

УДК 541.64:532.5: 537.3

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ДИПОЛЬНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ МЕЗОГЕННЫХ ГРУПП¹

© 2000 г. Н. В. Цветков*, А. П. Ковшик*, С. А. Ковшик*,
В. О. Куракина*, И. В. Ксенофонтов*, Е. И. Рюмцев*, Е. Б. Барматов**,
Тао Юнцзе**, В. П. Шибаев**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

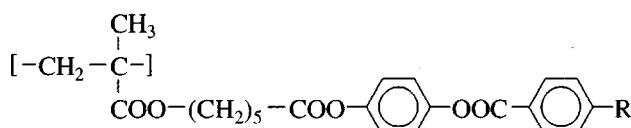
Поступила в редакцию 07.07.99 г.
Принята в печать 28.09.99 г.

Методами равновесного электрического двойного лучепреломления, диэлькометрии и рефрактометрии исследован ряд мезогенных полиметакрилатов с различной дипольной архитектурой мезогенных ядер. Обнаружено, что введение в мезогенные ядра галогеновых заместителей приводит к уменьшению измеряемого дипольного момента и константы Керра изученных полимеров. Проанализировано влияние дипольной структуры макромолекул на электрооптические характеристики исследованных полиметакрилатов.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1–4], что дипольная архитектура индивидуальных цепных мезогенных молекул существенно влияет на их электрооптические характеристики как в растворах, так и в мезофазе. Поэтому важными представляются систематические исследования, направленные на изучение влияния дипольного строения мезогенных фрагментов на дипольные и электрооптические параметры макромолекул в растворах.

В настоящей работе методами диэлькометрии, рефрактометрии и электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ) исследованы дипольные и электрооптические характеристики ряда полиметакрилатов (ПМА)



(R = F, Cl, Br, I, OC_nH_{2n+1}, n = 2–6) с направленной вариацией дипольной структуры мезогенного ядра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэлектрические проницаемости разбавленных растворов исследованных веществ в бензole измеряли в диапазоне массовых концентраций 0.004–0.02 при 20°C с использованием измерителя индуктивностей и емкостей Е7-5А на частоте 700 кГц. Измерительной ячейкой служил цилиндрический конденсатор из нержавеющей стали с собственной емкостью C₀ = 103 ± 0.2 пФ.

Для градуировки конденсатора использовали стандартные жидкости – бензол, тетрахлорметан, толуол, декан.

Показатели преломления растворов измеряли с помощью рефрактометра ИРФ-23 по желтой линии натрия.

Молекулярные дипольные моменты μ определяли по методу Гугенгейма–Смита [5, 6] с использованием соотношения

$$\mu^2 = \frac{27kT}{4\pi N_A \rho_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \left(\frac{\epsilon_{12} - \epsilon_1}{w} - \frac{n_{12}^2 - n_1^2}{w} \right) M_2, \quad (1)$$

где ε₁₂ и ε₁ – диэлектрические проницаемости раствора и растворителя соответственно; n₁₂ и n₁ – показатели преломления раствора и растворителя; w – весовая концентрация вещества в растворе; ρ₁ – плотность растворителя, k и N_A – постоянные

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33390a), Межвузовской научной программы “Университеты России – фундаментальные исследования” (проект 6-2400) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект АО115).

Больцмана и Авогадро; T – абсолютная температура; M_2 – молекулярная масса растворенного вещества.

Равновесное и неравновесное ЭДЛ изучали в прямоугольно-импульсных и синусоидально-импульсных электрических полях [7, 8]. Измерения проводили в стеклянной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового луча и зазором 0.03 см между ними. Применили фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света, эллиптический поворотный компенсатор $\Delta\lambda/\lambda = 0.01$ и Не-Не-лазер в качестве источника света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля E^2 для некоторых из изученных ПМА в бензоле. Видно, что в области использованных значений E величина Δn пропорциональна E^2 , т.е. выполняется закон Керра. Это позволяет определить величину характеристической константы Керра K изученных ПМА по выражению

$$K = \lim_{E \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{c E^2}, \quad (2)$$

где Δn – избыточное ЭДЛ, вносимое растворенным веществом концентрации c . Значения равновесных констант Керра K ПМА в бензоле представлены в таблице.

Первый вопрос, который следует рассмотреть при обсуждении полученных результатов, это вопрос о механизме возникновения ЭДЛ и диэлектрической поляризации растворов исследованных ПМА. Необходимо установить, связаны ли наблюдаемые эффекты с крупномасштабной переориентацией макромолекуларной цепи в электрическом поле или локальными переориентациями полярных и анизотропных группировок под действием внешнего электрического поля.

Для решения поставленной задачи мы исследовали растворы ПМА в синусоидально-импульсных электрических полях и обнаружили отсутствие дисперсии ЭДЛ в диапазоне радиочастот вплоть до 1 МГц. Этот результат однозначно указывает на мелкомасштабный характер возникновения ЭДЛ (как и диэлектрической поляризации) растворов ПМА.

Зависимости диэлектрического инкремента $\epsilon_{12} - \epsilon_1$ от концентрации w для исследованных образцов представлены на рис. 2. Видно, что в исследованном интервале концентраций зависимос-

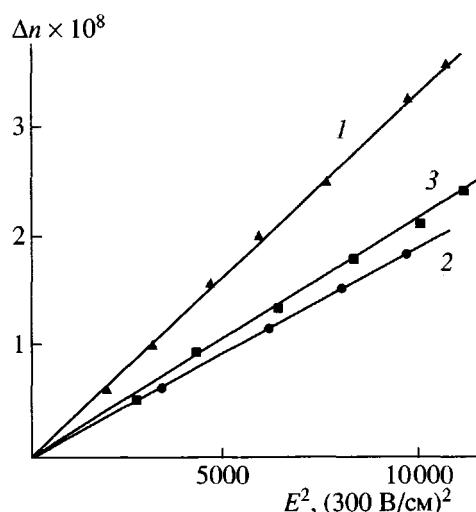


Рис. 1. Зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля E^2 для ПМА- C_5 , фракция 4 (1); ПМА- F (2) и бензола (3). Концентрации растворов $c \times 10^2 = 2.03$ (1) и 0.99 г/см 3 (2).

ти $\epsilon_{12} - \epsilon_1$ от w линейны и идут в начало координат. Аналогичные зависимости получены для оптического инкремента $n_{12}^2 - n_1^2$. По наклонам прямых определены величины $(\epsilon_{12} - \epsilon_1)/w$ и $(n_{12}^2 - n_1^2)/w$, которые использованы для вычисления дипольных моментов по соотношению (1). При этом виду

Дипольные и электрооптические характеристики ПМА

Полимер, мономер	$\mu, \text{Д}$	$K \times 10^{10}, \text{г}^{-1} \text{см}^5(300 \text{ В})^{-2}$
ПМА- C_2	3.9	0.8
ПМА- C_3	4.1	0.6
ПМА- C_4	3.7	1.0
ПМА- C_5 фракция 2	3.6	0.6
ПМА- C_5 фракция 4	4.0	0.7
ПМА- C_6	3.6	1.1
ПМА- Br	3.2	-0.15
ПМА- F	2.5	-0.16
ПМА- Cl	3.4	~0
ПМА- I	3.1	-0.27
М- C_5	3.6	0.6
М- I	3.0	~0

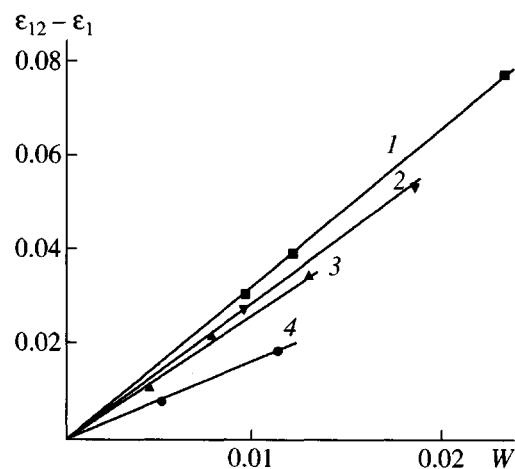


Рис. 2. Зависимости диэлектрического инкремента $\epsilon_{12} - \epsilon_1$ от массовой концентрации w для растворов ПМА- C_5 , фракция 4 (1), M- C_5 (2), ПМА-Cl (3) и ПМА-F (4) в бензоле.

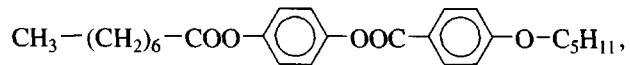
мелкомасштабного механизма переориентации макромолекул ПМА в электрическом поле в качестве M_2 следует выбрать ММ мономерного звена полимеров. Рассчитанные таким образом значения дипольных моментов μ приведены в таблице.

Следствием мелкомасштабного характера переориентации макромолекул ПМА в электрическом поле является отсутствие зависимости дипольного момента μ и константы Керра K от ММ полимера (таблица, ПМА- C_5 фракции 2 и 4, ММ которых отличаются в 5 раз). Подчеркнем, что как μ , так и K исследованного полимера ПМА- C_5 в пределах погрешности совпадают с соответствующими величинами для мономера M- C_5 . Поэтому за кинетическую единицу, практически независимо переориентирующуюся в электрическом поле, разумно выбрать именно мономерное звено изученных ПМА.

Перейдем к обсуждению величин μ и K для изученных ПМА. Отметим, что для ПМА с оксигеновыми заместителями в мезогенных ядрах величины μ и K в пределах погрешности не зависят от длины метиленового фрагмента. Этот результат предсказуем, поскольку метиленовый фрагмент неполярен и сравнительно слабо (по отношению к мезогенному ядру) оптически и диэлектрически анизотропен, а потому его длина не может оказать заметного влияния на величины K и μ .

Следующий вопрос, который возникает при обсуждении значений μ и K для ПМА: влияет ли сложноэфирная группировка, присоединенная к основной полимерной цепи, на электрооптические характеристики исследуемых полимеров. В случае явления ЭДЛ этот вопрос сводится к установлению

наличия (или отсутствия) ориентационной корреляции между группой COO и оптически анизотропным мезогенным ядром. Для ответа на этот вопрос мы измерили μ и K соединения M-I



моделирующего мезогенное ядро ПМА с алифатическим заместителем. Константа Керра для него близка к нулю, что указывает на то, что угол наклона диполя мезогенного ядра несколько больше критического (54°), т.е. дипольная составляющая эффекта в явлении ЭДЛ отрицательна и компенсируется положительной составляющей за счет анизотропии диэлектрической поляризуемости мезогенного фрагмента. Вместе с тем константа K M- C_5 положительна и надежно измерима. Это однозначно указывает на то, что ориентационная корреляция в электрическом поле между группой COO и мезогенным фрагментом достаточно сильна, несмотря на наличие гибкого фрагмента $(\text{CH}_2)_6$ между ними. Этот вывод косвенно подтверждается и большим значением μ для M- C_5 , чем для M-I. Итак, из изложенного выше следует, что группа COO вносит положительный вклад в дипольную составляющую в явлении ЭДЛ для растворов ПМА, т.е. группа COO вносит вклад главным образом в продольную компоненту диполя боковой цепи.

Принимая во внимание сделанный выше вывод, несложно объяснить тот факт, что присоединение галогенных заместителей к мезогенному ядру уменьшает дипольный момент ПМА, а K для них становится отрицательной. Действительно, дипольный момент, образующийся за счет введения галогенного атома, направлен практически вдоль *пара*-ароматической оси мезогенного фрагмента, причем противоположно продольной составляющей диполя группы COO, присоединенной к мезогену через алифатический спайсер. Поэтому эти диполи частично компенсируют друг друга, следствием чего является как уменьшение продольной составляющей диполя $\mu_{||}$ боковой цепи, так и уменьшение величины μ в целом. Уменьшение $\mu_{||}$ приводит к тому, что вклад дипольного фактора в явление ЭДЛ становится отрицательным, что выражается в изменении знака K с положительного на отрицательный для галогенсодержащих ПМА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков Н.В., Цветков В.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 1032.
2. Цветков Н.В., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Zentel R. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1831.

3. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Зуев В.В., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1255.
4. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V. // Macromol. Symp. 1997. V. 113. P. 27.
5. Guggenheim E.A. // Trans. Faraday Soc. 1949. V. 45. № 8. P. 714.
6. Smith J.W. // Trans. Faraday Soc. 1950. V. 46. № 5. P. 394.
7. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 25. № 6. С. 1327.
8. Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.

Electrooptical and Dielectric Properties of Comb-Shaped Poly(methacrylates) with Various Dipole Architecture of Mesogenic Groups

N. V. Tsvetkov*, A. P. Kovshik*, S. A. Kovshik*, V. O. Kurakina*, I. V. Krenofontov*, E. I. Ryumtsev*, E. B. Barmatov**, Tao Yunstze**, and V. P. Shibaev**

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

**Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—A number of mesogenic poly(methacrylates) with the varying dipole architecture of mesogenic nuclei were studied by equilibrium electric birefringence, dielectric measurements, and refractometry. It was shown that the introduction of halogen substituents into the mesogenic nuclei leads to a reduction in the dipole moments and the Kerr constant for the polymers under study. The effect of the dipole structure of macromolecules on the electrooptical characteristics of the studied poly(methacrylates) was analyzed.