

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭФФЕКТ МАКСВЕЛЛА В РАСТВОРЕ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА С ЛАТЕРАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ МАКРОМОЛЕКУЛ¹

© 1996 г. П. Н. Лавренко*, Н. Finkelmann**

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

** Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Freiburg
7800 Freiburg, Stefan-Meier-Strasse, 31, Deutschland

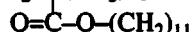
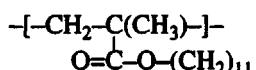
Поступила в редакцию 25.12.95 г.

Исследован гребнеобразный полимер, в котором трехкольцевые мезогенные группы присоединены латерально (своей средней частью) через спайсеры из 11 углеродных атомов к метакрилатному оству. Рассмотрено влияние температуры на оптическую константу Максвелла, оптическую анизотропию единицы длины цепи и ориентационную упорядоченность мезогенных групп. Показано, что повышение температуры с 13 до 45°C приводит к двукратному снижению характеристического двулучепреломления, возникающего в потоке в растворе полимера в хлороформе. В то же время оптический коэффициент сдвига остается неизменным, указывая на нечувствительность оптической анизотропии статистического сегмента и единицы длины цепи к изменению температуры. Определен параметр порядка в расположении мезогенных боковых групп и показано, что в хлороформе он в несколько раз выше, чем в тетрахлорметане, и не меняется с изменением температуры.

ВВЕДЕНИЕ

Недавно были проведены исследования ДЛП в потоке в тетрахлорметановом растворе полиметилакрилата (ПМА), боковые радикалы которого содержат мезогенные группы с тремя *n*-фениленовыми циклами и алифатические спайсеры $-(\text{CH}_2)_{11}-$, соединяющие центральные циклы мезогенов с основной цепью. Исследования показали [1], что параметр ориентационного порядка мезогенных групп в изолированной макромолекуле близок к нулю. С привлечением электрооптических данных был сделан вывод о возможности двоякого толкования этого результата. Или ориентационная упорядоченность мезогенов относительно контура цепи практически отсутствует, или же она существует, но направление осей мезогенных групп составляет с осью сегмента в среднем угол в ~55°.

В поисках ответа на данный вопрос в настоящей работе исследована температурная зависимость эффекта Максвелла в разбавленном растворе в хлороформе ПМА, структура мономерного звена которого имеет следующий вид:



$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{Ph}-\text{CO}-\text{O}-\text{Ph}-\text{O}-\text{CO}-\text{Ph}-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$,

где Ph – фениленовый цикл в *пара*-положении.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05787).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение ПМА и его молекулярная характеристика описаны ранее [2]. Использовали образец с $M_{wD} = 3.0 \times 10^6$ и $M_z/M_w = 2.1$. Растворителем служил хлороформ (х. ч.) с плотностью $\rho_s = 1.480 \text{ г/мл}$, вязкостью $\eta_s = 0.536 \times 10^{-2} \text{ г/см с}$ и показателем преломления $n_D = 1.4423$ при 26°C. Методы измерения вязкости раствора и ДЛП в потоке в растворе ПМА описаны ранее [1]. Для измерения ДЛП в потоке использовали установку с визуальной системой регистрации эффекта [3] и титановый динамооптиметр с внутренним ротором. Высота ротора по ходу луча 4.0 см, ширина зазора между ротором и статором 0.035 см. Использовали эллиптический компенсатор (слюдину пластинку) с оптической разностью хода 0.038λ, где $\lambda = 546.1 \text{ нм}$ – длина волны используемого света (рутная лампа).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В растворе ПМА в хлороформе при всех исследованных температурах наблюдали отрицательное по знаку ДЛП в потоке Δ_l, линейно возрастающее (по абсолютной величине) с увеличением градиента скорости потока *g* (рис. 1). Это указывает на выполнимость закона Максвелла и позволяет рассчитать по наклону данной зависимости характеристическое значение ДЛП [n]

$$[n] = \lim_{c \rightarrow 0} [\Delta n / cg\eta_s],$$

где *c* – концентрация раствора.

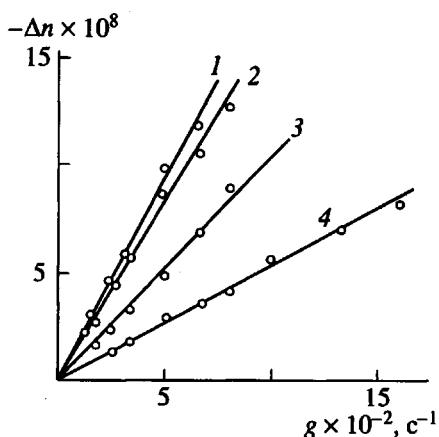


Рис. 1. ДЛП Δn , возникающие в потоке в растворе ПМА при концентрации раствора $c = 2.5$ (1–3) и 0.78 г/дл (4) и температуре $T = 13$ (1), 21 (2), 45 (3) и 22°C (4), как функция градиента скорости потока g .

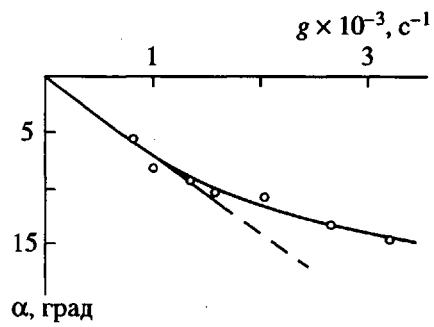


Рис. 2. Зависимость угла гашения (ориентации) α от градиента скорости g в растворе ПМА при $c = 0.78$ г/дл и $T = 22^\circ\text{C}$.

Угол ориентации

Линейный характер зависимости Δn от g типичен для молекулярных растворов, в которых отсутствуют заметные ассоциативные явления. Важный для последующего вывода о молекулярной дисперсности раствора ПМА в хлороформе (при достаточном разбавлении) был сделан на основе результатов измерения угла ориентации макромолекул относительно направления потока α (рис. 2). Как видно, зависимость α от g проходит через начало координат, что как раз и указывает на отсутствие агрегации макромолекул. По наклону касательной в начальной точке оценена характеристическая ориентация $[\chi/g] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} (\alpha/g)$.

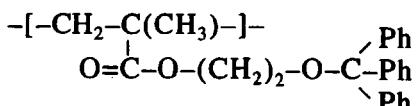
Она составляет 11×10^{-5} рад с.

Температурная зависимость

Абсолютное значение $[\chi]$ оказалось сильно зависящим от температуры (рис. 3, кривая 1). Одна-

ко одновременно с ростом температуры T падает не только $[\chi]$, но и характеристическая вязкость $[\eta]$, причем их отношение (приведенное ДЛП) не зависит от T (кривая 2). Это значит, что для ПМА в хлороформе обе температурные зависимости, $[\chi](T)$ и $[\eta](T)$, обусловлены эффектами исключенного объема, к которым приведенное ДЛП (константа Максвелла) $[\chi]/[\eta]$ нечувствительно.

Такие динамооптические свойства отличают ПМА от других гребнеобразных полиметакрилатов. Например, от политритилоксиэтилметакрилата (ПТОЭМА) [4], имеющего структуру



Здесь каждое мономерное звено также (как и в ПМА) содержит три фенильных цикла, не образующих, однако, мезогенной группы.

В отличие от ПМА для ПТОЭМА двуплучепреломление в потоке положительно по знаку (рис. 4), константа Максвелла $[\chi]/[\eta]$ в 7 раз меньше по величине, а характеристическое ДЛП $[\chi]$ не зависит от температуры (рис. 5).

Внутримолекулярная упорядоченность

Знак $[\chi]/[\eta]$ определяется пространственной ориентацией наиболее оптически анизотропных мезогенных боковых групп [1]. Отрицательный знак $[\chi]/[\eta]$ означает, что поляризуемость молекулы ПМА и ее сегмента в направлении наибольшей геометрической протяженности меньше, чем в направлении, перпендикулярном к оси сегмента. Иначе говоря, мезогенные группы в боковых цепях ориентированы преимущественно нормально к оси макромолекулы. Неизменность же величин $[\chi]/[\eta]$ и статистического сегмента [5] свидетельствует о сохранении ориентационного порядка длинных осей мезогенов во всей исследованной области температур.

Для гауссовых цепей $[\chi]/[\eta]$ не зависит от ММ и определяется оптической анизотропией сегмента Куна $\Delta\alpha_s$ [3]

$$\begin{aligned} [\chi]/[\eta] &= B\Delta\alpha_s, \\ B &\equiv (4\pi/45k_B T)[(n^2 + 2)^2/n] \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь B – оптическая постоянная, n – показатель преломления растворителя, k_B – постоянная Больцмана. Для ПМА в хлороформе инкремент показателя преломления отличен от нуля, $(dn/dc)_{546} = 0.078$ мл/г [5]. Поэтому эффекты мак-

роформы $([n]/[\eta])_f$ и микроформы $([n]/[\eta])_{fc}$ добавляются к собственной величине $([n]/[\eta])_e$ [3]

$$([n]/[\eta]) = ([n]/[\eta])_e + \\ + ([n]/[\eta])_f + ([n]/[\eta])_{fc} \quad (2)$$

Вклады эффектов формы рассчитали по формулам

$$([n]/[\eta])_f = 0.058(n^2 + 2)^2 \times \\ \times (n_k^2 - n^2)^2 \Phi M / ([\eta] \pi \rho^2 n^3 N_A R T) \quad (3)$$

$$([n]/[\eta])_{fc} = B(dn/dc)^2 (M_0 s / \pi N_A \bar{v}) \epsilon_s \quad (4)$$

Здесь n_k и ρ – показатель преломления и плотность полимера, Φ – параметр Флори, N_A – число Авогадро, R – газовая постоянная, M_0 – масса мономерного звена, s – число мономерных звеньев в сегменте, \bar{v} – парциальный удельный объем полимера, ϵ_s – фактор формы сегмента.

Для ПМА в хлороформе при 21°C $B = 7.96 \times 10^{13}$, $n_k = 1.52$, $\rho = 1.1 \text{ г/мл}$. Подставляя в выражения (2)–(4) также $M = 3 \times 10^6$, $[\eta] = 140 \text{ мл/г}$, $[n]/[\eta] = -88 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{г}$ и $\Phi = 2.86 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, получили характеристики эффектов макроформы (20×10^{-10}) , микроформы (30×10^{-10}) и собственное значение ДЛП $([n]/[\eta])_e = -140 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{г}$.

Используя уравнение (1), рассчитали собственную оптическую анизотропию мономерного звена Δa при разных T по формуле

$$\Delta a = \Delta \alpha_s / s = ([n]/[\eta])_e / (Bs) \quad (5)$$

Она равна $-44 \times 10^{-25} \text{ см}^3$.

Жесткая мезогенная часть боковой цепи ПМА отделена от основной цепи гибкой последовательностью $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, что ослабляет корреляцию в ориентациях основной цепи и мезогенной части боковой цепи. К тому же пространственной подвижности мезогенных групп в цепи ПМА способствует способ их присоединения (латеральный). Поэтому можно считать вклады мезогенных групп в оптическую анизотропию сегмента молекулы ПМА независимыми, и представить, как в работе [1], Δa следующей суммой:

$$\Delta a = \Delta a_{\text{мес}} S + \Delta a_{\text{осн}}, \quad (6)$$

где S – параметр ориентационного порядка мезогенных групп

$$S = (3 \cos^2 \theta - 1) / 2 \quad (7)$$

Первое слагаемое в уравнении (6) учитывает оптическую анизотропию мезогенной группы $\Delta a_{\text{мес}}$ и угол θ , образуемый оптической осью группы и сегмента; $\cos^2 \theta$ – величина, усредненная по всем мезогенам. Второе слагаемое в уравнении (6) есть оптическая анизотропия остальной части

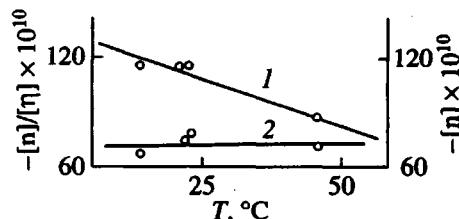


Рис. 3. Температурная зависимость характеристического ДЛП $[n]$ (1) и константы Максвелла $[n]/[\eta]$ (2) для ПМА в хлороформе.

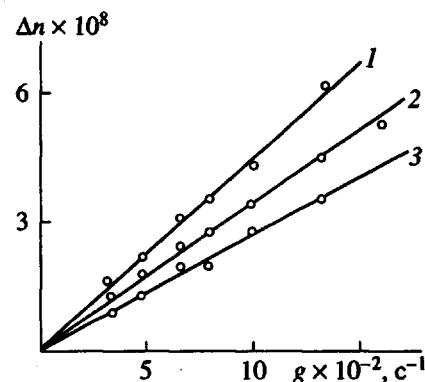


Рис. 4. Зависимость ДЛП Δa от градиента скорости g для ПГОЭМА в бензоле при $c = 4.93 \text{ г/дл}$ и $T = 15$ (1), 21 (2) и 48°C (3).

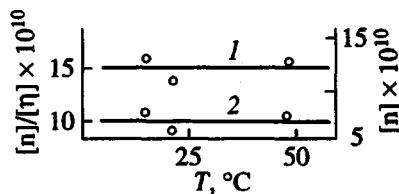


Рис. 5. Температурная зависимость характеристического ДЛП $[n]$ (1) и константы Максвелла $[n]/[\eta]$ (2) для ПГОЭМА в бензоле.

мономерного звена ПМА (метакрилоильная и группы $-\text{C}_{11}\text{H}_{22}$). По данным работы [1], $\Delta a_{\text{мес}} = 230 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, тогда как согласно работе [6] $\Delta a_{\text{осн}} = -7.5 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Для ПМА в хлороформе получили $S = -0.16$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из сказанного следует, что температурное изменение характеристического ДЛП в потоке в растворе ПМА в хлороформе, как и изменение характеристической вязкости, отражает температурное изменение объемных эффектов.

Константа Максвелла от температуры не зависит, и для ПМА в хлороформе она в ~5 раз

больше, чем в тетрахлорметане (ТХМ) [1]. Этот факт не может быть приписан более значительным эффектам формы по той причине, что инкремент показателя преломления ПМА в ТХМ больше, чем в хлороформе.

Из уравнений (3) и (4) следует, что температурная зависимость эффектов формы для ПМА в хлороформе незначительна. Длина сегмента Куна, как это следует из гидродинамических данных [5], для ПМА в хлороформе при разных температурах одна и та же. Следовательно, нечувствительность экспериментальной величины константы Максвелла к изменению T отражает неизменность упорядоченности длинных осей мезогенных групп (совпадающих с оптическими) в макромолекуле ПМА при различных температурах.

Параметр порядка главных осей мезогенов для ПМА в хлороформе почти на порядок выше (по абсолютной величине), чем в ТХМ, и значительно превышает экспериментальную погрешность. Дилемма малого значения S для ПМА в ТХМ однозначно разрешается таким образом в

пользу наличия ориентационной упорядоченности латерально присоединенных мезогенных боковых групп уже в отдельно взятой макромолекуле ПМА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коломиец И.П., Лавренко П.Н., Лезов А.В., Овсян А.М., Финкельман Х. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1620.
2. Лавренко П.Н., Финкельман Х., Окатова О.В., Корнеева Е.В., Штибал-Фишер Е. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1652.
3. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 216, 294, 356.
4. Лавренко П.Н., Павлов Г.М., Откупалова Я., Корнеева Е.В., Полоцкий А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1522.
5. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Корнеева Е.В., Финкельман Х. // Высокомолек. соед. 1996 (в печати).
6. Tsvetkov V.N., Andreeva L.N. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 39. P. 95.

Temperature Dependence of the Maxwell Effect in Solution of a Comblike Polymer with a Lateral Structure of Macromolecules

P. N. Lavrenko* and H. Finkelmann**

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

** Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Freiburg, Stefan-Meier-Strasse 31, 7800 Freiburg, Deutschland

Abstract—A comblike polymer containing three-ring mesogenic groups attached laterally (in the middle part) via 11-carbon spacers to the methacrylic core was investigated. The effect of temperature on the optical Maxwell constant, the optical anisotropy per unit chain length, and the orientational ordering of mesogenic groups was studied. An increase in the temperature from 13 to 45°C produces a two-fold decrease in the characteristic birefringence appearing in the flow of a polymer solution in chloroform. At the same time, the optical shear coefficient remains unchanged, showing that the optical anisotropy of the statistical segment and the unit chain length are insensitive to the temperature variations. The parameter of order in the side group arrangement is determined. In the chloroform solutions, the order parameter is several times that in tetrachloromethane and does not vary with the temperature.