости ДЛП Δn от градиента скорости потока g в растворах двух образцов ПМА в ТХМ. Положение экспериментальных точек хорошо аппроксимируется линейной зависимостью, из наклона которой был вычислен оптический коэффициент сдвига

$$\Delta n/\Delta t = \Delta n/g(\eta - \eta_0).$$

Здесь η – вязкость раствора.

Значения $\Delta n/\Delta t$, приведенные в таблице, отрицательны, как и $\Delta n/\Delta t$ исследованных ранее гребнеобразных полиметакрилоильных эфиров с алифатическими и мезогенными ароматическими группами в боковых цепях [1]. Молекулярные цепи исследованных образцов ПМА, как показано ранее [2], содержат не менее 30 сегментов Куна и, следовательно, имеют конформацию статистического клубка. Для таких цепей величина оптического коэффициента сдвига не зависит от M и определяется оптической анизотропией сегмента $\Delta\alpha_s$:

$$\Delta n/\Delta t = (4\pi/45kT)[(n^2 + 2)/n]\Delta\alpha_s. \quad (1)$$

Здесь k – постоянная Больцмана. Подставляя в выражение (1) $n = 1.4607$, $T = 294$ К и экспериментальные значения $\Delta n/\Delta t$, получили $\Delta\alpha_s = -(220 \pm 30) \times 10^{-25}$ г/см³. Это значение $\Delta\alpha_s$ характеризует оптическую анизотропию сегмента молекулы ПМА в ТХМ. Для определения собственной анизотропии сегмента необходимо учесть эффект микроформы, обусловленный различием показателей преломления ПМА в ТХМ. Последний был оценен по формуле [1]

$$\Delta\alpha_f = \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{M_0 S}{\pi N_A \bar{V}} \epsilon_s,$$

где dn/dc – инкремент показателя преломления ПМА в ТХМ, M_0 – масса мономерного звена ПМА, \bar{V} – парциальный удельный объем и ϵ_s – коэффициент формы. Используя $dn/dc = 0.09$, $M_0 = 756$, $\bar{V} = 0.9$ см³/г, $S = 28$ и $\epsilon_s = 0.297$, т.е. значение, отвечающее осевому отношению сегмента $\rho = 2.5$ [1], для ПМА в ТХМ получили $\Delta\alpha_f = 300 \times 10^{-25}$ см³. Следовательно, собственная оптическая анизотропия сегмента цепи ПМА может быть оценена значением

$$\Delta\alpha = \Delta\alpha_s - \Delta\alpha_f = -(500 \pm 50) \times 10^{-25}$$
 см³.

Величина $\Delta\alpha$ зависит от оптической анизотропии составляющих сегмент атомных групп и углового распределения их осей относительно контура цепи, являющегося направлением преимущественной ориентации групп, т.е. оптической осью сегмента. Наиболее анизотропными элементами структуры ПМА являются мезогенные группы, вклад которых в анизотропию сегмента

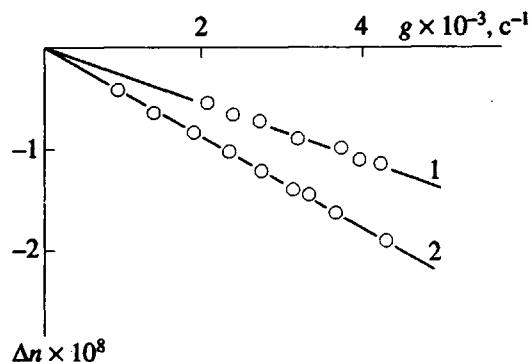


Рис. 1. Зависимость ДЛП Δn от градиента скорости g для растворов ПМА в ТХМ: 1 – образец IV, $c = 0.134$ г/дл; 2 – образец I, $c = 0.384$ г/дл.

можно считать независимым, так как они отделены от основной цепи достаточно длинными алифатическими спейсерами. Это оправдывает представление $\Delta\alpha$ в виде суммы

$$\Delta\alpha/S = \Delta b [(3\cos^2\theta - 1)/2] + \Delta a. \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое учитывает оптическую анизотропию мезогенной группы Δb и угол θ между оптическими осями группы и сегмента, а второе – анизотропию Δa остальной части мономерного звена, включающей метакриловую и ундециленовую, группы $-(\text{CH}_2)_{11}-$. Выражение в квадратных скобках представляет собой параметр ориентационного порядка мезогенных групп $S_m = (3\cos^2\theta - 1)/2$, который представляется возможным оценить, используя формулу (2), если известны Δb и Δa .

Оптическая анизотропия мезогенной группы

Величина Δb была определена из ДЛП $\Delta n_{\text{ЖК}}$ слоя ПМА в ЖК-состоянии. Образец готовили, помещая полимер между плоской и сферической поверхностями кварцевых стекол, установленных на нагревательном столике поляризационного микроскопа. Однородную ориентацию полимерного жидкого кристалла, параллельную поверхностям слоя, создавали, смешав верхнее стекло. Наблюдавшаяся в микроскопе картина интерференции состояла из полос, имеющих форму

Таблица. Динамооптические и электрооптические характеристики ПМА в ТХМ при 21°C

Образец	$[\eta] \times 10^{-2}, \text{см}^3/\text{г}$	$(\Delta n/\Delta t) \times 10^{10}, \text{см}^2/\text{г}$	$\Delta\alpha_s \times 10^{25}, \text{см}^3$	$K \times 10^{11}, \text{г}^{-1} \text{см}^5, (\text{стат. в.})^2$	$\mu_{\text{оп.}}, \Delta$
IV	1.3	-15	-180	$-(5.0 \pm 0.3)$	0.48
I	-	-20	-250	$-(4.0 \pm 0.3)$	0.37

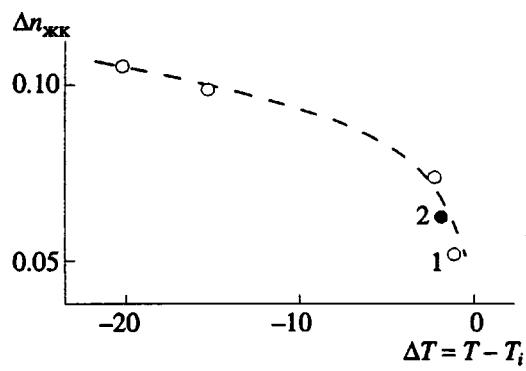


Рис. 2. Зависимость ДЛП $\Delta n_{жк}$ в ЖК-фазе ПМА от температуры, отсчитываемой от точки перехода в изотропную фазу, для образцов IV(1) и I(2) (точки). Сплошная кривая – монотонная аппроксимация положения экспериментальных точек.

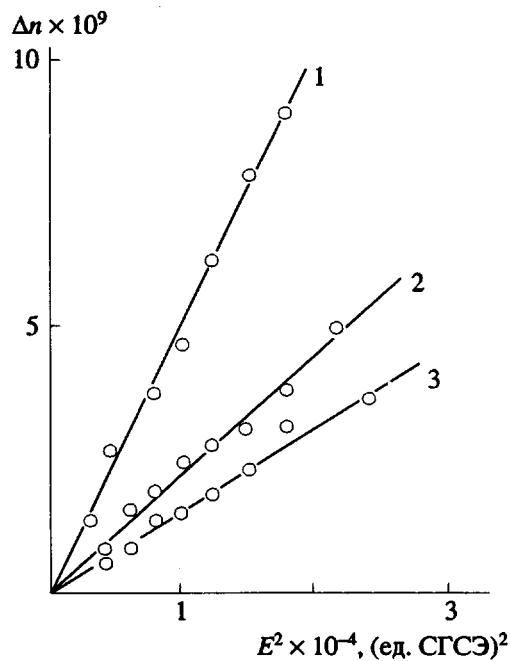


Рис. 3. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для ТХМ (1) и растворов ПМА в ТХМ: 2 – образец I, $c = 0.75$ г/дл; 3 – образец IV, $c = 0.64$ г/дл.

концентрических колец, диаметр которых связан с ДЛП жидкого кристалла соотношением

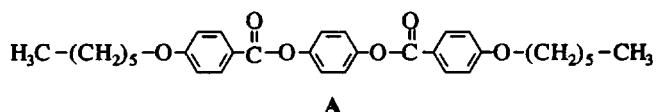
$$\Delta n_{жк} = \frac{k\lambda}{R - (R^2 - d_k^2/4)^{1/2}}. \quad (3)$$

Здесь R – радиус кривизны сферической поверхности, равный 2.606 см, $\lambda = 579$ нм, d_k – диаметр кольца с порядком интерференции k . Были измерены диаметры нескольких интерференционных колец и по формуле (3) вычислены значения $\Delta n_{жк}$.

Экспериментальные результаты, полученные при разных температурах жидкого кристалла ПМА, представлены на рис. 2. Температуру отсчитывали от точки перехода в изотропную фазу ($T_i = 60^\circ\text{C}$). Полученная зависимость $\Delta n_{жк}$ от T имеет вид, типичный для нематических ЖК, и отражает изменение параметра ориентационного порядка $S_{жк}$. Величина Δb была оценена по формуле [4]

$$\Delta n_{жк} = \frac{4\pi\rho N_A n^2 + 2}{3 M_m} \frac{\Delta b S_{жк}}{2n},$$

где ρ – плотность полимера, n – средний показатель преломления ЖК, M_m – масса мезогенной группы. Принимая $\rho = 1/\bar{V} = 1.1$ г/см³, $n = 1.55$, $S_{жк} = 0.6$ при $\Delta T = 10$ К, получили $\Delta b = 230 \times 10^{-25}$ см³. Это значение хорошо согласуется с $\Delta b = 210 \times 10^{-25}$ см³, определенной в работе [5] для нематического индивидуального (неполимерного) ЖК-соединения со структурой, идентичной структуре мезогенной группы в ПМА

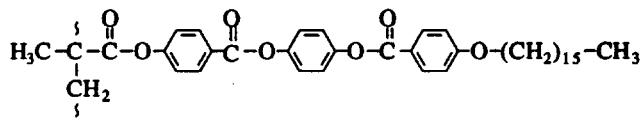


Ориентационная упорядоченность мезогенных групп

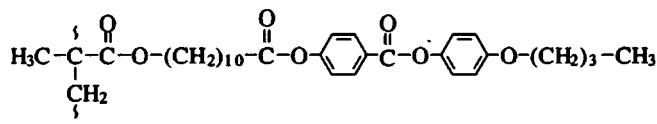
Степень упорядоченности оптических осей мезогенных групп характеризуется в выражении (2) величиной параметра ориентационного порядка S_m . Для ее оценки в качестве Δa (в уравнении (2)) была взята оптическая анизотропия мономерного звена полиоктилметакрилата (-5.9×10^{-25} см³) и полицетилметакрилата (-8.9×10^{-25} см³) [6]. Подставляя в формулу (2) значения Δb , Δa и S , получили близкое к нулю значение параметра порядка $S_m = -0.02 \pm 0.02$. Такое значение S_m возможно в двух случаях распределения осей мезогенных групп относительно контура цепи. В первом – когда ориентационная корреляция мезогенных групп и основной цепи отсутствует. Во втором – когда корреляция имеет место, но существует симметричное распределение проекций мезогенных групп на контур цепи, дисперсия которого $\cos^2 \theta$ близка к 1/3 (т.е. среднее значение угла θ близко к 55°).

Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности поля E^2 для растворов ПМА в ТХМ приведена на рис. 3. Из наклонов представленных зависимостей определили постоянную Керра ТХМ $K_0 = \Delta n/E^2 = 5 \times 10^{-13}$ ед. СГСЭ и удельную постоянную Керра полимера $K = (K_c - K_0)/c$, где K_c – постоянная Керра раствора с концентрацией c . Значение K приведены в таблице.

Для ПМА в ТХМ знаки постоянной Керра и оптического коэффициента сдвига совпадают, аналогично тому что наблюдали ранее и для других гребнеобразных полимеров с мезогенными боковыми группами [1, 7], в частности для полимеров ПГ и В со структурами



ПГ



В

По порядку величины постоянная Керра ПМА совпадает с K полимера В, мезогенные группы в котором присоединены к основной цепи гибким спейсером близкой к спейсеру ПМА длины, и почти на 2 порядка меньше постоянной Керра ПГ, полимера с подобным по химической структуре мезогеном, присоединенным через концевую связь непосредственно к основной цепи [1]. Этот результат находится в разумном соответствии с тем, что в ПМА жесткая мезогенная часть боковой цепи отделена от основной цепи гибким участком, ослабляющим ориентационную корреляцию мезогенов.

Совпадение знаков K и $\Delta n/\Delta t$ можно связать, как это уже предполагалось ранее [1], с наличием продольной компоненты дипольного момента макромолекулы, которая является суммой тангенциальных составляющих мономерных диполей цепи $\mu_{\text{оп}}$. Значение $\mu_{\text{оп}}$ оценили по формуле [1]

$$\mu_{\text{оп}} = \left[\frac{54kTM_0}{(\epsilon + 2)^2 N_A S} \frac{K}{\Delta n/\Delta t} \right]^{1/2},$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость ТХМ, равная 2.238. Получили $\mu_{\text{оп}} = 0.4 \text{Д}$. Это значение находится в одном интервале с данными для метакриловых полимеров с разными мезогенными группами, присоединенными к основной цепи концевой связью непосредственно или через алифатический спейсер [1].

Молекула ПМА без мезогенных групп близка по структуре к молекуле полицетилметакрилата, постоянная Керра которого, равная $K = 0.26 \times 10^{-11} \text{ ед. СГСЭ}$ [1], имеет не только на порядок меньше абсолютное значение, но и противоположный знак, нежели величина K в ПМА. Это

значит, что именно мезогенные группы определяют величину и знак постоянной Керра ПМА, а следовательно, и значение $\mu_{\text{оп}}$.

Наличие в цепи ПМА продольной компоненты диполя, связанной с мезогенными группами, практически невозможно при отсутствии ориентационной упорядоченности мезогенов в направлении контура цепи. В этом случае малое значение параметра ориентационного порядка S_m , согласно динамооптическим данным, должно означать, что направление осей мезогенных групп составляет с осью сегмента в среднем угол $\sim 55^\circ$.

Данная интерпретация не исключает, однако, альтернативного предположения о практическом отсутствии ориентационной упорядоченности мезогенов относительно контура цепи. В пользу этого свидетельствует совпадение знаков и относительно небольшое различие значений (менее чем в 2 раза) постоянной Керра ПМА и моделирующего мезоген соединения А, $K = -2.9 \times 10^{-11} \text{ ед. СГСЭ}$ [5]. Эта близость электрооптических характеристик соединения А и ПМА может быть истолкована как практическое отсутствие проявления в ЭДЛ связанных мезогенов с основной цепью ПМА.

Проведенный анализ демонстрирует, таким образом, корреляцию результатов динамо- и электрооптических исследований, свидетельствующих о малой величине параметра ориентационного порядка мезогенов относительно контура основной цепи ПМА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 216, 294, 356.
- Лавренко П.Н., Финкельманн Х., Окатова О.В., Корнеева Е.В., Штибал-Фишер Е. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1651.
- Цветков В.Н., Коломиц И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
- De Jeu W.H. Physical Properties of Liquid Crystalline Materials. New York; London, 1980.
- Рюмцев Е.И., Ротинян Т.А., Ковшик А.П., Агафонов М.А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 51. № 1. С. 131.
- Tsvetkov V.N., Andreeva L.N. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 39. P. 95.
- Цветков В.Н., Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Бушин С.В., Машошин А.И., Лавренко П.Н., Батурина А.А., Америк Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 319.

Dynamic and Electric Birefringence in Solutions of a Comb-Shaped Polymer with Mesogenic Side Groups

I. P. Kolomiets*, P. N. Lavrenko**, A. V. Lezov*,
A. M. Ovsipyan*, and H. Finkelmann***

**Institute of Physics (Petrodvorets Branch), St. Petersburg State University,
ul. Pervogo maya 100, St. Petersburg, 198904 Russia*

***Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

****Institute of Macromolecular Chemistry, University of Freiburg, D-7800, Germany*

Abstract – Dynamic and electric birefringence of carbon tetrachloride solutions of comb-shaped methacrylic polymers was studied. The side radicals of the polymer under investigation contain mesogenic groups with three *para*-phenylene rings and aliphatic spacers $-(\text{CH}_2)_{11}-$ which connect the central rings of the mesogenic groups to the main chain. The birefringence of the polymer in the liquid-crystalline state was measured. The values of the shear-optical coefficient and specific Kerr constant of the polymer solution were determined and the optical anisotropies of the Kuhn statistical segment $\Delta\alpha_s = -(220 \pm 30) \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ and of the mesogenic group $\Delta b = 230 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ were calculated. It was shown that the parameter of orientational order of mesogenic groups in an isolated macromolecule is close to zero.