

УДК 541.64:535.5

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУЗАМЕЩЕННОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ¹

© 1998 г. Н. В. Цветков*, И. В. Ксенофонтов*, [С. А. Диценко]**,
Е. В. Беляева**, 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 23.03.98 г.
Принята в печать 20.04.98 г.

При исследовании электрооптических свойств двузамещенного *пара*-ароматического полиэфира показано, что в полярных растворителях происходит образование эффективного “электрооптического” диполя полимерной цепи за счет ориентационной корреляции между полярными группами макромолекулы и диполями молекул растворителя. Это явление вызывает изменение эффективного диполя полимерной цепи и характера переориентации макромолекулы в электрическом поле с мелкомасштабного на крупномасштабный. Обнаружено, что увеличение продольной составляющей макромолекулярного диполя за счет полярных свойств среды носит пороговый характер и возникает при значениях диэлектрической проницаемости растворителя больших пяти.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование электрооптических (эффект Керра) свойств разбавленных растворов полимеров позволяет получать ценную информацию о динамических и конформационно-дипольных характеристиках макромолекул. Методы равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ) особенно перспективны в применении к жесткоцепным полимерам, так как в данном случае ЭДЛ, возникающее в их растворах, происходит в основном по крупномасштабному механизму. Следствием этого являются зависимости константы Керра и временем релаксации от ММ полимера, анализ которых позволяет определять не только дипольную геометрию, но и равновесную жесткость полимеров. Однако большинство жесткоцепных полимеров трудно растворимы и образуют молекулярные растворы лишь в сильнополярных, нередко агрессивных

растворителях. Анализ данных ЭДЛ в этом случае чрезвычайно затруднен из-за необходимости правильного учета внутреннего поля в изучаемом растворе. Выполненные нами к настоящему времени исследования [1, 2] показали, что при обсуждении данных равновесного ЭДЛ разумно использовать множитель внутреннего поля по Онзагеру. Вместе с тем оказалось, что при изучении растворов жесткоцепных полимеров в полярных растворителях это приводит к значениям дипольных моментов макромолекул, во много раз превышающих величины, которые можно оценить из структуры полимера [1].

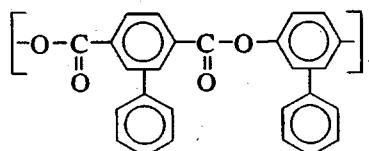
Дальнейшие исследования в этом направлении позволили выдвинуть гипотезу об образовании в системе жесткоцепной полимер–полярный растворитель эффективного “электрооптического” диполя за счет ориентационной корреляции между полярными связями полимерной цепи и диполями молекул растворителя. Этот диполь “жестко” связан с макромолекулой и проявляется в электрическом поле как перманентный макромолекулярный диполь [1]. Как уже отмечалось выше,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33863а, 96-15-97335) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект 326.38).

отличительная особенность поведения жесткоцепных полимеров в электрическом поле – крупномасштабная переориентация их макромолекул, условиями для возникновения которой являются значительная кинетическая жесткость и наличие продольной составляющей диполя мономерного звена вдоль по контуру цепи. Оказывается, что природа возникновения диполя (обусловлен ли он собственной дипольной структурой макромолекулы или является эффективным "электрооптическим" диполем) в явлениях крупномасштабной переориентации существенной роли не играет.

Природа диполя имеет определяющее значение при обсуждении структуры макромолекул по данным ЭДЛ. Очень важен вопрос, который возникает в этой связи: в любой ли системе жесткоцепной полимер – полярный растворитель возникает "электрооптический" диполь с продольной компонентой вдоль контура цепи, или для его возникновения необходимо, чтобы полярные свойства среды (которые можно описать, например, в терминах диэлектрической проницаемости ϵ) стали больше некоего критического значения? Ответить на поставленный вопрос можно, проведя исследования ЭДЛ жесткоцепного полимера в растворителе с последовательным увеличением полярности последнего. Такая работа была нами выполнена с использованием карбанилата целлюлозы (КЦ) [3]. Оказалось, что при добавлении в неполярный диоксан полярного этилацетата определяемая по данным ЭДЛ продольная компонента диполя мономерного звена μ_{\parallel} сначала уменьшалась, а затем начинала расти. Вместе с тем однозначно ответить на поставленный выше вопрос в этой работе не удалось, так как КЦ обладает значительной собственной величиной μ_{\parallel} , а потому полярные свойства среды не оказывают влияния на характер переориентации его макромолекул в электрическом поле и изменяют лишь величину определяемого дипольного момента полимерной цепи.

Наиболее подходящим объектом для исследований служил бы жесткоцепной полимер, не имеющий продольной компоненты диполя мономерного звена и растворимый как в полярном и неполярном растворителях, так и в их смеси. Такой полимер существует – это двузамещенный ароматический полиэфир (АПЭ)



который образует молекулярные растворы в неполярном диоксане и различных полярных растворителях – дихлоруксусной кислоте (ДХУК), тетрахлорэтане (ТХЭ) и других. АПЭ исследовали ранее методами молекулярной гидродинамики [4] и электрооптики [5] в диоксане и ДХУК. Было показано, что как в неполярном, так и в полярном растворителе макромолекулы АПЭ имеют значительную равновесную жесткость (длина сегмента Куна $A = 260 \times 10^{-8}$ см). В то же время электрооптические характеристики АПЭ в диоксане и ДХУК сильно различаются. Константа Керра K ароматического полиэфира в ДХУК резко зависит от ММ (что типично для жесткоцепных полимеров) и даже меняет знак с отрицательного на положительный при удлинении макромолекул. В то же время в диоксане величина K ароматического полиэфира незначительна по абсолютной величине, отрицательна и по знаку противоположна ДЛП в потоке.

В настоящей работе мы исследовали АПЭ с $M = 1.8 \times 10^4$ в смешанных растворителях диоксане и ТХЭ методами равновесного и неравновесного ЭДЛ, ДЛП в потоке и вискозиметрии с целью количественного изучения влияния полярных свойств среды на электрооптические и динамические характеристики макромолекул АПЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДЛП в потоке изучали в титановом 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 [6]. 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 в потоке измеряли при 20°C , применяя систему водяного терmostатирования прибора. Для определения вязкости использовали капиллярные вискозиметры с временами истечения растворителя 60–90 с.

Равновесное и неравновесное ЭДЛ изучали в прямоугольно-импульсных [7] и синусоидально-импульсных [8] 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

Характеристики растворителей и АПЭ при различных мольных долях f ТХЭ

f	$d, \text{г}/\text{см}^3$	$\eta_0, \text{сП}$	ϵ	$K_1 \times 10^{12}, \text{см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$	$[\eta] \times 10^{-2}, \text{см}^3/\text{г}$	$[\eta]/[\eta_0], \text{г}^{-1} \text{с}^2 \text{см}$	$K \times 10^{10}, \text{см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$	$\tau \times 10^6, \text{с}$	F
0	1.03	1.27	2.4	0.42	2.1	130	-0.1	-	-
0.19	1.18	1.67	3.6	-3.2	2.1	130	-0.15	-	-
0.45	1.31	2.01	5.2	-4.6	2.1	130	-1.2	-	-
0.50	1.35	2.08	5.1	-5.9	2.2	130	-	-	-
0.55	1.37	2.11	-	-6.4	2.0	120	1.3	-	-
0.62	1.41	2.16	5.5	-5.8	1.9	125	2.5	12	0.13
0.71	1.45	2.13	5.6	-7.5	2.1	120	5.5	11	0.15
0.79	1.49	1.95	6.2	-10.2	2.0	145	7.4	11	0.13
0.88	1.54	1.82	6.6	-11.2	2.1	125	7.3	9	0.16
1	1.59	1.66	7.0	-17	2.2	125	8.4	8	0.17

при изучении ДЛП в потоке, 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.

Плотности ρ , вязкости η_0 и диэлектрические постоянные ϵ смешанных растворителей при различных мольных долях f полярного ТХЭ представлены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены зависимости ДЛП в потоке Δn от градиента скорости потока g АПЭ в растворителе с $f = 0.71$ при различных концентрациях растворов полимера. Видно, что в области использованных g величина Δn пропорциональна g . Результаты, полученные методом ДЛП в потоке, удобно представить в виде зависимости Δn от напряжения сдвига $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$ (η и η_0 — вязкости раствора и растворителя соответственно). Это построение проиллюстрировано на рис. 1б для АПЭ в растворителе с $f = 0.71$. Видно, что точки, соответствующие различным концентрациям растворов, группируются около одной прямой, что указывает на отсутствие концентрационной зависимости оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$. Аналогичные результаты наблюдались нами и для других растворов АПЭ. Используя их, можно определить величины $\Delta n/\Delta t$ АПЭ в рас-

творителях любого состава (таблица). Видно, что они во всех растворителях практически одинаковы. Это указывает, с одной стороны, на незначительность оптических эффектов формы для изученного полимера, а с другой, — на идентичность его конформационных характеристик во всех использованных растворителях. О постоянстве равновесной жесткости АПЭ в различных растворителях свидетельствует и неизменность его характеристической вязкости $[\eta]$, которая также представлена в таблице. Результаты, полученные методом ДЛП в потоке, в пределах погрешности совпадают с соответствующими данными для этого полимера, полученными в работе [5].

На рис. 2 представлены зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля E^2 для растворов АПЭ различной концентрации в смешанном растворителе при $f = 0.71$. Видно, что в области использованных напряженностей электрического поля E Δn пропорционально E^2 , т.е. выполняется закон Керра. По полученным экспериментальным зависимостям можно рассчитать величины константы Керра растворителя K_1 и удельной постоянной Керра K_c АПЭ, используя соотношения

$$K_1 = \Delta n_1/E^2, \quad K_c = (\Delta n_{12} - \Delta n_1)/cE^2, \quad (1)$$

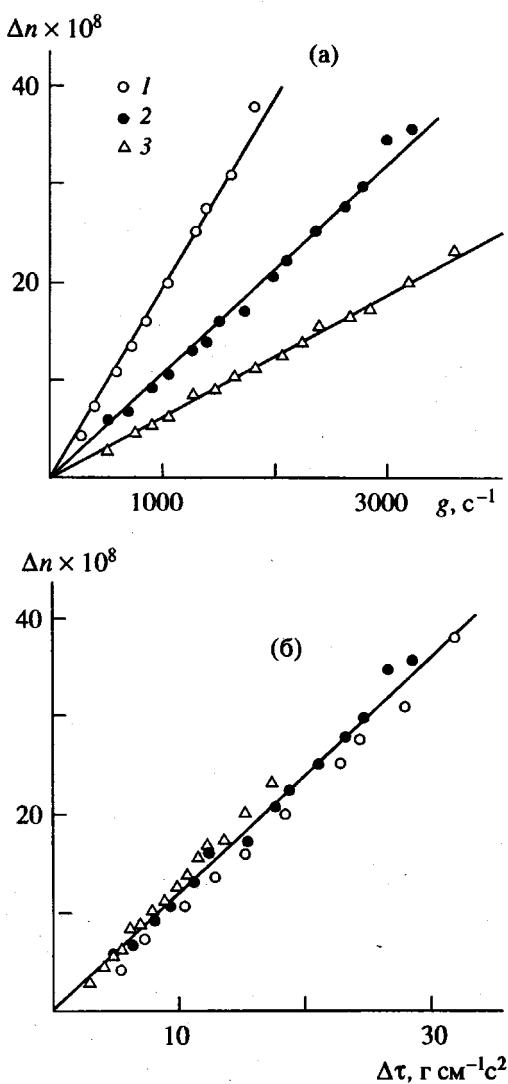


Рис. 1. Зависимость Δn от g (а) и от Δt (б) для растворов АПЭ в смешанном растворителе при $f = 0.71$. Концентрации растворов $c \times 10^2 = 0.29$ (1), 0.17 (2) и $0 \text{ г}/\text{см}^3$ (3).

где Δn_{12} и Δn_1 – ЭДЛ раствора и растворителя соответственно, c – концентрация раствора полимера. Значения K_1 для всех исследованных растворителей представлены в таблице. Значения K_c АПЭ не обнаруживаются монотонной концентрационной зависимости. Поэтому значение характеристической константы Керра $K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c$ АПЭ во всех растворителях получено усреднением величин K_c при различных c . Найденные таким образом значения K АПЭ представлены в таблице. Эти же данные приведены на рис. 3 в виде зависимости K от f .

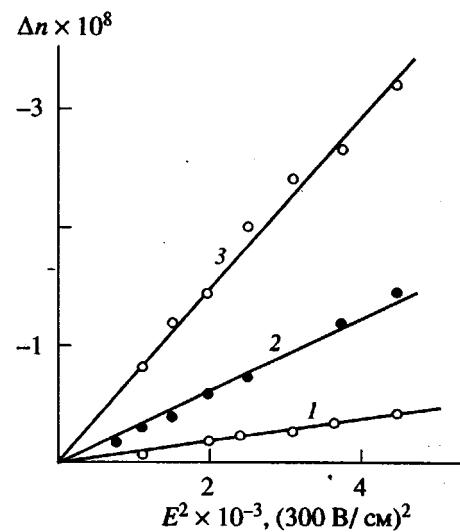


Рис. 2. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для растворов АПЭ в смешанном растворителе при $f = 0.71$. Концентрации растворов $c \times 10^2 = 1.21$ (1), 0.81 (2) и $0 \text{ г}/\text{см}^3$ (3).

Из таблицы и рис. 3 видно, что в области $f < 0.5$ значения константы Керра АПЭ отрицательны и по знаку противоположны ДЛП в потоке. Кроме того, при $f < 0.5$ ЭДЛ в растворах АПЭ не обнаруживает дисперсии в диапазоне частот до 1 мГц. Эти факты легко объяснить, если учесть, что макромолекулы исследованного АПЭ не имеют продольной составляющей диполя мономерного звена вдоль по контуру цепи. Это обуславливает отрицательный знак константы Керра АПЭ в растворах. Отсутствие дисперсии ЭДЛ в указанном диапазоне указывает на мелкомасштабный характер переориентации макромолекул АПЭ в электрическом поле. Такой механизм связан с достаточно свободным вращением диполей мономерных звеньев μ_0 полимера (нормальных к контуру цепи) относительно *пара*-ароматических осей в макромолекуле.

Вместе с тем при $f > 0.5$ знак константы Керра АПЭ становится положительным и совпадает со знаком ДЛП в потоке. Значение K АПЭ монотонно нарастает при увеличении доли полярной компоненты в растворителе, достигая своего максимального значения в ТХЭ. По абсолютной величине константа Керра АПЭ в сильнополярных растворителях намного превосходит значения K АПЭ в слабо полярных растворителях. Одновременно с переменой знака K ЭДЛ в растворах АПЭ обнаруживает дисперсию в диапазоне частот от 2 до 200 кГц. Этот факт иллюстрирует рис. 4, на котором представлена дисперсионная кривая ЭДЛ раствора АПЭ в растворителе при $f = 0.62$. Видно,

что теоретическая дисперсионная кривая Дебая для монодисперсного образца близка к экспериментальной, что указывает на слабую полидисперсность исследуемой фракции по временам релаксации. По полученным дисперсионным кривым определены времена релаксации τ по половине спада кривой дисперсионной зависимости. Значения τ представлены в таблице. К сожалению, малый инкремент в величинах ЭДЛ раствора и растворителя при $f = 0.55$ не позволил надежно определить значение τ . Однако можно с уверенностью утверждать, что и для этого раствора дисперсия существует, и область ее лежит в указанном выше частотном диапазоне.

Полученные значения времен релаксации τ следует сопоставить с величинами M , $[\eta]$ и η_0 , используя соотношение

$$M[\eta]\eta_0 = 2FRT\tau, \quad (2)$$

где T – абсолютная температура, а модельный коэффициент F характеризует размеры и конформацию макромолекул. Значения F для АПЭ представлены в таблице. В пределах погрешности эксперимента значения F для АПЭ во всех растворителях практически одинаковы. Величины F хорошо согласуются с теоретическими значениями модельного коэффициента для кинетически жестких и достаточно коротких (число сегментов Куна в макромолекуле исследованного АПЭ составляет ~ 2.2) червеобразных цепей.

Таким образом, представленные выше данные равновесного и неравновесного ЭДЛ однозначно указывают на то, что ЭДЛ в растворах АПЭ при $f > 0.5$ осуществляется по крупномасштабному механизму за счет наличия у макромолекул продольной составляющей диполя мономерного звена. Как уже отмечалось выше, дипольная структура макромолекулы изученного АПЭ такова, что μ_0 не может иметь заметной продольной составляющей вдоль контура цепи. В результате ориентационной корреляции между полярными группами полимерной цепи и диполями молекул растворителя образуется эффективный "электрооптический" диполь макромолекулы, имеющий продольную составляющую (вдоль направления вектора h , соединяющего концы цепи) и жестко связанный с макромолекулой. Возникновение этого диполя не только изменяет величину

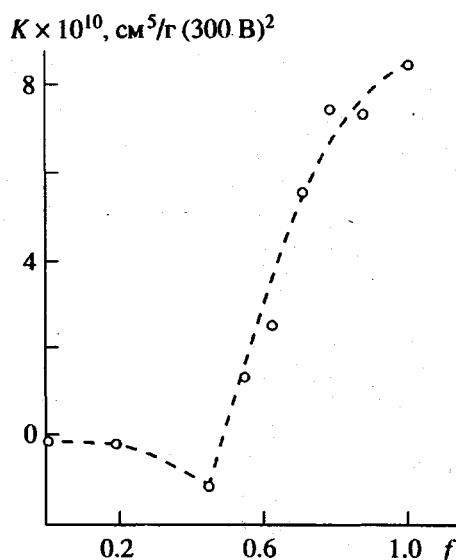


Рис. 3. Зависимость константы Керра K ароматического полиэфира от мольной доли f ТХЭ в смешанном растворителе.

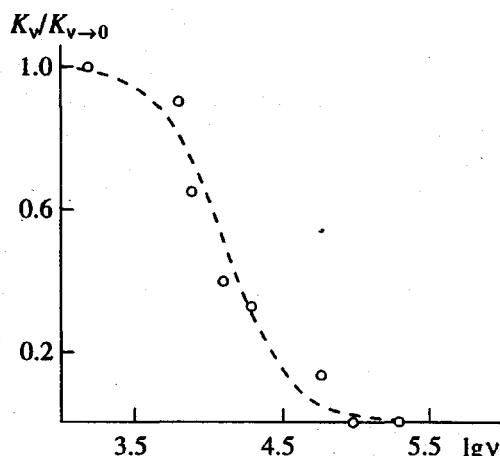


Рис. 4. Дисперсионная зависимость отношения постоянных Керра АПЭ $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ от логарифма частоты синусоидального электрического поля v при $f = 0.62$. Точки – экспериментальные данные. Штриховая кривая – теоретическая дисперсионная зависимость Дебая для монодисперсного образца.

и знак константы Керра исследованного полимера, но и меняет характер переориентации макромолекул АПЭ в электрическом поле с мелкомасштабного (в слабополярных растворителях) на крупномасштабный (в сильнополярных).

Важный результат, полученный в настоящей работе, – обнаружение порога в изменении характера переориентации макромолекул АПЭ в

электрическом поле с мелкомасштабного на крупномасштабный при увеличении полярности растворителя. Прямой макроскопический характеристики дипольных свойств растворителя является его диэлектрическая проницаемость. В случае растворов АПЭ пороговое значение диэлектрической проницаемости растворителя, при котором изменяется характер переориентации макромолекул в электрическом поле, близко к пяти. Иными словами, при $\epsilon > 5$ возникает продольная компонента "электрооптического" диполя макромолекулы. При $\epsilon < 5$ диполь-дипольная ориентационная корреляция в системе полимер – растворитель приводит лишь к изменениям нормальной компоненты диполя мономерного звена. Следствием такого изменения является возрастание отрицательной константы Керра АПЭ в слабополярных растворителях.

Интересно сопоставить результаты, полученные в настоящей работе для АПЭ, с исследованиями, выполненными ранее [3] для КЦ. Как уже отмечалось выше, значение μ_{\parallel} для КЦ при увеличении полярности растворителя сначала уменьшалось, а затем начинало расти. Величина ϵ растворителя, при которой значение μ_{\parallel} КЦ в смешанном растворителе становится больше, чем в неполярном диоксане, составляет ~ 4.5 , т.е. очень близка к пороговому значению ϵ , полученному в настоящей работе. Подобное совпадение для двух систем полимер–растворитель, различающихся как дипольно-конформационной структурой макромолекул, так и электрооптическими характеристиками растворителей, представляется не случай-

ным. Возможно, что пороговое значение $\epsilon \approx 5$, при котором возникает продольная компонента эффективного дипольного момента μ_{\parallel} , близко для различных систем полимер–растворитель. Выяснение универсальности этого порогового значения – задача дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность Л.Н. Андреевой за предоставление исследованной фракции полимера и А.П. Ковшику за помощь в проведении диэлектрических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
2. Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 3. С. 664.
3. Цветков Н.В., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1640.
4. Бушин С.В., Смирнов К.П., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Степанова А.Р., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1082.
5. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Степанова А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 391.
6. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
7. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
8. Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.

Electrooptical Properties of a Disubstituted Aromatic Polyester in Mixed Solvents

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

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

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

Abstract—Study of the electrooptical properties of a disubstituted *p*-aromatic polyester showed that an effective "electrooptical" dipole of a polymer chain is formed in polar solvents due to the orientational correlation between the polar groups of a macromolecule and the dipoles of solvent molecules. This leads to a change in the effective dipole of a polymer chain and transforms the small-scale mechanism of reorientation of macromolecule in an electric field into a large-scale one. It is found that a rise in the longitudinal constituent of macromolecular dipole due to the polar properties of a medium shows a threshold pattern. This effect is observed when the solvent permittivity is above five.