

УДК 541.64:535.32:532.77

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОРИЕНТАЦИОННО-АНИЗОТРОПНЫЙ ПОРЯДОК В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ¹

© 1996 г. Н. В. Цветков*, В. В. Зуев**, И. В. Ксенофонтов*, С. А. Диденко**

* Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

Поступила в редакцию 01.12.95 г.

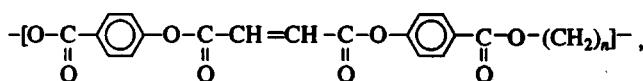
Методом двойного лучепреломления в потоке исследован ряд ароматических полиэфиров, отличающихся длиной гибкого метиленового фрагмента цепи. Обнаружена зависимость оптического коэффициента сдвига раствора полимера от длины гибкого фрагмента. Обсуждаются вопросы, связанные с оптическими эффектами микро- и макроформы молекул в изученных системах. Установлено, что оптическая анизотропия сегмента Куна наряду с общей тенденцией к уменьшению при удлинении гибкого участка в макромолекуле испытывает некоторые осцилляции при изменении числа групп CH_2 в метиленовых участках с нечетного на четное. Эти достаточно слабые осцилляции связаны с изменениями степени внутримолекулярного ориентационно-анизотропного порядка в макромолекулах ароматических полиэфиров. Показано, что экспериментально определенные величины оптической анизотропии сегмента Куна ароматических полиэфиров хорошо коррелируют с рассчитанными.

ВВЕДЕНИЕ

Существенным фактором, влияющим на тип и характеристики полимерной мезофазы, является длина гибкого фрагмента цепи мезогенной молекулы. Этой проблеме к настоящему времени посвящено большое количество публикаций (например, работы [1–5]). Вместе с тем в работах [5, 6] показано, что существенное влияние на характеристики мезофазы оказывает внутримолекулярный ориентационный порядок в мезогенных молекулах, который сохраняется и в ЖК-фазе. Поэтому изучение внутримолекулярного ориентационного порядка (осевого, полярного, анизотропного) [7] в разбавленных растворах представляет собой не только интересную самостоятельную задачу, но и дает информацию, способствующую пониманию роли структурных особенностей макромолекул в свойствах образуемых ими мезофаз.

В настоящей работе методом двойного лучепреломления в потоке (ДЛПП) исследована молекулярно-анизотропная структура и внутримолекулярный ориентационно-анизотропный порядок термотропно-мезогенных ароматических

полиэфиров (АПЭ), различающихся длиной метиленовых фрагментов в основной цепи



где n варьируется от 3 до 10.

АПЭ синтезированы по методике [8]. Некоторые из этих АПЭ исследованы ранее методами ЯМР-спектроскопии [9, 10], диэлектрической спектроскопии [11], сканирующей калориметрии и PCA [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДЛПП изучали в динамооптиметре с внутренним ротором диаметром 3 и высотой 3.21 см. Зазор между статором и ротором составлял 0.022 см. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [13] и Не–Не-лазером в качестве источника света (длина волны $\lambda = 6328 \times 10^{-8}$ см). Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.0366$. Измерения ДЛПП производили при 20°C, используя принудительное водяное терmostатирование прибора. Вязкость полимерных растворов определяли в капиллярных вискозиметрах с временами истечения растворителей 45–135 с при 20°C.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5778).

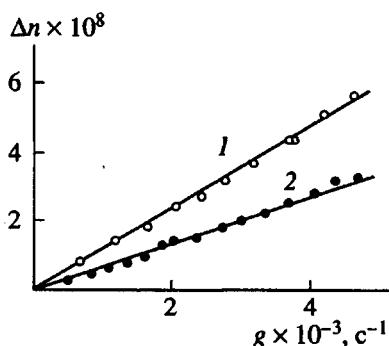


Рис. 1. Зависимость ДЛПП Δn от градиента скорости потока g для АПЭ с $n = 8$. Концентрация растворов $c \times 10^2 = 1.11$ (1) и 0.68 г/см³ (2).

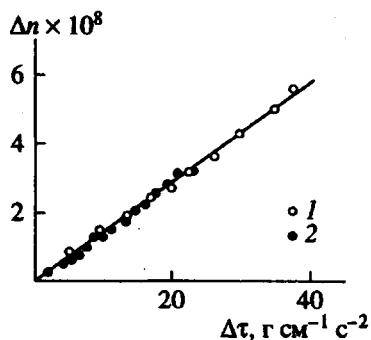


Рис. 2. Зависимость ДЛПП Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для АПЭ с $n = 8$. Концентрация растворов $c \times 10^2 = 1.11$ (1) и 0.68 г/см³ (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании ДЛПП и вязкостей растворов АПЭ в качестве растворителей использовали тетрахлорэтан (ТХЭ), дихлоруксусную (ДХУК) и трифтормуксусную (ТФУК) кислоты.

Растворители выбирали с учетом растворимости полимеров и удобства изучения ДЛПП. К сожалению, подобрать один растворитель, удовлетворяющий двум указанным критериям, для всех АПЭ не удалось. АПЭ с короткими метиленовыми фрагментами в цепи ($n = 3$ и 4) образуют молекулярные растворы лишь в органических кислотах – ДХУК и ТФУК соответственно. Это обстоятельство определяет ряд особенностей анализа данных ДЛПП для АПЭ, который обсуждается ниже.

На рис. 1 представлены зависимости ДЛПП Δn от градиента скорости потока g для растворов АПЭ с $n = 8$ в ТХЭ при различных концентрациях растворов c . Видно, что в области исследованных градиентов скорости потока Δn пропорционально g . Аналогичные результаты наблюдались нами и для других АПЭ в разных растворителях. Полученные экспериментальные данные удобно представить в виде зависимостей Δn от напряжения

сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$, где η и η_0 – вязкости раствора и растворителя соответственно. Это построение проиллюстрировано на рис. 2 на примере АПЭ с $n = 8$. Экспериментальные точки, соответствующие различным концентрациям c , группируются около одной прямой, что указывает на отсутствие концентрационной зависимости оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ в области использованных c . Аналогичные результаты наблюдались и для других АПЭ. Поэтому величина оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ при $c \rightarrow 0$ получена усреднением значений $\Delta n/\Delta\tau$ при разных c . Полученные таким образом величины $\Delta n/\Delta\tau$ для всех АПЭ в различных растворителях представлены в таблице. Здесь же приведены величины характеристической вязкости $[\eta]$ изученных АПЭ.

Исследованные АПЭ относятся к полимерам со сравнительно невысокой равновесной жесткостью цепи. Это позволяет вычислить для них оптическую анизотропию сегмента Куна $\alpha_1 - \alpha_2$ по выражению:

$$\Delta n/\Delta\tau = \frac{4\pi}{45kTn_s} (n_s^2 + 2)^2 (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (1)$$

Конформационно-оптические характеристики исследованных АПЭ

n	Раство-	[η], см ³ /г	z	$A \times 10^8$, см	$\Delta n/\Delta\tau \times 10^{10}$, г ⁻¹ см ²	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см ³	$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} \times 10^{25}$, см ³	$(\alpha_1 - \alpha_2)_i \times 10^{25}$, см ³	$(\alpha_1 - \alpha_2)_t \times 10^{25}$, см ³
3	ДХУК	16	0.152	96	21.2	268	29	239	320
4	ТФУК	23	0.193	80	41.6	594	212	382	355
5	ТХЭ	47	0.235	67	17.9	221	10	211	222
	ТФУК				27.7	396	180	216	
6	ТХЭ	63	0.264	61	20.1	249	9	240	259
7	"	46	0.303	54	15.1	187	8	179	176
8	"	40	0.323	51	14.5	179	7	172	209
9	"	42	0.360	47	15.2	188	7	181	149
10	"	90	0.374	45	15.8	196	6	190	174

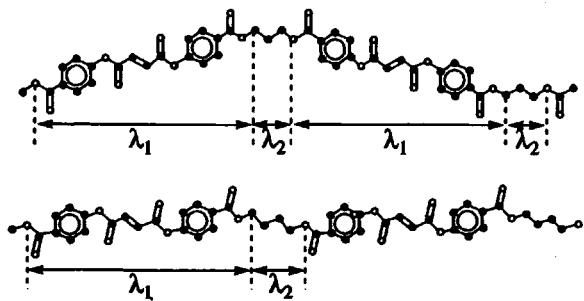


Рис. 3. Структура повторяющихся звеньев АПЭ с $n = 3$ и $n = 4$. Темные кружки – атомы углерода, светлые – кислорода. Атомы водорода на рисунке не изображены.

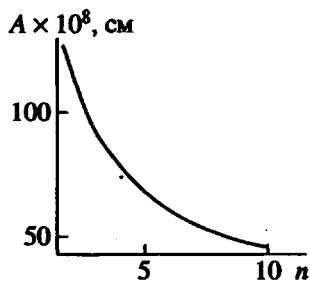


Рис. 4. Зависимость длины сегмента Куна A от числа n групп CH_2 в гибком фрагменте цепи АПЭ.

справедливому для полимерных цепей, находящихся в конформации гауссова клубка. В соотношении (1) n_s – показатель преломления растворителя ($n_s = 1.285, 1.466, 1.494$ для ТФУК, ДХУК и ТХЭ соответственно), k и T – константа Больцмана и температура. Величины $\alpha_1 - \alpha_2$ представлены в таблице. Видно, что величина $\alpha_1 - \alpha_2$ для изученных АПЭ существенно зависит от n . Вместе с тем интерпретация данных на количественном уровне осложнена тем, что значения $\alpha_1 - \alpha_2$ для разных АПЭ получены в растворителях, сильно отличающихся показателями преломления n_s . Следствием являются различные вклады эффектов микро- и макроформы в наблюдаемое ДЛПП для разных АПЭ. Поэтому прежде всего следует попытаться учесть данные эффекты и перейти к анализу влияния n на собственную оптическую анизотропию сегмента Куна ($\alpha_1 - \alpha_2$)_s макромолекул АПЭ.

Величина оптической анизотропии сегмента Куна ($\alpha_1 - \alpha_2$)_s, обусловленная влиянием эффекта микроформы, определяется соотношением [13]

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_s = \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s} \right)^2 \frac{M_0 S}{\rho N_A} (L_1 - L_2), \quad (2)$$

где $n_k \approx 1.566$ [14] – показатель преломления сухого полимера, M_0 – ММ мономерного звена, S – число мономерных звеньев в сегменте Куна, $\rho \approx 1.48 \text{ г}/\text{см}^3$ [14] – плотность сухого полимера,

$L_1 - L_2$ – фактор формы (при вычислении анизотропии микроформы можно положить $L_1 - L_2 \approx 2\pi$).

Таким образом, чтобы воспользоваться соотношением (2), необходимо знать величину S или длину сегмента Куна A изученных АПЭ, которые неизвестны. Значения A , однако, могут быть рассчитаны исходя из величин A_1 и A_2 , характеризующих равновесную жесткость мезогенного фрагмента и гибкого участка цепи соответственно. Обратимся к рис. 3, на котором представлены повторяющиеся элементы цепи (в максимально вытянутой конформации без деформации валентных углов) для АПЭ с $n = 3$ и 4. В случае четных n повторяющимся элементом цепи является мономерное звено АПЭ, а при нечетных n – два мономерных звена. Дальнейшие вычисления A можно провести, базируясь на принципе аддитивности гибкости [13] который приводит к следующему выражению для длины сегмента Куна АПЭ с алифатическими гибкими фрагментами в цепи:

$$\frac{1}{A} = \frac{1-z}{A_1} + \frac{z}{A_2} \quad (3)$$

Здесь z – доля гибкой компоненты в цепи

$$z = \lambda_2 / (\lambda_1 + \lambda_2), \quad (4)$$

где λ_1 и λ_2 – длины проекций соответственно гибкого и жесткого фрагментов на направление роста цепи (рис. 3). Значения z для АПЭ представлены в таблице.

Равновесную жесткость гибкой компоненты разумно положить равной длине сегмента Куна ПЭ $A_2 = 18 \times 10^{-8}$ см [15], а жесткой компоненты – длине сегмента Куна полностью *para*-ароматического полизэфира (не содержащего гибких фрагментов в цепи) $A_1 = 430 \times 10^{-8}$ см [16].

Результаты вычислений A для АПЭ приведены в таблице. Эти же данные представлены на рис. 4 в виде зависимости длины сегмента Куна A от числа n групп CH_2 в метиленовом участке цепи. Из таблицы и рис. 4 видно, что значение A монотонно убывает с ростом n , что отражает уменьшение жесткости полимерной цепи при увеличении доли гибкой компоненты в макромолекуле. Для подтверждения правильности предлагаемого расчета величины A для АПЭ можно воспользоваться данными работы [14], в которой методами молекулярной гидродинамики было получено значение $A = 50 \times 10^{-8}$ см для АПЭ ($n = 10$), отличающегося от изученного в настоящей работе заменой группы $\text{CH}=\text{CH}$ в мезогенном ядре на фенильный радикал в *para*-положении. Расчет A для АПЭ $n = 10$ приводит к величине 45×10^{-8} см (таблица). Соответствие между рассчитанным и экспериментально определенным в работе [14] значениями A можно считать хорошим.

Используя значения A для АПЭ можно рассчитать величину $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ по соотношению (2). Резуль-

зультаты этих вычислений также приведены в таблице.

Для учета роли эффекта макроформы необходимо иметь данные о ММ полимеров [13, 15], которые могут быть оценены с использованием соотношения Марка–Куна–Хаувинка, полученного в работе [14]. Это позволяет сравнить вклада эффекта макроформы в наблюдаемое ДЛПП с вкладом эффекта микроформы. Оказывается, что такой вклад не превышает 9% для АПЭ с $6 \leq n \leq 10$ и 2.5% при $n \leq 5$. Принимая во внимание, что экспериментальная погрешность метода ДЛПП составляет порядка 10%, влиянием эффекта макроформы на оптические характеристики исследованных АПЭ можно пренебречь.

Таким образом, величину собственной оптической сегментной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ можно рассчитать из экспериментальных значений $(\alpha_1 - \alpha_2)$ по соотношению

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_i = (\alpha_1 - \alpha_2) - (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} \quad (5)$$

Для дополнительной экспериментальной проверки возможности определения $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ по соотношению (5) мы исследовали ДЛПП в растворах АПЭ с $n = 5$ в ТФУК и ТХЭ. Эти растворители, сильно различаются показателями преломления, а потому оптические эффекты формы для полимера в них также должны существенно отличаться. Значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$, $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ и $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ для данного АПЭ в ТХЭ и ТФУК представлены в таблице. Как видно, несмотря на то, что величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ для этого полимера в двух растворителях значительно отличаются, значения $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$, полученные для него по соотношению (5) в ТХЭ и ТФУК, практически совпадают.

Величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ для исследованных АПЭ представлены в таблице. Эти же величины приведены на рис. 5 в виде зависимости от n . Из таблицы и рис. 5 видно, что $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ довольно сильно зависит от n , имея общую тенденцию к уменьшению с ростом n . Такая тенденция определяется уменьшением длины сегмента Куна А АПЭ при увеличении n . Вместе с тем зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ от n в области $n \leq 6$ является немонотонной. Подобная зависимость не может быть объяснена лишь изменениями жесткости полимерной цепи АПЭ, которая монотонно зависит от длины гибкого фрагмента. Некоторую периодичность в зависимости величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ при росте n следует приписать изменению внутримолекулярного ориентационно-анизотропного порядка в макромолекулах АПЭ.

Обратимся к рис. 3. Изменение n с нечетного значения на четное приводит к вариациям величины угла θ_1 между осью наибольшей поляризуемости (*пара*-ароматическая ось) мезогенного ядра и направлением роста цепи. Меняется также угол θ_2 наклона оси наибольшей поляризуемости

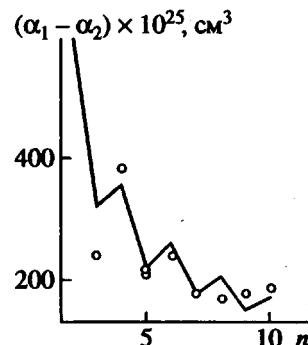


Рис. 5. Зависимость оптической анизотропии сегмента Куна $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от числа n групп CH_2 в гибком фрагменте цепи АПЭ. Точки – экспериментальные данные, $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$; кривая – теоретическая зависимость, $(\alpha_1 - \alpha_2)_t$.

метиленового участка по отношению к направлению роста цепи. Отметим, что эти изменения достаточно малы и составляют порядка 10° . Следовательно, несколько меняются и величины степени внутримолекулярного ориентационного порядка $S_{1,2} = (3\cos^2\theta_{1,2} - 1)/2$ мезогенных ядер и гибких фрагментов, определенные по отношению к направлению наибольшей вытянутости макромолекул АПЭ.

Чтобы рассчитать оптическую анизотропию сегмента Куна для АПЭ, необходимо знать оптические анизотропии $\Delta a_{1,2}$ мезогенного и гибкого фрагментов цепи. Оптическая анизотропия Δa_1 мезогенного ядра АПЭ относительно *пара*-ароматической оси была рассчитана по валентно-оптической схеме, исходя из величин оптических анизотропий входящих в него групп и связей [17]. В принципе так же можно найти и величину Δa_2 для гибкого фрагмента. Однако хорошо известно [13, 15], что рассчитанная по валентно-оптической схеме оптическая анизотропия цепи ПЭ существенно превышает экспериментальные значения. Поэтому величина Δa_2 была определена исходя из оптической анизотропии сегмента Куна ПЭ в ксиоле [15] – растворителе в котором эффекты формы для этого полимера практически отсутствуют.

С использованием значений Δa_1 и Δa_2 были рассчитаны величины оптической анизотропии единицы длины мезогенного β_1 и гибкого β_2 фрагментов по отношению к направлению роста цепи АПЭ

$$\beta_{1,2} = \Delta a_{1,2} S_{1,2} / \lambda_{1,2} \quad (6)$$

Средняя величина оптической анизотропии единицы длины цепи АПЭ β определяется выражением [13]

$$\beta = (1-z)\beta_1 + z\beta_2 \quad (7)$$

Теоретическое значение оптической анизотропии сегмента Куна АПЭ $(\alpha_1 - \alpha_2)_t$ было получено

НО ПО СООТНОШЕНИЮ

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_t = \beta A \quad (8)$$

Величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_t$ представлены в таблице и на рис. 5 (сплошная линия). Видно, что рассчитанные по уравнению (8) значения оптической сегментной анизотропии как по величине, так и по характеру изменений при вариации n близки к экспериментальным. Несколько заниженной выглядит величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_t$ для АПЭ при $n = 3$. По всей видимости, это связано с тем, что ММ данного полимера меньше, чем остальных и зависимость $\Delta n / \Delta t$ от ММ для него еще не достигла своего предельного значения.

Вместе с тем из рис. 5 видно, что осцилляции $(\alpha_1 - \alpha_2)_t$ затухают при $n \geq 7$ в отличие от таковых для $(\alpha_1 - \alpha_2)_t$. Это свидетельствует о том, что внутримолекулярный оптически-анизотропный порядок в АПЭ с ростом n становится менее совершенным. Действительно, осцилляции $(\alpha_1 - \alpha_2)_t$, вызванные вариациями в значениях $S_{1,2}$ при изменении n с четного на нечетное, которые в свою очередь связаны с изменением величин $\theta_{1,2}$. Понятно, что конформационные изменения метиленового фрагмента при его удлинении должны нивелировать различия в значениях $\theta_{1,2}$ для четных и нечетных n , составляющие всего порядка 10° (при этом характер зависимости A от n практически не будет изменяться, так как определяющие A величины $\lambda_{1,2}$ сравнительно слабо зависят от $\theta_{1,2}$). Затухание и без того достаточно слабых осцилляций $(\alpha_1 - \alpha_2)_t$ для реальных молекул АПЭ произойдет быстрее, чем предсказывает расчет, основанный на постоянстве (точнее, на крайне медленных изменениях) значений $S_{1,2}$ для всех четных и всех нечетных n .

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. Emsley J.W., Luckhurst G.R., Shilstone G.N. // Mol. Phys. 1984. V. 53. № 4. P. 1023.
4. Imrie C.T., Karasz F.E. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 3803.
5. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Зуев В.В., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1255.
6. Цветков Н.В., Зуев В.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1265.
7. 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.
8. Bilibin A.Yu., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 9. P. 601.
9. Зуев В.В., Елкин А.Ю., Грибанов А.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2420.
10. Капранова В.М., Гиндин В.А., Зуев В.В., Колюцов А.И., Скороходов С.С., Хачатуров А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 921.
11. Степанова Т.П., Жуков С.В., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 645.
12. Древаль В.Е., Зуев В.В., Котова Е.В., Хохлов П.И., Волегова И.А., Антипов Е.М., Годовский Ю.К., Скороходов С.С., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. 1991. Т. 33. № 2. С. 369.
13. Tsvetkov V.N. Rigid – Chain Polymers. New York: Consultants Bureau, Plenum, 1989.
14. Tsvetkov V.N., Andreeva L.N., Lavrenko P.N., Beliaeva E.V., Okatova O.V., Bilibin A.Yu., Skorokhodov S.S. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 8. P. 817.
15. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
16. Цветков В.Н., Бушин С.В., Андреева Л.Н., Смирнов К.П., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Степанова А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 64.
17. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: ЛГУ, 1977. С. 320.

Flow Birefringence and Intramolecular Orientational-Anisotropic Order in Solutions of Some Aromatic Polyesters

N. V. Tsvetkov*, V. V. Zuev**, I. V. Ksenofontov*, and S. A. Didenko**

*Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,
Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198904 Russia

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

Abstract—A series of aromatic polyesters differing by the length of a flexible methylene chain fragment was studied using the flow birefringence technique. The optical shear coefficient of a polymer solution was found to depend on the length of the flexible fragment. Problems pertaining to the optical effects of the micro- and macroform are discussed. It is established that the optical anisotropy of the Kuhn segment exhibits, besides the general tendency to decrease with increasing flexible fragment length in the macromolecule, certain oscillations when the number of CH_2 groups in the methylene fragments varies alternating from odd to even. These rather weak oscillations are related to changes in the degree of intramolecular orientational-anisotropic order in macromolecules of aromatic polyesters. It is shown that experimental values of the optical anisotropy of the Kuhn segment well coincide with the results of theoretically calculations.