

УДК 541.64:535.58

## ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ГИБКИХ ФРАГМЕНТОВ ЦЕПИ НА ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕПНЫХ МЕЗОГЕННЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

© 1995 г. Н. В. Цветков, В. В. Зуев, С. А. Диценко, В. Н. Цветков

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

Поступила в редакцию 27.05.94 г.

Методом равновесного электрического двойного лучепреломления исследованы электрооптические свойства 4,4'-бис-цианбифенилоксиалканов в диоксане и бензole. Обнаружена немонотонная зависимость молярной постоянной Керра изученных соединений от длины оксиалкановой цепи, что объясняется влиянием чет-нечет-эффекта на внутримолекулярный ориентационный полярный и анизотропный порядок. Обсуждаются вопросы о влиянии равновесной и кинетической гибкости алкилена на величину и знак наблюдаемого двойного лучепреломления, а также на степень корреляции в ориентациях мезогенных фрагментов молекулярной цепи в электрическом поле.

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, важнейшей структурной особенностью термотропных ЖК-полимеров является наличие в их молекулах жестких, асимметричных по форме и анизотропных по физическим свойствам мезогенных фрагментов, связанных с соседними мезогенными фрагментами гибкими участками (фрагментами) цепи. И хотя активной компонентой, способствующей возникновению полимерной мезофазы с ориентационным дальним порядком, являются мезогенные фрагменты полимерной цепи, заметную роль в процессе упорядочения в полимерном жидкокристалле могут играть и гибкие фрагменты цепи. Наиболее заметно эта роль проявляется в сильных чет-нечет-эффектах, наблюдаемых в термических свойствах полимерных жидкокристаллов, мезогенных в основной цепи, при изменении длины их алкильных фрагментов [1, 2]. Аналогичные свойства наблюдаются и для полимерных нематиков, мезогенных в боковой цепи, хотя чет-нечет-эффекты в этом случае выражены слабее [3].

Отправным пунктом при исследовании свойств полимерных жидкокристаллов является изучение соответствующих характеристик их низкомолекулярных структурных аналогов, молекулы которых обычно состоят из мезогенной сердцевины и двух примыкающих к ней гибких (нередко алкильных) концевых фрагментов. Для низкомолекулярных жидкокристаллов с такой молекулярной структурой чет-нечет-эффекты хорошо известны [4], проявляясь в периодических изменениях термических [4, 5], оптических [6, 7],

механических [8] и других свойств [9] жидких кристаллов с изменением длины концевых алкильных цепей в их молекулах. Эти экспериментальные данные были количественно объяснены теорией, учитывающей гибкость и конформационные состояния концевых алкильных цепей [10]. Было показано, что наблюдаемые чет-нечет-эффекты связаны с изменениями степени ориентационного порядка в концевых цепях молекул и соответственно в мезофазе в целом. Эти результаты подтверждаются также данными ЯМР-спектроскопии [11, 12].

Следует подчеркнуть, что у низкомолекулярных жидкокристаллов, молекулы которых имеют жесткую мезогенную сердцевину, чет-нечет-эффекты хотя и достаточны для их надежного обнаружения и исследования, они намного слабее, чем у полимеров, мезогенных в основной цепи [2]. Этот факт можно наглядно пояснить, если алкильные группы мезогенных молекул упрощенно представить в виде плоских *транс*-цепей. В молекуле с жесткой мезогенной ароматической сердцевиной удлинение концевой *транс*-цепи на одну группу CH<sub>2</sub> сопровождается изменением угла, образуемого крайней связью C-C цепи с *пара*-ароматической осью мезогенной сердцевины молекулы, что приводит к изменению ориентационного порядка в ЖК-среде. В молекуле полимера, мезогенного в основной цепи, две крайние связи C-C алкильного фрагмента примыкают к двум соседним мезогенным фрагментам полимерной цепи. Поэтому удлинение алкилена на одну группу CH<sub>2</sub> сопровождается изменением угла между *пара*-ароматическими осями двух соседних мезогенных фрагментов полимерной цепи. Это приводит к значительно более резким изменениям

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05778).

Таблица 1. Температуры изотропизации  $T_{NI}$ , °С БЦБОА

| $n$ | $T_{NI}$ | $T_{NI}^*$ |
|-----|----------|------------|
| 2   | 270      | 265        |
| 3   | 169**    | 170**      |
| 4   | 255      | 250        |
| 5   | 186      | 186        |
| 6   | 218      | 221        |
| 7   | 182      | 181        |
| 8   | 205      | 201        |
| 9   | 176      | 172        |
| 10  | 187      | 184        |
| 12  | 171      | 169        |

\* По данным работы [13].

\*\* Монотропный переход.

ориентационного порядка в жидким кристалле, нежели в предыдущем случае, поскольку именно мезогенные фрагменты являются активной компонентой, поддерживающей ориентационный порядок в мезофазе.

Указанные обстоятельства послужили толчком для синтеза другого класса низкомолекулярных жидким кристаллов, молекулы которых состоят из двух мезогенных фрагментов, соединенных гибким фрагментом (мезогенные молекулы с гибкой сердцевиной) [4, 13]. Для этих жидким кристаллов эффект чет-нечет, проявляющийся в периодичности изменений температуры [4], энталпии и энтропии перехода нематик-изотропная фаза [13] и степеней межмолекулярного ориентационного порядка мезофаз [14], выражен не менее резко, чем для ЖК-полимеров, мезогенных в основной цепи [2]. Исследования этого класса низкомолекулярных жидким кристаллов имеют приоритетное значение для дальнейшего изучения.

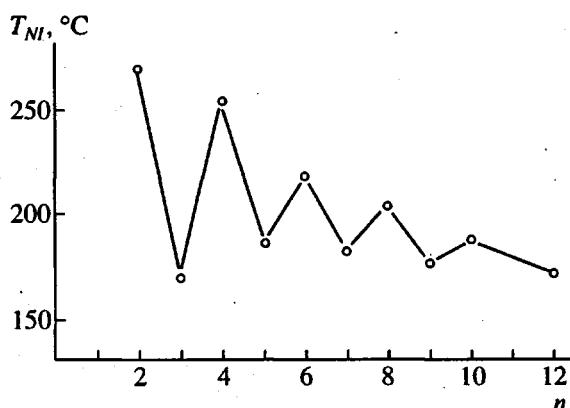


Рис. 1. Зависимость температуры изотропизации  $T_{NI}$  для БЦБОА от числа метиленовых групп  $n$  в молекуле.

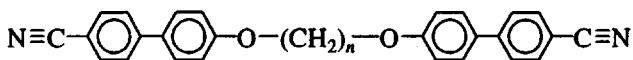
ния влияния длины и строения гибкого фрагмента на свойства полимерных мезофаз.

Следует иметь в виду, что свойства мезофаз, в особенности электрооптические и диэлектрические, зависят не только от межмолекулярного, но также и от внутримолекулярного ориентационного порядка [15] и потому в значительной мере определяются дипольной и анизотропной структурой индивидуальных молекул, из которых они образованы [16]. Эту структуру, как правило, изучают в разбавленных растворах.

Настоящая работа посвящена исследованию электрооптических свойств 4,4'-бис-цианобифенилоксиалканов (БЦБОА) с целью выяснения влияния чет-нечет-эффекта на внутримолекулярный полярный ориентационный порядок [15] в их молекулах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Образцы БЦБОА



синтезировали по методике, разработанной и описанной в работе [13]. Число  $n$  групп  $\text{CH}_2$  в алкилене варьировалось от 2 до 12. Все полученные нами БЦБОА образуют нематические мезофазы, а их температуры изотропизации  $T_{NI}$ , определенные поляризационно-микроскопическим методом, даны в табл. 1. Те же данные приведены на рис. 1 в виде зависимости  $T_{NI}$  от числа  $n$  метиленовых групп в алкилене. Для сравнения в табл. 1 приведены  $T_{NI}$ , определенные в работе [13]. Соответствие результатов можно считать удовлетворительным. Зависимость значений  $T_{NI}$  от  $n$  проявляет ярко выраженную периодичность, иллюстрируя проявление чет-нечет-эффекта в термических характеристиках БЦБОА.

Равновесное электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) изучали в прямоугольно-импульсных электрических полях по методике, подробно описанной в работе [17]. Использовали стеклянную ячейку Керра с титановыми электродами длиной 3 см. Зазор между электродами составлял 0.03 см. Источником света служил Не-Не-лазер (длина световой волны  $\lambda = 632.8$  нм). Применили фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности.

Чтобы исключить возможное влияние проводимости и дипольных моментов молекул растворителя на данные ЭДЛ [18 - 20], растворы готовили в неполярных слабопроводящих растворителях – диоксане (ДО) и бензоле. Удельные постоянные растворителей  $K_p = \Delta n / \rho E^2$  ( $\Delta n = n_e - n_o$  – разность показателей преломления необыкновенного  $n_e$  и обыкновенного  $n_o$  лучей,  $\rho$  – плотность жидкости,

$E$  – напряженность электрического поля) равны  $K_p = 2.4 \times 10^{-12} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$  и  $K_p = 0.39 \times 10^{-12} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$  для бензола и ДО соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены зависимости ЭДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля  $E^2$  для растворов БЦБОА № 3 в ДО при различных концентрациях  $c$ . Видно, что в области использованных значений напряженности поля  $E$   $\Delta n$  линейно зависит от  $E^2$ . Аналогичные результаты наблюдали и для всех других БЦБОА как в ДО, так и в бензole. По полученным экспериментальным прямым можно рассчитать величину удельной постоянной Керра  $K_c$  изученных БЦБОА по соотношению

$$K_c = (\Delta n_{12} - \Delta n_1) / c E^2, \quad (1)$$

исходя из разности ЭДЛ раствора  $\Delta n_{12}$  и растворителя  $\Delta n_1$  при всех использованных концентрациях  $c$ . Оказалось, что в области использованных  $c$  величина  $K_c$  не проявляет монотонной зависимости от концентраций, а потому величина характеристической константы Керра  $K$ , определяемая соотношением

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c, \quad (2)$$

может быть получена простым усреднением  $K_c$  для каждого БЦБОА при всех значениях  $c$ . Полученные таким образом величины  $K$  для БЦБОА в ДО и бензоле представлены в табл. 2.

Используя значения  $K$  для БЦБОА, нетрудно рассчитать величины молярной постоянной Керра  ${}_m K$  изученных соединений по соотношению

$${}_m K = \frac{2}{3} M n \left[ \frac{2\epsilon + n^2}{\epsilon(n^2 + 2)} \right]^2 K, \quad (3)$$

где  $\epsilon$  и  $n$  – диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя,  $M$  – молекулярная масса БЦБОА (приведена в табл. 2). В выражении (3) использован множитель внутреннего поля по Онзагеру [18, 19], который для неполярных растворителей ДО и бензола совпадает с множителем внутреннего поля по Лорентцу. Полученные таким образом значения  ${}_m K$  для БЦБОА в ДО и бензоле даны в табл. 2. Как видно,  ${}_m K$  БЦБОА проявляет резкую немонотонную зависимость от  $n$ , причем в ходе своего изменения  ${}_m K$  меняет знак с отрицательного при  $n = 2$  на положительный при  $n \geq 3$ . Эти изменения показывают рис. 3 и 4, на которых представлены зависимости  ${}_m K$  от  $n$  для БЦБОА в ДО и бензоле. Хотя величины  ${}_m K$  для БЦБОА в ДО и бензоле несколько различаются, эти различия невелики, и, что самое главное, зависимости  ${}_m K$  от  $n$  БЦБОА в ДО и бензоле практически идентичны по форме. Поэтому

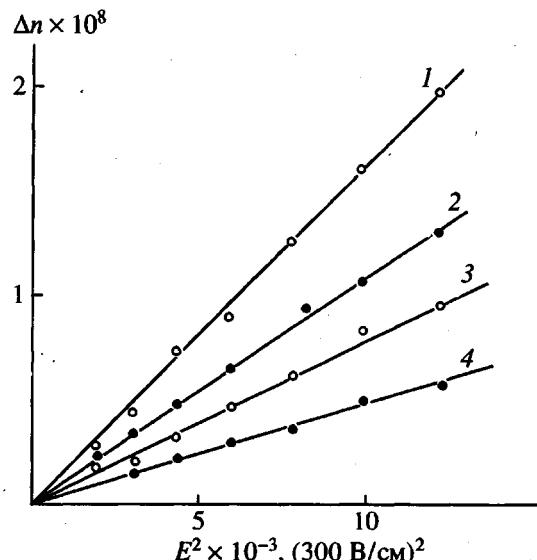


Рис. 2. Зависимость ЭДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$  для БЦБОА при  $n = 3$  в ДО при концентрациях растворов  $c \times 10^2 = 0.35$  (1); 0.17 (2); 0.09 (3); 0 г/см³ (4).

при дальнейшем обсуждении результатов мы не будем учитывать различий между данными, полученными в ДО и бензоле.

Тот факт, что величина  ${}_m K$  БЦБОА зависит от  $n$  немонотонно, иллюстрирует влияние чет-нечет-эффекта на внутримолекулярный полярный и анизотропный ориентационный порядок в молекулах этих соединений. В самом деле переход от четного  $n$  к нечетному должен сопровождаться резким изменением угла между *пара*-ароматическими осями мезогенных цианбифениловых фрагментов в молекуле БЦБОА (в грубом приближении плоской *транс*-конформации оксиалканового

Таблица 2. Электрооптические характеристики БЦБОА

| $n$ | $M$ | $K \times 10^{10}$ | ${}_m K \times 10^{10}$ | $K \times 10^{10}$ | ${}_m K \times 10^{10}$ |
|-----|-----|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|
|     |     | в диоксане         |                         | в бензоле          |                         |
| 2   | 416 | -0.50              | -6.3                    | -1.20              | -14.0                   |
| 3   | 430 | 3.26               | 42.4                    | 2.6                | 31.1                    |
| 4   | 444 | 1.48               | 19.9                    | 1.07               | 13.3                    |
| 5   | 458 | 2.66               | 36.8                    | 2.23               | 28.6                    |
| 6   | 472 | 3.6                | 51.3                    | 3.4                | 45.0                    |
| 7   | 486 | 3.82               | 56.1                    | 3.53               | 48.1                    |
| 8   | 500 | 4.3                | 65.1                    | 4.24               | 59.3                    |
| 9   | 514 | 4.6                | 71.3                    | 4.5                | 65.0                    |
| 10  | 528 | 5.18               | 82.3                    | 4.68               | 69.1                    |
| 12  | 556 | 5.9                | 98.2                    | 5.6                | 86.7                    |

Примечание. Здесь и в табл. 3 величины  $K$  и  ${}_m K$  измерены в  $\text{г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ .

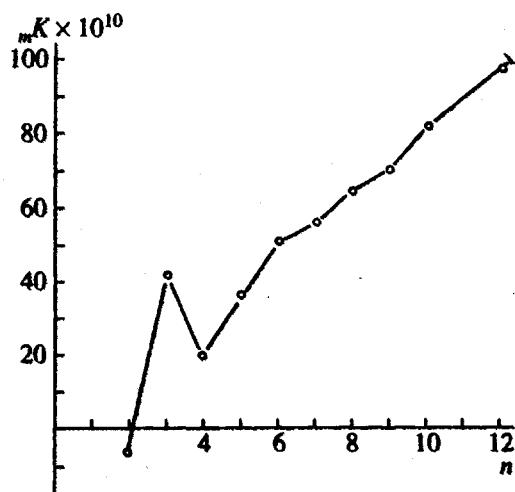


Рис. 3. Зависимость молярной постоянной Керра  $\text{K}_{\text{БЦБОА}}$  в ДО от числа метиленовых групп  $n$  в молекуле.

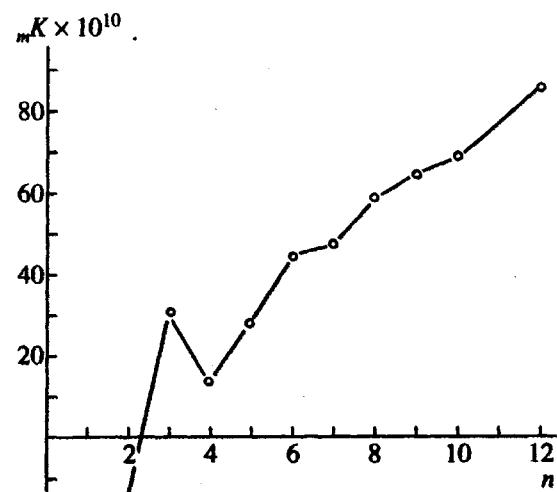


Рис. 4. Зависимость молярной постоянной Керра  $\text{K}_{\text{БЦБОА}}$  в бензole от числа метиленовых групп  $n$  в молекуле.

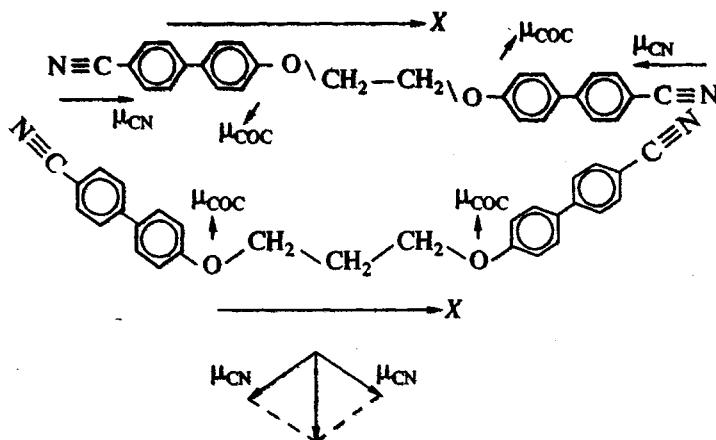


Рис. 5. Конформации молекул БЦБОА при  $n = 2$  и  $3$  в случае плоской *транс*-формы оксиалканового фрагмента.

фрагмента, представленной на рис. 5, этот угол равен  $0^\circ$  для четных  $n$  и  $70^\circ$  для нечетных  $n$ ). Величина наблюдаемого ЭДЛ в растворах БЦБОА определяется прежде всего дипольным моментом, образованным двумя циановыми группами, жестко связанными с мезогенными фрагментами, а также оптической анизотропией бифениловых участков молекулы. Столь резкие вариации угла должны существенно изменять величину оптической анизотропии молекул БЦБОА, а также величину их дипольных моментов  $\mu$  и их ориентацию по отношению к главным осям тензора оптической (и диэлектрической) поляризуемости, что в свою очередь приводит к резкому изменению  $\text{K}$  при вариации  $n$ .

Остановимся более подробно на величине и знаке наблюдаемого ЭДЛ в растворах БЦБОА. Чтобы оценить величину и знак  $\text{K}$  изученных

БЦБОА исходя из полярной и анизотропной структуры их молекул, прежде всего необходимо задаться конформацией оксиалканового фрагмента.

Предположим для начала, что эта конформация (по крайней мере для БЦБОА с малым  $n$ ) близка к конформации плоской *транс*-цепочки, представленной на рис. 5. Нетрудно видеть, что в этом случае молекулы БЦБОА с четными  $n$  имеют вытянутую конформацию, при которой *пара*-ароматические оси двух бифениловых фрагментов параллельны друг другу. Кроме того, при такой конформации молекулы все диполи, образованные группами COC и CN направлены навстречу друг другу, а потому взаимокомпенсируются и полный дипольный момент  $\mu$  молекулы БЦБОА при четных  $n$  должен быть равен нулю. При этом величина  $\text{K}$  определяется лишь оптической и

диэлектрической анизотропией молекул БЦБОА, которые можно считать одинаковыми. Для оценки величины  $\text{''}K$  мы использовали данные работы [21], в которой была определена оптическая анизотропия молекулы цианбифенилосиалкана (ЦБОА) с длиной гибкого концевого оксиалканового фрагмента  $n = 8$ . Полученная в работе [21] величина оптической анизотропии ЦБОА равна  $160 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ . Она является суммой двух составляющих: оптической анизотропии цианбифенилового фрагмента и оптической анизотропии гибкого полиметиленового участка. Вклад, вносимый оксиалкановым фрагментом, можно оценить исходя из оптической анизотропии, приходящейся на одну связь в молекуле полиэтилена ( $\Delta a = 3.3 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ) [22]. Принимая во внимание тот факт, что величина оптической анизотропии полиметиленовой цепи в осях первого элемента невелика [22], можно видеть, что вклад, вносимый в оптическую анизотропию ЦБОА оксиалкановым участком, не превосходит  $10 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  и соответственно анизотропия цианбифенилового фрагмента  $\Delta b$  близка к  $150 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ .

Для количественной оценки величины  $\text{''}K$  БЦБОА можно воспользоваться хорошо известной формулой молярной постоянной Керра  $\text{''}K$  для молекул, обладающих симметрией оптических и диэлектрических свойств [22]

$$\text{''}K = B(\gamma_x - \gamma_y) \left[ \delta_x - \delta_y + \frac{\mu^2 3 \cos^2 \theta - 1}{kT} \right]. \quad (4)$$

Здесь  $\gamma_x - \gamma_y$  и  $\delta_x - \delta_y$  – оптическая и диэлектрическая анизотропия молекулы,  $\mu$  – ее дипольный момент,  $\theta$  – угол наклона дипольного момента по отношению к оси симметрии (ось  $X$ ) молекулы,  $B = 2\pi N_A / (405kT)$ . При этом за ось  $X$  разумно выбирать ось наибольшей поляризуемости молекулы (рис. 5). Учитывая то обстоятельство, что вклад, вносимый оксиалкановым участком в оптическую анизотропию БЦБОА, даже при  $n = 10$  не превышает 10% от вклада, вносимого двумя бифениловыми фрагментами, для БЦБОА с четным  $n$  в выражении (4) можно положить  $(\gamma_x - \gamma_y) = (\delta_x - \delta_y) = 2\Delta b$ ,  $\mu = 0$ . Оценив таким образом значение  $\text{''}K$ , получим  $\text{''}K = 2 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ . Эта сравнительно небольшая и положительная величина является следствием того, что у молекул БЦБОА с оксиалкановой цепью в *транс*-конформации при четных  $n$  дипольный момент равен нулю. Используя соотношение (4), аналогичную оценку  $\text{''}K$  при выборе плоской *транс*-конформации оксиалканового фрагмента (рис. 5) можно провести и при нечетных  $n$ . Молекула БЦБОА в данном случае обладает заметным дипольным моментом, обусловленным наличием групп CN и COC в цепи ( $\mu_{\text{CN}} \approx 4 \text{ Д}$ ,  $\mu_{\text{COC}} \approx 1.25 \text{ Д}$ ). В качестве оси  $X$  в этом случае разумно также выбрать ось наибольшей поляризуемости моле-

кулы, которая совпадает с направлением роста плоской *транс*-цепочки оксиалканового фрагмента. Тогда суммарный дипольный момент  $\mu$ , равный  $\mu = 2\mu_{\text{CN}} \cos 55^\circ - 2\mu_{\text{COC}} \approx 2 \text{ Д}$ , направлен нормально к оси  $X$  (т.е. в выражении (4)  $\theta = 90^\circ$ ). Если в силу указанных выше обстоятельств пре-небречь вкладом, вносимым в оптическую анизотропию БЦБОА оксиалкановым фрагментом, то можно принять в соотношении (4)  $\gamma_x - \gamma_y = \delta_x - \delta_y = 2\Delta b(3\cos^2 35^\circ - 1)/2$ . Оцененное с учетом сказанного значение  $\text{''}K$  для БЦБОА при нечетных  $n$  близко к  $-1.2 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ . Это сравни-тельно небольшая величина, отрицательный знак которой обусловлен тем, что дипольный момент в молекуле БЦБОА при нечетных  $n$  в случае пло-ской *транс*-конформации алкилена направлен нормально к оси наибольшей поляризуемости молекулы.

Экспериментально определенные величины  $\text{''}K$  как по абсолютному значению, так и по знаку не соответствуют проведенной выше оценке. Сущес-твенные различия между экспериментальными и оценочными значениями  $\text{''}K$  БЦБОА могут быть следствием по крайней мере двух неучтен-ных в приведенном расчите причин: во-первых, отклонением конформации оксиалкановой цепи от плоской *транс*-формы (равновесная гибкость цепи), а во-вторых, возможным проявлением ки-нетической гибкости молекул БЦБОА, приводя-щей к более независимой ориентации в электри-ческом поле сильно полярных мезогенных фраг-ментов, входящих в его молекулу.

Остановимся на величине и знаке  $\text{''}K$  для БЦБОА при  $n = 2$ . Экспериментальное значение  $\text{''}K$  для него отрицательно, а расчетное положи-тельно. Проявление кинетической гибкости в молекулах БЦБОА должно приводить к увеличе-нию положительного ЭДЛ. В самом деле, следст-вием проявления кинетической гибкости молекул БЦБОА будет дополнительная ориента-ция мезогенных фрагментов прежде всего за счет дипольных моментов групп CN вдоль по электри-ческому полю. Так как оптическая анизотропия мезогенного фрагмента относительно *пара*-оси бифенила положительна, а диполь группы CN на-правлен вдоль этой оси, то ЭДЛ, вносимое каж-дым мезогенным фрагментом в отдельности (без учета влияния второго), положительно, а потому проявление кинетической гибкости однозначно должно приводить к появлению дополнительно-го, положительного по знаку ЭДЛ. Вместе с тем для БЦБОА при  $n = 2$  экспериментальное значе-ние  $\text{''}K$  отрицательно, а оценочное положитель-но. Это свидетельствует о том, что наиболее су-щественную роль в явлении ЭДЛ для БЦБОА при  $n = 2$  играет не кинетическая, а равновесная гибкость цепи, проявляющаяся в отклонении формы оксиалканового фрагмента от плоской *транс*-конформации.

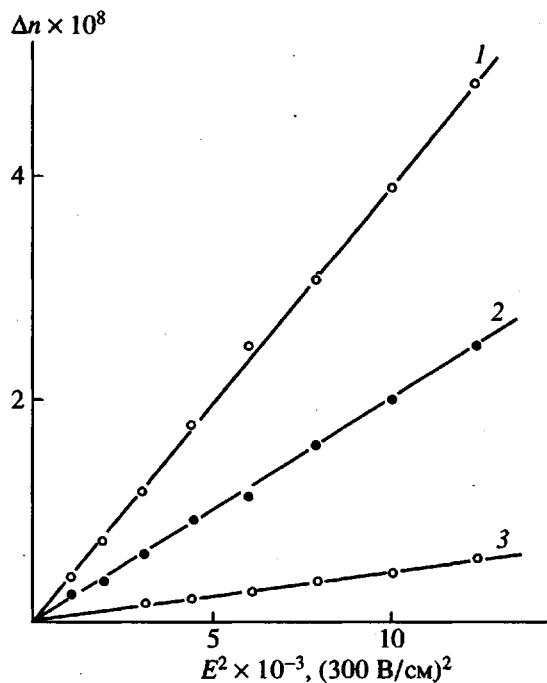


Рис. 6. Зависимость ЭДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$  для ЦБОА при  $k = 4$  в ДО при различных концентрациях растворов  $c \times 10^2 = 0.40$  (1); 0.18 (2); 0 г/см<sup>3</sup> (3).

Этот факт не является неожиданным. Хорошо известно [23], что в условиях равновесия в молекуле полиоксиметилена существенный статистический вес имеют *гами*-изомеры. В нашем случае отклонение формы оксиалкана от *транс*-конформации, например при атоме кислорода, приведет к выходу мезогенных фрагментов из одной плоскости и как следствие этого — к появлению нескомпенсированного дипольного момента  $\mu$  всей молекулы в целом, причем этот диполь будет направлен под значительным углом к направлению наибольшей поляризуемости молекулы. В результате такого конформационного изменения в растворе БЦБОА при  $n = 2$  возникает отрицательное ЭДЛ.

Экспериментально наблюдаемое значение  $_{\text{m}}K$  для БЦБОА при  $n = 3$  (и для всех нечетных  $n$ ) положительно, в противоположность тому, что можно ожидать при плоской *транс*-конформации оксиалкана. Подобное отличие, по-видимому

му, связано с двумя указанными выше причинами, однако отдать предпочтение одной из них в данном случае не представляется возможным, поскольку как проявление кинетической гибкости, так и отклонение формы оксиалкана от плоской *транс*-формы за счет равновесной гибкости может приводить к увеличению положительного ЭДЛ в растворах БЦБОА с нечетным  $n$ .

Экспериментальное значение  $_{\text{m}}K$  для БЦБОА при  $n = 4$ , хотя и заметно меньше, чем для БЦБОА при  $n = 3$  и  $n = 5$ , тем не менее уже положительно. Этот факт свидетельствует о том, что в ЭДЛ для БЦБОА при  $n = 4$  существенную роль играет кинетическая гибкость алкильной цепи.

При  $n \geq 4$  для БЦБОА зависимость  $_{\text{m}}K$  от  $n$  становится монотонно возрастающей. Подобное поведение  $_{\text{m}}K$  указывает на ослабление равновесной ориентационной корреляции между мезогенными фрагментами БЦБОА и соответственно на уменьшение внутримолекулярного ориентационного полярного и анизотропного порядка с ростом  $n$ , а также свидетельствует о нарастании роли деформационного фактора в наблюдаемом ЭДЛ. Вместе с тем можно заметить, что зависимость  $_{\text{m}}K$  от  $n$  имеет тенденцию к насыщению.

Чтобы ответить на вопрос о возможном предельном значении  $_{\text{m}}K$  БЦБОА при  $n \rightarrow \infty$ , мы исследовали ЭДЛ в растворах 4,4'-цианбифенилоксиалканов (ЦБОА)  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_k-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{N}$ . Действительно, величина  $_{\text{m}}K$  для БЦБОА при  $n \rightarrow \infty$ , т.е. при отсутствии взаимной корреляции в ориентациях мезогенных фрагментов должна быть в 2 раза больше  $_{\text{m}}K$  ЦБОА при  $k \rightarrow \infty$ .

На рис. 6 представлены зависимости ЭДЛ от квадрата напряженности электрического поля для ЦБОА при  $k = 4$  при двух различных концентрациях в ДО. Аналогичные результаты были получены нами для ЦБОА при  $k = 0, 4, 9$  как в ДО, так и в бензole. Используя соотношение (1), нетрудно рассчитать величину  $K_c$  для ЦБОА при всех использованных концентрациях. Величина  $K_c$  для изученных ЦБОА в области использованных  $c$  не проявляет монотонной зависимости от концентрации, а потому характеристическое значение  $K$ , определяемое выражением (2), может быть получено усреднением  $K_c$  для каждого ЦБОА при всех значениях  $c$ . Полученные таким образом величины  $K$  для ЦБОА в ДО и бензole представлены в табл. 3.

Используя значения  $K$ , можно по соотношению (3) рассчитать  $_{\text{m}}K$  изученных соединений. Эти величины также представлены в табл. 3. Значения  $_{\text{m}}K$  для ЦБОА при  $k = 4$  и  $9$  практически совпадают, а для ЦБОА при  $k = 0$  несколько меньше. Этот факт не случаен. Дипольная структура молекул ЦБОА одинакова при всех значениях  $k$ , а потому изменение  $_{\text{m}}K$  при вариации  $k$  является

Таблица 3. Электрооптические характеристики ЦБОА

| $k$ | $M$ | $K \times 10^{10}$ | $_{\text{m}}K \times 10^{10}$ | $K \times 10^{10}$ | $_{\text{m}}K \times 10^{10}$ |
|-----|-----|--------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------------------|
|     |     | в диоксане         |                               | в бензоле          |                               |
| 0   | 209 | 9.45               | 59.6                          | 10.3               | 60                            |
| 4   | 265 | 8.60               | 68.8                          | 9.37               | 69.5                          |
| 9   | 335 | 7.3                | 74                            | 7.31               | 68.6                          |

следствием возрастания оптической и диэлектрической анизотропии молекул ЦБОА за счет изменения длины гибкого концевого метиленового фрагмента. Как оптическая, так и диэлектрическая анизотропия метиленовой цепи (в осях первого элемента) являются быстро насыщающимися функциями от  $k$ , поэтому величины  ${}_mK$  для ЦБОА быстро достигают своего предельного значения.

Сравнивая данные табл. 2 и 3, нетрудно видеть, что значения  ${}_mK$  для БЦБОА (даже при  $n = 12$ ) заметно меньше, чем  $2_mK$  ЦБОА (при  $k = 4$  или 9). Этот факт однозначно свидетельствует о том, что, хотя внутримолекулярная корреляция в ориентациях мезогенных фрагментов БЦБОА в электрическом поле заметно ослабевает с ростом  $n$ , она еще достаточно велика при  $n = 12$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strzelecki L., Van Luyen D. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. P. 299.
2. Blumstein A., Thomas O. // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 1264.
3. Imrie C.T., Karasz F.E. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 3803.
4. Vorländer V. // Z. Phys. Chem. 1927. B. 126. S. 449.
5. Weygand C., Gabler R. // Z. Phys. Chem. 1941. B. 48. S. 148.
6. Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Коломиец И.П., Ковшик А.П., Ганиева Н.Л. // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 25. № 6. С. 880.
7. Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Коломиец И.П., Цветков В.Н. // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 6. С. 1246.
8. Gruler H. // Z. Naturforsch. 1973. B. 28a. № 3/4. S. 474.
9. Chandrasekhar S. Liquid Crystals. London: Cambridge Univ. Press, 1977.
10. Marcelja S. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 3599.
11. Emsley J.W. // Nuclear Magnetic Resonance of Liquid Crystals / Ed. by Emsley J.W. Dordrecht: D. Reidel, 1985. P. 21.
12. Foster P., Fung B.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1988. V. 84. № 8. P. 1083.
13. Emsley J.W., Luckhurst G.R., Shilstone G.N., Sage I. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 102 (Letters). P. 223.
14. Emsley J.W., Luckhurst G.R., Shilstone G.N. // Mol. Phys. 1984. V. 53. № 4. P. 1023.
15. Tsvetkov V.N., Rjumtsev E.I., Shtennikova I.N. // Liquid Crystalline Order in Polymers / Ed. by Blumstein A. New York: Acad. Press, 1978. P. 44.
16. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N., Bilibin A.Yu., Skorokhodov S.S. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. № 7. P. 1003.
17. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
18. Цветков Н.В. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. Физика. Химия. 1990. Вып. 4. № 25. С. 22.
19. Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 3. С. 664.
20. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 400.
21. Рюмцев Е.И., Ротинян Т.А., Ковшик А.П., Даугвила Ю.Ю., Денис Г.И., Цветков В.Н. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 41. № 1. С. 65.
22. Tsvetkov V.N. Rigid-Chain Polymers. New York: Consultants Bureau, 1989.
23. Flory P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. Interscience publishers. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1969. P. 440.

#### The Effect of Flexible Chain Fragments on Electrooptical Characteristics of Mesogenic Chain Molecules in Solution

N. V. Tsvetkov, V. V. Zuev, S. A. Didenko, and V. N. Tsvetkov

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

**Abstract** – Electrooptical properties of 4,4'-bis(cyanobiphenyl)oxyalkanes in dioxane and benzene were studied using nonequilibrium electrical birefringence. The dependence of molar Kerr constant on the length of oxyalkane chain was found to be nonmonotonic. This pattern was explained by the odd-even effect on intramolecular orientational polar and anisotropic order. Effects of equilibrium and kinetic flexibility of alkylene chain on the magnitude and sign of the observed birefringence and on the extent of correlation in orientations of mesogenic fragments of the molecular chain in electrical field were discussed.