

УДК 532.782:538.91

С. Г. Полушин, А. В. Захряпа, В. Б. Рогожин, Е. И. Рюмцев

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ БЛИЖНЕГО ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА В РАСПЛАВЕ ПОЛИСТИРОЛА

TEMPERATURE DEPENDENCE OF SHORT RANGE ORIENTATIONAL ORDER IN POLYSTYRENE MELT

Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра физики полимеров
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1.
E-mail: polushin@paloma.spbu.ru

Исследовано равновесное электрическое двулучепреломление расплавов двух фракций полистирола: олигомер с массой 504 и полимер с молекулярной массой 9100. В интервале температур порядка 200 °С получены температурные зависимости постоянной Керра, K . Установлено, что у олигомера величина K практически не меняется, тогда как у высокомолекулярного образца постоянная Керра K сильно растёт с повышением температуры. Это может быть связано со взаимным упорядочением бензольных циклов, которое происходит при компактизации полимерных клубков с увеличением T .

Ключевые слова: ближний порядок, изотропная фаза, эффект Керра, полистирол.

The equilibrium electric birefringence of two fractions of polystyrene: an oligomer with a molecular mass of 504 and a polymer with a molecular mass of 9100 was investigated in melt. Temperature dependences of the Kerr constant $K(T)$ were established at the temperature range of 200 °C. It is found that the value of K remains unchanged in oligomer, whereas in a polymer sample Kerr constant K increases strongly with temperature. This may be due to the mutual ordering of the benzene rings, which occurs when the compactization of polymer coils takes place with T increasing.

Key words: short-range order, isotropic phase, Kerr effect, polystyrene.

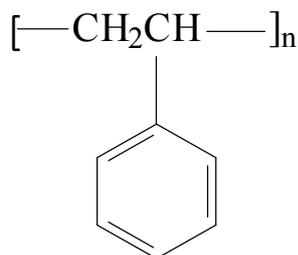
Введение

Дальний порядок, как ориентационный, так и координационный, существует в термотропных ЖК при температурах ниже температуры T_c фазового перехода ЖК – изотропный расплав. Вместе с тем было показано, что ближний порядок и характер молекулярной упаковки, существующий в изотропной фазе мезогенов выше температуры T_c , может непосредственно влиять на свойства и даже тип образующийся жидкокристаллической фазы [1 – 4]. Эффективным методом исследования изотропной фазы жидких кристаллов и, в частности, ближнего порядка в ней, является электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ или эффект Керра). За последние годы был выполнен ряд работ по исследованию эффекта Керра в изотропных расплавах низкомолекулярных веществ и гребнеобразных полимеров [1 – 3, 5, 6]. Было установлено, что в широкой

области температур существования изотропной фазы выполняется соотношение $1/K \sim (T - T^*)$, обусловленное нарастанием ближнего порядка при понижении температуры [7]. Здесь K – постоянная Керра, T – температура, T^* – температура мнимого фазового перехода 2-го рода. При исследовании электрооптических свойств изотропных расплавов гребнеобразных сополимеров было установлено, что это соотношение может выполняться и в случае, когда жидкокристаллическое состояние не образуется [8, 9]. Таким образом, эффект Керра является чувствительным методом для изучения ближнего порядка и характера его температурной зависимости в расплавах полимеров. Целью настоящей работы явилось экспериментальное изучение электрооптических свойств изотропного расплава хорошо известного полимера полистирола (ПС) в максимально широком температурном интервале. Полистирол является достаточно простым объектом исследования, поскольку это неполярный полимер. Электрооптический эффект в его расплавах определяется оптической и диэлектрической анизотропиями макромолекул, которые связаны с наличием в макромолекуле анизотропных бензольных боковых радикалов. Характер упорядоченности этих бензольных радикалов в расплаве должен влиять на измеряемый электрооптический эффект.

Полученные результаты

Молекулярная структура полистирола приведена на рисунке. В работе были исследованы две узкие фракции ПС – олигомер и полимер, производства японской фирмы Tosoh. Олигомер имел степень полимеризации, равную 4, и средневесовую молекулярную массу $M_w = 504$. При комнатной температуре он был жидким, поскольку температура его стеклования T_g равнялась -5 °С. Полимер имел молекулярную массу $M_w = 9100$, температуру стеклования 110 °С. Измерения постоянной Керра выполнялись в интервале температур от T_g до 200 °С. Выше 200 градусов начинается термоокислительная деструкция полистиролов.



Измерения эффекта Керра выполнялись по известной методике [10] с использованием модулятора эллиптической поляризации света в импульсном прямоугольном электрическом поле напряженностью E до $2,5 \times 10^3$ В/см с длительностью импульса до 100 мс при скважности импульсов более 200. Величина индуцированного электрическим полем двойного лучепреломления Δn связана с постоянной Керра K и напряженностью электрического поля E законом Керра: $\Delta n = KE^2$. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1 в виде зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата электрического напряжения. Величина постоянной Керра K для каждой температуры определялась из угла наклона зависимости Δn от U^2 . Здесь $U = Ed$, где d – ширина зазора между электродами ячейки Керра. Из рис. 1 видно, что закон Керра выполняется при всех температурах, а изменение угла наклона прямых указывает на сильную температурную зависимость постоянной Керра K у данного полимера.

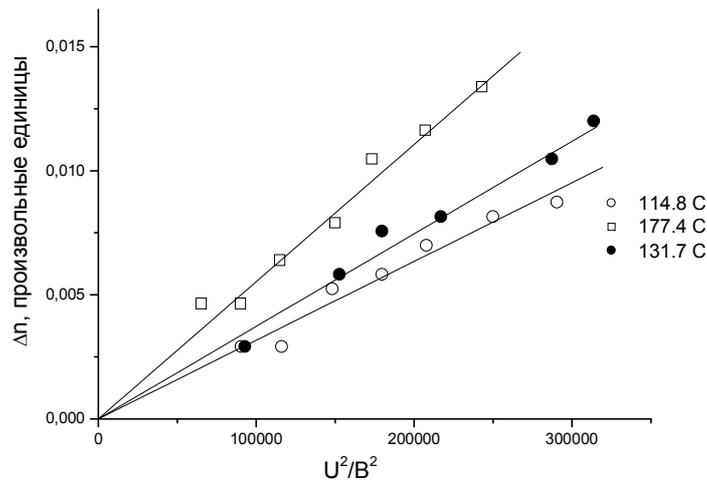


Рис. 1. Зависимости двойного лучепреломления Δn от квадрата электрического напряжения U^2 в расплаве полимера с молекулярной массой $M_w = 9100$ при разных температурах

Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, демонстрируют различный характер температурной зависимости K олигомера и полимера выше T_g : постоянная Керра олигомера неизменна на всем интервале T , тогда как значение K полимера монотонно повышается с увеличением T . Резкое уменьшение величины электрического двойного лучепреломления при соответствующих температурах стеклования связано с замораживанием молекулярной подвижности в образцах фракций полистирола.

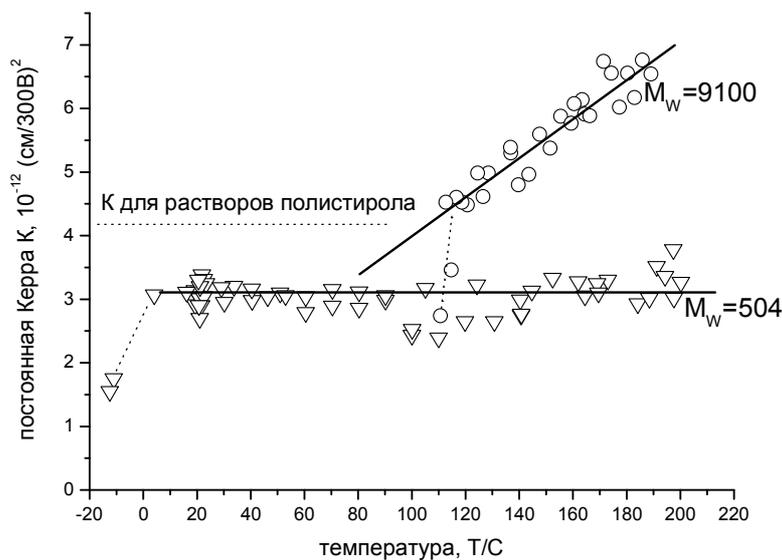


Рис. 2. Зависимости константы Керра K от температуры для образцов олигомера ($M_w = 504$) и полимера ($M_w = 9100$)

Анализ полученных данных начнем с олигомера. Его молекулярная масса равна 504, это означает, что в молекуле 5 звеньев и она представляет собой палочку, состоящую из одного сегмента гауссовой цепи. Величина постоянной Керра для олигомера несколько меньше средней величиной K , определенной в разбавленных растворах полистиролов [11], это значение отмечено на рис. 2 пунктиром. Среднее значение K в расплаве олигомера оказалось равным $(3,12 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ см}^2 / (300\text{В})^2$. В растворе по данным ряда авторов эта величина не зависит от молекулярной массы и составляет (в пересчете на массу) $(4,17 \pm 1,0) \times 10^{-12} \text{ см}^2 / (300\text{В})^2$. Ту же величину порядка 4×10^{-12} имеет постоянная K мономера – стирола в растворе. Константа невелика, поскольку у мономерного звена молекулы полистирола отсутствует дипольный момент. В результате электрооптический эффект определяется анизотропиями оптической и диэлектрической поляризуемостей молекулы. В расплаве олигомера постоянная Керра K не зависит от температуры.

Напротив, в высокомолекулярном образце обнаружена сильная температурная зависимость K . Постоянная Керра растет при повышении температуры, от значения 4,5 вблизи T_g до $6,7 \times 10^{-12} \text{ см}^2 / (300\text{В})^2$ при самой высокой температуре (рис. 2). Такая температурная зависимость $K(T)$ необычна и, по-видимому, ранее не наблюдалась. Какова ее природа? Логично искать причины появления зависимости $K(T)$ при переходе от олигомера к полимерному образцу в изменении конформации макромолекулы при увеличении ее молекулярной массы. Если молекула низкомолекулярного образца – это палочка, то для молекулы высокомолекулярной фракции ПС характерна конформация гауссова клубка. В полистироле 1 сегмент состоит из 5 звеньев, и его масса примерно 500, откуда следует, что в макромолекуле ПС с $M_w = 9100$ содержится 18 сегментов, что достаточно для формирования гауссова клубка.

По-видимому, именно то, что расплав полимера состоит из макромолекул, находящихся в конформации клубков, и приводит к необычному изменению K с температурой. Представляется очевидным, что увеличение K может быть обусловлено взаимным упорядочением оптически и диэлектрически анизотропных бензольных циклов, входящих в состав мономерного звена ПС. Такой эффект становится возможным, когда клубки начинают сжиматься при увеличении T , заставляя жестко связанные с ними фенильные циклы взаимно упорядочиваться.

Хорошо известно, что зависимость размеров полимерного клубка в растворах характеризуется коэффициентом набухания α . Он по определению равен отношению среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулярной цепи $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ к

этому же расстоянию в θ -условиях – $\langle h_\theta^2 \rangle^{1/2}$, а именно $\alpha = \frac{\langle h^2 \rangle^{1/2}}{\langle h_\theta^2 \rangle^{1/2}}$. Значение α оп-

ределяется природой растворителя и температурой. В одном и том же растворителе в зависимости от температуры и соответственно термодинамического качества растворителя макромолекула может иметь конформации всех трех типов: набухшего клубка $\alpha > 1$, идеального клубка $\alpha = 1$ и сжатого клубка (глобулы) $\alpha < 1$. Например, в системе полистирол – циклогексан, для которой θ -температура равна 35 °С [12], переход клубок-глобула происходит при понижении T в интервале всего в несколько градусов, что обусловлено выходом системы из θ -условий. Здесь необходимо сделать ряд важных замечаний. Экспериментально показано, что объемные эффекты, связанные с изотропным набуханием макромолекулы при повышении T , не влияют на ее оптическую анизотропию [13, 14], и поэтому не могут влиять и на величину электрооптического эффекта в растворе полистирола при вариациях температуры. С другой стороны, коэффи-

коэффициент набухания является функцией молекулярной массы полимера $\alpha \sim M_w^{0.1}$, и поэтому заметное изменение размеров макромолекулы при изменении термодинамического качества растворителя может реализовываться только в достаточно высокомолекулярных образцах, молекулы которых находятся в конформации гауссова клубка [14].

В расплаве полимера всегда реализуются θ -условия и клубок является идеальным, согласно утверждению Флори. Действительно, в расплаве любое звено полимерной цепи находится в окружении ему подобными. Поэтому можно утверждать, что в расплаве полимера объемные взаимодействия с окружающей средой отсутствуют. В застеклованном состоянии эта конформация фиксируется и размеры клубка соответствуют «идеальному» состоянию. Например, при исследовании ПС с молекулярной массой $M_w = 1,1 \cdot 10^6$, размеры клубка в растворе в θ -условиях $\langle h^2 \rangle^{1/2} = 29,7$ нм и в блоке (метод рассеяния нейтронов) $\langle h^2 \rangle^{1/2} = 29,3$ нм оказались практически одинаковыми. Что же может заставить макромолекулу свертываться при повышении температуры? Очевидно, это изменение гибкости полимерной цепи и ее основной характеристики – длины сегмента Куна A . Гибкость обусловлена тем, что мономерные звенья при тепловом или любом ином движении вращаются вокруг простых (одиночных) связей основной цепи. Любое изменение конформации макромолекул сопряжено с серией таких элементарных поворотов. Свобода вращения ограничена наличием внутримолекулярных взаимодействий, как в основной цепи, так и между боковыми группами макромолекул. Интенсивность взаимодействий и соответствующая степень торможения вращения характеризуются функцией, имеющей смысл потенциальной энергии U . С другой стороны, энергия теплового движения kT способствует подвижности звеньев, элементов макромолекулы. Поэтому можно записать, что длина сегмента $A = A_0 \exp(U/kT)$. Поскольку $\langle h^2 \rangle = LA$, где L – контурная длина цепи, то получаем, что $\langle h^2 \rangle = LA_0 \exp(U/kT)$. Следовательно, при возрастании температуры макромолекула, находящаяся в расплаве в θ -условиях, будет стремиться к уменьшению размера и усилению взаимной корреляции в ориентации бензольных колец. Это и является причиной возрастания постоянной Керра у высокомолекулярной фракции ПС. Конформация молекул низкомолекулярной фракции – палочка, которая состоит из 5 мономерных звеньев (один сегмент Куна). Легко видеть, что даже при полной свободе вращения в цепи, которая могла бы реализоваться при наиболее высоких температурах, в молекуле содержалось бы не более 5 «сегментов» – мономерных звеньев, этого количества было бы недостаточно для формирования клубковой конформации макромолекулы. Очевидно, этим и определяется неизменность постоянной Керра K для изотропно-жидкого расплава олигомера во всем исследованном температурном интервале.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 09-03-00872-а.

Список литературы

1. Coles H. J. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.). 1978. Vol. 49. P. 67.
2. Yamamoto R., Ishihara S. I., Hayakawa S., Morito K. // Phys. Lett. A. 1978. Vol. 69. P. 414.
3. Рюмцев Е. И., Полушин С. Г., Тарасенко К. Н., Ковшик А. П. // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 5. С. 940 – 943.

- ~~~~~
4. *Полушин С. Г., Рогожин В. Б., Белобородов И. В., Рюмцев Е. И.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 2 (20). С. 83 – 91.
 5. *Rjuntsev E. I., Polushin S. G., Tarasenko K. N., Barmatov E. B., Shibaev V. P.* // Liquid Crystals. 1996. Vol. 21. № 6. P. 777 – 782.
 6. *Полушин С. Г., Мельников А. Б., Полушина Г. Е. и др.* // Высокомол. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 817.
 7. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М. : Мир, 1977. 400 с.
 8. *Fuhrmann Th., Hosse M., Lieker I. et al.* // Liq. Cryst. 1999. Vol. 26. № 5. P. 779 – 786.
 9. *Полушин С. Г., Филиппов С. К., Барматов Е. Б. и др.* // Докл. АН. 2005. Т. 405. № 5. С. 634 – 637.
 10. *Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С.* // Высокомол. соед. 1983. Т. 25. Вып. 6. С. 1327 – 1330.
 11. *Цветков В. Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л. : Наука, 1986. 380 с.
 12. *Семчиков Ю. Д.* Высокомолекулярные соединения. 3-е изд. М., 2006.
 13. *Цветков В. Н., Бычкова В. Е., Саввон С. М., Некрасов И. Н.* // Высокомол. соед. 1959. Т. 1. С. 1407.
 14. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворах. М. : Наука, 1964. 655 с.

Поступила в редакцию 8.11.2010 г.