

УДК 541.64:535.5

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА С ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ¹

© 1997 г. Н. В. Цветков*, В. В. Зуев**, И. В. Ксенофонтов*, [С. А. Диденко**,
В. Н. Цветков**]

*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 20.02.97 г.
Принята в печать 14.04.97 г.

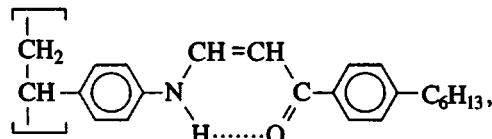
Синтезирован гребнеобразный полимер с внутримолекулярными водородными связями в боковых цепях. Оптические, электрооптические и динамические свойства полимера исследованы методами двойного лучепреломления в потоке и равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления. Наличие в макромолекуле массивных мезогенных боковых фрагментов, непосредственно присоединенных к основной цепи, обусловливает высокую степень внутримолекулярного ориентационного порядка полимера. Это проявляется в больших значениях сегментной оптической анизотропии, в резкой молекулярно-массовой зависимости константы Керра, и в сильной зависимости времен релаксации от ММ. На основании полученных экспериментальных данных проведен анализ молекулярных характеристик полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что наличие в полимерных молекулах внутримолекулярных водородных связей может сильно сказаться на конформационных характеристиках макромолекул. Наиболее известным классом полимеров с такими связями являются природные и синтетические полипептиды. Внутримолекулярные водородные связи в этих полимерах поддерживают спиралевидную конформацию макромолекул и обеспечивают их повышенную равновесную жесткость. Особый интерес представляют гребнеобразные полимеры, боковые мезогенные группы которых непосредственно (без гибкого фрагмента) присоединены к основной цепи. Такие полимеры, несмотря на наличие в них большого числа мезогенных фрагментов (ядер), утрачивают способность к термотропному мезоморфизму. Вместе с тем их макромолекулы приобретают ряд уникальных свойств: взаимодействие между боковыми мезогенными фрагментами приводит к возникновению сильного внутримолекулярного (осевого, полярного, анизотропного) ориентационного порядка, степень которого сравнима со степенью межмолекулярного ориентационного порядка термотропных мезофаз [1, 2].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33863а).

В настоящей работе мы исследовали оптические, динамические, электрооптические и конформационные характеристики гребнеобразного полимера (4-винилфениламиновинилиденкето(4-н-гексил)фенилена) (ПАФ)



в макромолекулах которого стержнеобразная конформация боковых мезогенных фрагментов (непосредственно присоединенных к основной цепи) обеспечивается наличием внутримолекулярных водородных связей.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез

Все реагенты (Реахим) перед использованием очищали по стандартным методикам. Мономер 4-винилфениламиновинилиденкето(4-н-гексил)фенилен (АФ) синтезировали как описано ранее [3] с выходом 90%.

Найдено, %: C 82.74; H 8.14; N 4.23.

Для C₂₃H₂₇NO

вычислено, %: C 82.90; H 8.10; N 4.20.

Электрооптические и динамические характеристики ПАФ

Образец	$M \times 10^{-3}$	$[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$	$(\Delta n/\Delta t) \times 10^{10}$, $\text{г}^{-1} \text{см с}^2$	$\tau \times 10^6$, с	F	$K \times 10^{10}$, $\text{г}^{-1} \text{см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$
1	360	65	-129	12	0.22	-
2	511	120	-127	16	0.35	-500
3	322	75	-165	8	0.34	-450
4	166	41	-170	4	0.19	-115
5	144	31	-160	2.8	0.17	-59
6*	170	45	-150	3.6	0.21	-90
7*	136	33	-	3.5	0.14	+29

* Нефракционированный образец.

ЯМР (δ , CDCl_3): нумерация гомов по порядку от виниловой группы до алкильного заместителя.

^{13}C : 112.58 (1); 135.80 (2); 132.96 (3); 127.46 (4); 116.03 (5); 147.04 (6); 143.96 (7); 93.82 (8); 190.74 (9); 139.69 (10); 128.36 (11); 127.27 (12); 136.60 (13); 35.81 (14); 31.01 (15); 31.55 (16); 28.83 (17); 22.44 (18); 13.93 (19).

^1H : 5.21 (1Н, транс, $J = 5.5$ Гц); 6.02 (1Н, цис, $J = 4.5$ Гц); 6.68 (1Н); 7.04 (2Н); 7.24 (2Н); 12.81 (1Н, $J = 12$ Гц); 7.48 (1Н); 5.65 (1Н); 7.86 (2Н); 7.38 (2Н); 2.62 (2Н); 1.58 (2Н); 1.28 (6Н); 0.85 (3Н).

ПАФ получали путем термической полимеризации в блоке мономера в запаянной ампуле в атмосфере аргона при 140°C за 48 ч с выходом 95%. Полимер переосаждали из хлороформа в метанол.

Найдено, %: C 82.61; H 8.15; N 4.40.

Для $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}$

вычислено, %: C 82.90; H 8.10; N 4.20.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C полимера аналогичны спектрам мономера.

Синтезированные образцы фракционировали методом дробного осаждения из хлороформа гексаном. Для исследований полимеры растворяли в хлороформе при нагревании. Растворы очищали методом флотации. Характеристические вязкости фракций и исходных образцов даны в таблице.

Электрооптические измерения

ДЛП в потоке изучали в титановом динамооптиметре с внутренним ротором, диаметром 3 и высотой 3.21 см [4]. Зазор между статором и ротором составлял 0.022 см. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [2]. Источником света служил Не-Не-лазер (длина световой волны $\lambda = 632.8$ нм). Эллиптический поворотный компенсатор имел

относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.036$. ДЛП измеряли при 20°C, применяя систему водяного терmostатирования прибора. Для определения вязкости использовали капиллярный вискозиметр с временем истечения растворителя 90 с.

Равновесное и неравновесное электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) изучали в прямоугольно-импульсных [5] и синусоидально-импульсных [6] электрических полях. Измерения проводили в стеклянной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового луча и зазором 0.03 см между ними. Как и при изучении ДЛП, применяли фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света, эллиптический поворотный компенсатор $\Delta\lambda/\lambda = 0.01$ и Не-Не-лазер в качестве источника света.

Дипольный момент мономера ПАФ измеряли в диоксане в цилиндрическом конденсаторе емкостью 110 пФ на рабочей частоте 1 кГц, используя цифровой измеритель емкости Е8-4. Показатели преломления растворов определяли на рефрактометре Аббе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические характеристики

На рис. 1 представлены зависимости двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока g для фракции 3 ПАФ в хлороформе при различных концентрациях раствора c . Видно, что в исследованной области градиентов g величина Δn пропорциональна g . Аналогичные результаты получены нами для всех других фракций и образцов ПАФ. Экспериментальные данные удобно представить в виде зависимости Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$, где η и η_0 – вязкости раствора и растворителя соответственно. Такое построение проиллюстрировано на рис. 2. Экспериментальные точки, соответствующие различным

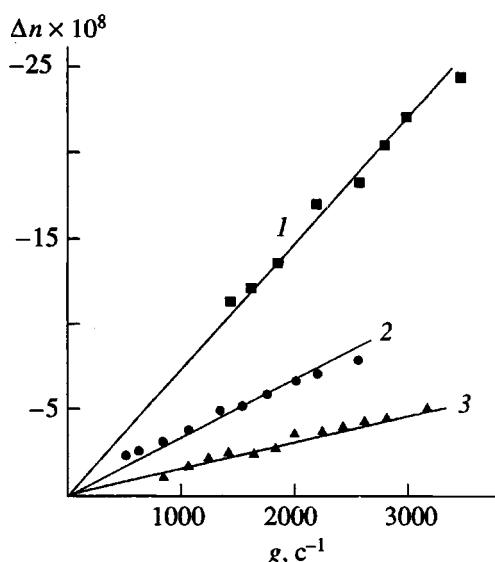


Рис. 1. Зависимость ДЛП Δn от градиента скорости потока g для фракции 3 ПАФ в хлороформе. Концентрация раствора $c \times 10^2 = 0.92$ (1); 0.47 (2) и $0.26 \text{ г}/\text{см}^3$ (3).

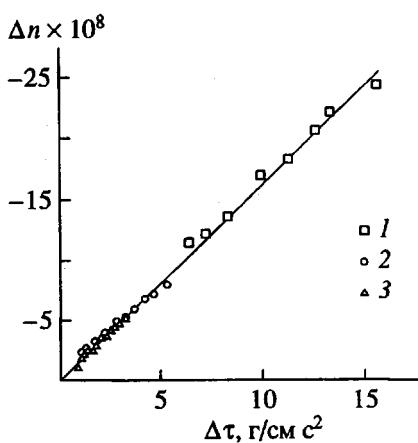


Рис. 2. Зависимость ДЛП Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для фракции 3 ПАФ в хлороформе. Концентрация раствора $c \times 10^2 = 0.92$ (1); 0.47 (2) и $0.26 \text{ г}/\text{см}^3$ (3).

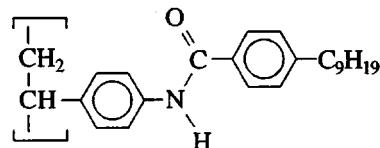
концентрациям, группируются около одной прямой. Это указывает на отсутствие концентрационной зависимости величины $\Delta n/\Delta\tau$. Аналогичные результаты наблюдаются для остальных образцов и фракций ПАФ, и величина оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ при $c \rightarrow 0$ получена усреднением значений $\Delta n/\Delta\tau$ при различных c . Определенные таким образом величины $\Delta n/\Delta\tau$ для всех фракций и образцов ПАФ представлены в таблице. Там же для этих полимеров приведены значения молекулярных масс M [7].

Как видно из данных таблицы, величина $\Delta n/\Delta\tau$ не зависит от M . Этот факт – следствие быстрого насыщения зависимости $\Delta n/\Delta\tau$ от приведенной длины цепи $x = 2L/A$ (L – контурная длина цепи, A – длина сегмента Куна). Используя величину $A = 210 \times 10^{-8} \text{ см}$ [7], нетрудно показать, что для всех образцов и фракций ПАФ $x \geq 9$, поэтому значение $\Delta n/\Delta\tau$ для них близко к величине, достигаемой в гауссовом пределе

$$\Delta n/\Delta\tau = (4\pi/45kTn)(n^2 + 2)^2(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (1)$$

Здесь $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – оптическая анизотропия сегмента Куна, n – показатель преломления растворителя. Используя экспериментальные значения $\Delta n/\Delta\tau$, можно рассчитать величину оптической анизотропии сегмента Куна $(\alpha_1 - \alpha_2) = -(1920 \pm 180) \times 10^{-25} \text{ см}^3$, а также оптическую анизотропию единицы длины цепи $\beta = -9.14 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ и мономерного звена $\Delta a = -23 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Это достаточно большие и отрицательные по знаку величины, которые обусловлены, с одной стороны, значительной оптической анизотропией мезогенных боковых цепей, присоединенных под углом, близким к 90° , к основной цепи полимера, а, с другой стороны, высокой равновесной жесткостью исследуемых макромолекул.

Величина сегментной анизотропии ПАФ оказалась близкой к величине $\alpha_1 - \alpha_2$, полученной ранее [8] для полимера сходного строения – полинонилоксибензамидстиrola



Значения Δa и β для изученного полимера близки к соответствующим значениям для ПС. Однако отрицательная величина $\alpha_1 - \alpha_2$ для ПАФ существенно превышает таковую для ПС [4]. Указанное обстоятельство – следствие большого различия в равновесной жесткости макромолекул сравниваемых полимеров (длина сегмента Куна ПАФ на порядок превышает таковую для ПС).

Оптические характеристики макромолекул ПАФ небезынтересно сопоставить с соответствующими параметрами изучавшихся ранее производных поликарилатов (ПАК) и полиметакрилатов (ПМАК) с мезогенными боковыми цепями, непосредственно (без гибкого фрагмента) присоединенными к основной макромолекулярной цепи [2]. Полученное в настоящей работе значение $\alpha_1 - \alpha_2$ для ПАФ по порядку величины соответствует сегментной анизотропии таких ПАК и ПМАК. Напомним, что взаимодействие между боковыми мезогенными группами в указанных полимерах приводит к некоторому возрастанию

(в 2–4 раза) равновесной жесткости основной цепи и сильно повышает ориентационный порядок и жесткость боковых мезогенных цепей [2]. Следствием этого является повышение оптической сегментной анизотропии полимера, причем оно обусловлено главным образом увеличением оптической анизотропии Δa мономерных звеньев по сравнению с таковой у немезогенных производных ПАК и ПМАК.

Как показано выше, рост $\alpha_1 - \alpha_2$ при переходе от ПС к ПАФ связан прежде всего с увеличением равновесной жесткости цепи полимера, а не с повышением Δa . Иными словами, взаимодействие боковых мезогенных цепей в макромолекулах ПАФ приводит прежде всего к возрастанию внутримолекулярного ориентационного порядка его основной цепи. Такое различие в проявлении взаимодействия боковых мезогенных групп в макромолекулах ПАФ и в производных ПАК и ПМАК может быть связано с тем, что в макромолекулах ПАФ бензольные кольца боковых цепей непосредственно присоединены к основной цепи, а в производных ПАК и ПМАК они отделены сложноэфирными группами. В связи с этим в макромолекулах ПАФ следует ожидать большего вклада стерических факторов (которые главным образом определяют величину равновесной жесткости гребнеобразных полимеров) во взаимодействии боковых групп нежели в макромолекулах производных ПАК и ПМАК.

Электрооптические и динамические характеристики

Результаты, полученные методом неравновесного ЭДЛ в синусоидально-импульсных электрических полях, иллюстрирует рис. 3. На нем представлены зависимости ЭДЛ Δn_v от квадрата напряженности электрического поля E^2 для раствора фракции 4 ПАФ при различных частотах v поля. Видно, что Δn_v пропорционально E^2 , т.е. выполняется закон Керра. Наклон линейной зависимости Δn_v от E^2 уменьшается с ростом частоты v , что указывает на наличие дисперсии ЭДЛ в радиочастотном диапазоне. Аналогичные результаты наблюдались и для других образцов и фракций ПАФ. Используя эти результаты, можно рассчитать величину удельной постоянной Керра K_v при фиксированной частоте поля v по соотношению

$$K_v = (\Delta n_v - \Delta n_0)/(cE^2), \quad (2)$$

где Δn_v – ЭДЛ раствора концентрацией c , а Δn_0 – ЭДЛ растворителя.

Результаты, полученные методом неравновесного ЭДЛ для некоторых образцов и фракций ПАФ, представлены на рис. 4 в виде дисперсион-

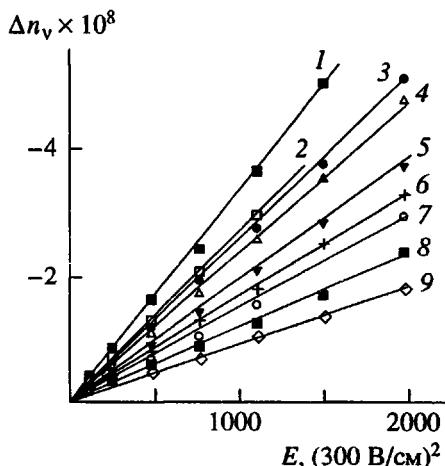


Рис. 3. Зависимости ЭДЛ Δn_v от напряженности синусоидально-импульсного электрического поля E для фракции 4 ПАФ в хлороформе. Концентрация раствора $c = 0.77 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$. Частота поля $v \times 10^{-3} = 0$ (1); 6.4 (2); 13.3 (3); 21 (4); 58 (5); 95 (6); 190 (7) и 580 Гц (8). 9 – зависимость для хлороформа на тех же частотах.

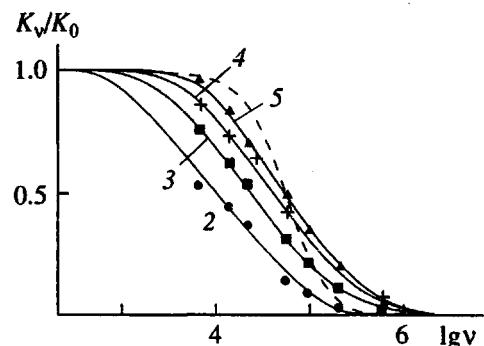


Рис. 4. Зависимости K_v/K_0 от частоты синусоидального поля v для ПАФ в хлороформе. Номера кривых соответствуют номерам фракций в таблице. Штриховая кривая – дисперсионная зависимость Дебая.

ных зависимостей K_v/K_0 ($K_0 = \lim_{v \rightarrow 0} K_v$) от $\lg v$.

Видно, что дисперсионные зависимости спадают практически до нуля в радиочастотном диапазоне и, кроме того, смещаются в область низких частот при увеличении ММ полимера. Эти факты однозначно свидетельствуют о том, что переориентация макромолекул ПАФ в электрическом поле происходит по механизму крупномасштабного движения вследствие наличия у молекул постоянного дипольного момента. Такой механизм типичен для жесткоцепных (или полужестких) молекул и указывает на то, что макромолекулы ПАФ проявляют не только достаточно высокую равновесную, но и кинетическую жесткость.

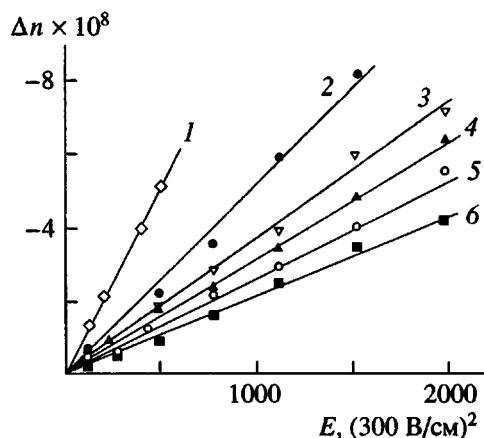


Рис. 5. Зависимости ЭДЛ Δn от напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля E для фракции 5 ПАФ в хлороформе. Концентрация раствора $c \times 10^2 = 2.13$ (1); 0.66 (2); 0.34 (3); 0.18 (4); 0.09 (5) и 0 г/см³ (6).

Из рис. 4 также следует, что дисперсионные кривые для ПАФ шире, чем дисперсионная кривая Дебая для монодисперсного образца. Это свидетельствует о полидисперсности изученных образцов и фракций по временам релаксации. Указанная полидисперсность может быть связана как с наличием ММР, так и с некоторым проявлением кинетической гибкости макромолекул ПАФ.

Из полученных дисперсионных кривых по частоте, соответствующей условию $K_v/K_0 = 0.5$, можно определить время релаксации τ . Величина τ не зависит от c , поэтому экстраполяция τ к нулевой концентрации была заменена усреднением значений τ , полученных при разных c . Определенные таким образом значения τ представлены в таблице. Видно, что τ увеличивается при росте ММ ПАФ. Времена релаксации τ следует сопоставить с ММ и характеристической вязкостью $[\eta]$, используя соотношение

$$M[\eta]D_{\eta_0} = FRT \quad (3)$$

Здесь η_0 – вязкость хлороформа, $D_r = 1/(2\tau)$ – коэффициент вращательной диффузии макромолекул, R – универсальная газовая постоянная, T – температура (К), F – коэффициент, характеризующий размеры и форму макромолекул. Коэффициенты F , вычисленные по выражению (3), представлены в таблице. Видно, что значения F возрастают с повышением M . Это отражает увеличение степени свернутости макромолекул ПАФ при их удлинении. Значения коэффициентов F для образцов и фракций ПАФ соответствуют величинам, предсказываемым теорией, для кинетически жестких полимерных молекул [2].

Для фракций 2 и 3 ПАФ были определены времена свободной релаксации τ_0 при мгновен-

ном выключении прямоугольно-импульсного поля. Значения τ_0 оказались равными 5×10^{-6} и 2.7×10^{-6} с для фракций 2 и 3 соответственно. Эти значения хорошо коррелируют с величинами τ , полученными из дисперсии ЭДЛ (напомним, что согласно теории $\tau/\tau_0 = 3$ для кинетически жестких молекул или частиц).

Таким образом совокупность результатов, полученных методами ДЛП, неравновесного ЭДЛ и гидродинамики, показывает, что макромолекулы ПАФ обладают не только значительной равновесной, но и кинетической жесткостью. В связи с этим данные равновесного ЭДЛ для ПАФ могут быть интерпретированы в рамках теории равновесного электрического двойного лучепреломления в растворах кинетически жестких червеобразных цепей [2].

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ для фракции 5 ПАФ в хлороформе, показаны на рис. 5 в виде зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля E^2 . Видно, что значения Δn пропорциональны E^2 , т.е. выполняется закон Керра. Аналогичные зависимости наблюдаются и для всех других образцов и фракций ПАФ. Из этих зависимостей можно рассчитать удельную постоянную K_c полимера, соответствующую концентрации раствора c , исходя из разности ЭДЛ раствора Δn и ЭДЛ растворителя Δn_0 :

$$K_c = (\Delta n - \Delta n_0)/(cE^2) \quad (4)$$

Оказалось, что значения K_c для некоторых образцов и фракций ПАФ достаточно резко зависят от c . Поэтому дальнейшее обсуждение результатов равновесного ЭДЛ проводится в терминах константы Керра K , полученной экстраполяцией K_c к нулевому разбавлению

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c \quad (5)$$

Эта экстраполяция проиллюстрирована рис. 6. Значения K представлены в таблице.

Из данных таблицы видно, что значения K для большинства фракций и образцов ПАФ отрицательны, т.е. совпадают по знаку с ДЛП. Совпадение знаков типично для жесткоцепных полимеров и является следствием идентичности механизмов ориентации макромолекул в электрических и механических полях. Вместе с тем K сильно зависит от ММ полимера, причем изменение ММ сопровождается переменой знака ЭДЛ. Подобная зависимость – следствие достаточно высокой равновесной и кинетической жесткости макромолекул ПАФ, а также большого угла между диполем мономерного звена и контуром основной цепи.

Зависимость постоянной Керра K ПАФ от приведенной длины цепи x изображена на рис. 7.

Экспериментальные значения K следует сопоставить с теоретическими результатами, полученными для кинетически жестких червеобразных цепей [2]:

$$\frac{K}{K_\infty} = \frac{3f_1^2(x)}{5f_2(x)} \left[1 - 0.6 \operatorname{tg}^2 \vartheta \frac{f_1(x)}{f_2(x)} \right] \frac{\langle h^4 \rangle}{\langle h^2 \rangle^2}$$

$$f_1(x) = x - 1 + e^{-x}, \quad f_2(x) = x^2 - 0.8f_1(x) \quad (6)$$

Здесь ϑ – угол между дипольным моментом мономерного звена μ_0 и контуром цепи; $\langle h^4 \rangle$ и $\langle h^2 \rangle$ – четвертый и второй моменты функции распределения по длинам векторов h , соединяющих концы цепи. Предельное значение константы Керра в гауссовой области K_∞ имеет вид

$$K_\infty = B \frac{2\pi N_A}{(kT)^2} \frac{(n^2 + 2)^2 \mu_0^2 S^2 \Delta a}{n M_0} \cos^2 \vartheta, \quad (7)$$

где S – число мономерных звеньев в сегменте Куна, B – множитель внутреннего поля.

Экспериментальные точки на рис. 7 попадают в область, ограниченную двумя графиками зависимости K от x при выборе длины сегмента Куна $A = 218 \times 10^{-8}$ см. Это значение соответствует данным методов молекулярной гидродинамики [7]. Перемена знака K при изменении x позволяет с достаточной степенью точности определить величину $\vartheta = 76^\circ \pm 1^\circ$. Как следует из рис. 7, значение константы Керра в гауссовой области равно $-(775 \pm 25) \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$.

Используя результаты, полученные методами ДЛП и равновесного ЭДЛ, и соотношение (7), можно рассчитать величину составляющей дипольного момента мономерного звена, направленной вдоль контура цепи, $\mu_{00} = \mu_0 \cos \vartheta$ и само значение μ_0 . Однако следует иметь в виду, что данные электрооптических исследований получены в полярном растворителе хлороформе. Это может внести существенные корректировки в определяемые дипольные характеристики макромолекул [9]. При вычислении по соотношению (7) множитель внутреннего поля B разумно выбирать по Онзагеру [9, 10]. Тогда величина $\mu_{00} = 2.2 \text{ Д}$, и, соответственно, $\mu_0 = 9 \text{ Д}$.

Чтобы попытаться сравнить вклады, вносимые в наблюдаемый эффект собственным макромолекулярным диполем и полярными свойствами растворителя, мы измерили константу Керра и дипольный момент мономера АФ в неполярном диоксане. Значение K для мономера оказалось равным $-4 \times 10^{-12} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$. Отрицательный знак K указывает на то, что дипольный момент мономера расположен под углом θ по отношению к оси молекулы (в качестве которой можно в первом приближении принять *пара*-

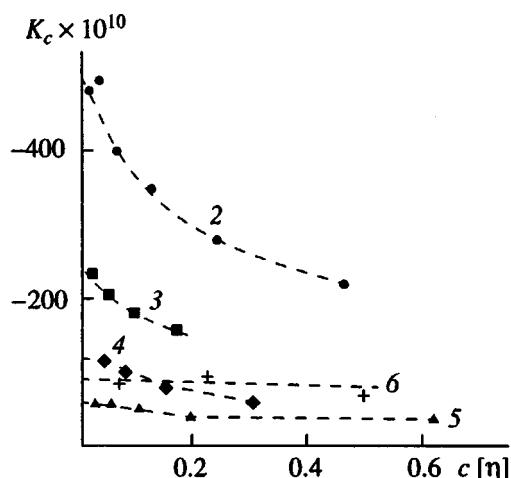


Рис. 6. Зависимости удельной постоянной Керра K_c ПАФ в хлороформе от $c[\eta]$. Номера кривых соответствуют номерам фракций в таблице.

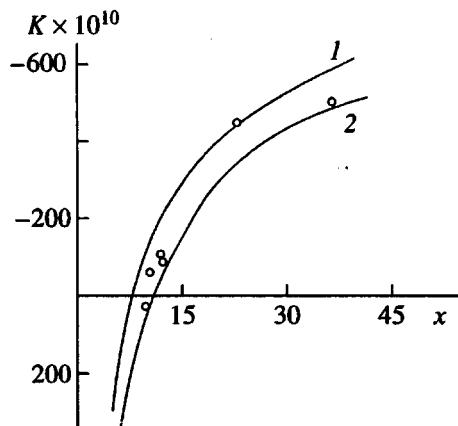


Рис. 7. Зависимости постоянной Керра K ПАФ в хлороформе от приведенной длины цепи x . Сплошные кривые – теоретические зависимости при $K_\infty \times 10^{-10} = -800$ (1); $-750 \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ (2) и $\vartheta = 75^\circ$ (1); 77° (2).

ароматическую ось), который больше критического значения 54.72° .

Дипольный момент молекулы мономера μ рассчитывался по методу Guggenheim-Smith [11, 12]

$$\mu^2 = \frac{27kT}{4\pi N_A \rho_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \left(\frac{\epsilon_{12} - \epsilon_1}{W} - \frac{n_{12}^2 - n_1^2}{W} \right) M_2 \quad (8)$$

Здесь ϵ_{12} и ϵ_1 – диэлектрические проницаемости раствора и растворителя соответственно; n_{12} и n_1 – показатели преломления раствора и растворителя; ρ_1 – плотность растворителя; W – массовая доля растворенного вещества.

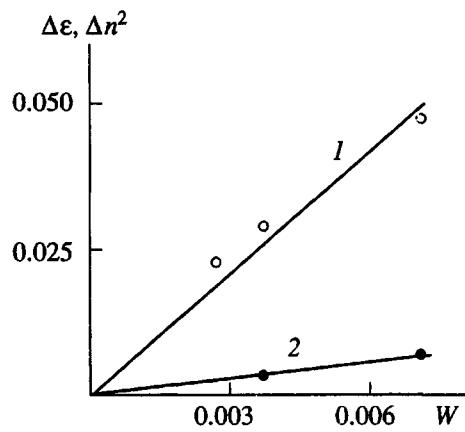


Рис. 8. Инкремент диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$ (1) и разность квадратов показателей преломления $\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$ (2) как функции массовой доли W раствора АФ в диоксане.

На рис. 8 представлены экспериментальные зависимости $\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$ и $\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$ от W для растворов АФ в диоксане. Видно, что в исследованном интервале концентраций растворов $\Delta\epsilon$ и Δn^2 пропорциональны W . Данные рис. 8 и соотношение (8) приводят к $\mu = (3.7 \pm 0.1)$ Д.

По величинам μ и K , полученным для АФ, можно оценить значение θ , используя известное соотношение Ланжевена–Борна для постоянной Керра молекул, обладающих осевой симметрией оптических и диэлектрических свойств [2]

$$K = \frac{2\pi N_A}{135kTn_1} \left[\frac{(n_1^2 + 2)(\epsilon_1 + 2)}{3} \right]^2 \times \times \frac{\Delta\gamma}{M_2} \left(\Delta\delta + \frac{\mu^2 3 \cos^2 \theta - 1}{kT} \right) \quad (9)$$

Здесь $\Delta\gamma$ и $\Delta\delta$ – оптическая и диэлектрическая анизотропии молекулы. При оценке θ можно воспользоваться данными ДЛП и положить $\Delta\gamma = \Delta\delta = -2\Delta\epsilon$, считая, что основной вклад в оптическую анизотропию мономерного звена ПАФ вносит боковая группа, присоединенная под углом, близким к 90° к основной цепи. При указанных допущениях оцененная величина θ составляет около 58° . Это значение близко к критическому, что объясняет малость абсолютного значения K при достаточно большой величине μ .

Дипольные характеристики мономера (μ и θ) следует сопоставить с соответствующими параметрами для полимера (μ_0 и ϑ). В принципе, при полной корреляции в ориентациях основной и боковых цепей макромолекулы ПАФ должно выполняться (по крайней мере приближенно) равен-

ство $\vartheta + \theta = 90^\circ$. Однако сумма полученных значений ϑ и θ намного больше 90° . Вместе с тем, специфика дипольной архитектуры макромолекул ПАФ такова, что роль продольной составляющей диполя мономерного звена μ_0 играет перпендикулярная компонента диполя молекулы мономера. В связи с этим при неполной корреляции в ориентациях боковых цепей (например, вращение вокруг *пара*-ароматической оси мезогенных боковых групп) вклад перпендикулярной компоненты мезогенного фрагмента в $\mu_{0\parallel}$ может уменьшиться, что формально проявится в увеличении ϑ . Таким образом, анализируя дипольную структуру ПАФ и АФ, можно, по крайней мере качественно, объяснить тот факт, что $\vartheta + \theta > 90^\circ$.

Однако при сопоставлении μ и μ_0 видно, что μ_0 более чем в 2 раза превосходит μ . Данный факт невозможно объяснить лишь спецификой дипольной архитектуры изучаемых объектов и следует интерпретировать как влияние полярных молекул хлороформа на определяемые дипольные характеристики макромолекул. Как было показано нами раньше [9], это влияние приводит к образованию эффективного перманентного “электрооптического” диполя, величина которого в значительной мере зависит от полярных характеристик молекул растворителя. Кроме того, нельзя исключить и влияние полярности растворителя на величину ϑ . Последняя может изменяться под воздействием ориентационной корреляции между полярными связями полимерной цепи и диполями молекул растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Tsvetkov V.N. Rigid-chain Polymers. New York; London: Consultants Bureau, Plenum, 1989.
3. Зуев В.В., Кольцов А.И., Гиндин В.А., Грибанов А.В., Антонов Н.Г., Жеглова Д.Х., Денисов В.М., Хачатуров А.С. // Журн. орган. химии. 1993. Т. 28. № 11, С. 2864.
4. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
5. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
6. Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
7. Бушин С.В., Цветков В.Н., Астапенко Э.П., Диценко С.А., Зуев В.В. // Высокомолек. соед. (в печати).
8. 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.

9. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V. // Russian Chemical Reviews. 1994. V. 62. No. 9. P. 851.
10. Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 3. С. 664.
11. Guggenheim E.A., Smith J.W. // Trans. Faraday Soc. 1949. V. 45. P. 714.
12. Guggenheim E.A., Smith J.W. // Trans. Faraday Soc. 1950. V. 46. P. 394.

Optical and Electrooptical Properties of A Comblike Polymer with Intramolecular Hydrogen Bonds

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

*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 comblike polymer with intramolecular hydrogen bonds in the side chains was synthesized. The optical electrooptical, and dynamic properties of the polymer were studied using the methods of flow birefringence and the equilibrium and nonequilibrium electrooptical birefringence (Kerr effect). The presence of bulky mesogenic side-chain fragments directly attached to the backbone accounts for a high degree of intramolecular order in the polymer. This is manifested by large values of the segmental optical anisotropy and a strong dependence of the Kerr constant and the relaxation times on the molecular mass. Molecular characteristics of the comblike polymer intramolecular hydrogen bonds are analyzed on the basis of the experimental data obtained.