

## ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 532.782:538.91

### НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИСТИРОЛА В РАСПЛАВЕ

© 2022 г. С. Г. Полушин<sup>1,\*</sup>, В. Б. Рогожин<sup>1</sup>, Г. Е. Полушина<sup>1</sup>, А. В. Комолкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: s.polushin@spbu.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 09.06.2021 г.

Принята к публикации 09.06.2021 г.

Исследованы расплавы четырех фракций полистирола методом электрического двойного лучепреломления. Установлено, что электрооптические свойства расплава сильно зависят от длины полимерной цепи. У фракций с наибольшей молекулярной массой наблюдалось увеличение постоянной Керра  $K$  при температурах выше 120°C. Аномальный характер температурной зависимости вида  $K \propto T$  объясняется тем, что при высокой температуре начинает быстро расти гибкость полимерной цепи. Этот процесс называют переходом жидкость–жидкость. В результате возрастает ближний ориентационный порядок, связанный с изменением взаимной ориентации фенильных колец.

DOI: 10.56304/S1992722322010137

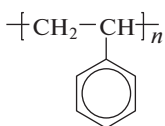
#### ВВЕДЕНИЕ

В жидкостях могут происходить структурные переходы изотропная фаза–изотропная фаза, однако до настоящего времени они остаются слабо изученным явлением. Тенденцией последних лет было наблюдение данных переходов при экстремально высоких давлениях и температурах в расплавах простых веществ, таких как сера [1], а также в расплавах бинарных соединений [2–5]. Было показано, что изменение ближнего порядка в расплавах может происходить под влиянием внешних условий не только постепенно, но и резко. При этом изменение структуры может сопровождаться изменением ряда физических свойств аналогично фазовым переходам первого рода в кристаллических веществах, а число изотропно-жидких состояний у одного вещества может достигать трех [2]. Вместе с тем даже при нормальном давлении в изотропно-жидкой фазе таких сложных веществ, как полимеры, могут происходить сильные изменения структуры и ближнего порядка при изменении температуры. Для их наблюдения с успехом используется метод электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ, или эффект Керра) [6]. С его помощью был обнаружен переход между двумя изотропно-жидкими состояниями в расплаве полиметакрилата с хиральными боковыми мезогенными группами, подтвержденный методами калориметрии и широкоуголового рентгеновского рассеяния [7]. Фазовый переход первого рода, связанный с микрофазовой сегрегацией мезогенных и кислотных боковых групп, наблюдался в изотропном расплаве статистических гребнеобразных сополимеров [8, 9]. Нако-

нец, у многих гибкоцепных полимеров с помощью различных экспериментальных методов исследовалось явление, названное переходом жидкость–жидкость (**LL-переход**) [10–14]. Оно проявлялось как в равновесных, так и в динамических свойствах. Переход был объяснен тем, что при нагреве и достижении температуры LL-перехода уменьшается кооперативность движения мономерных звеньев цепи, сегментальное движение пропадает, а основной кинетической единицей становится мономерное звено макромолекулы. Этот переход исследовался также в полистироле [10, 12, 14]. Результаты настоящей работы показывают, что такого рода переход в полистироле приводит к появлению аномальной температурной зависимости ЭДЛ в расплаве полистирола при высокой температуре, связанной с увеличением ближнего ориентационного порядка в системе фенильных циклов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

Были исследованы электрооптические свойства расплавов четырех фракций полистирола, в том числе олигомера P-5 с массой  $M_w = 504$  и трех полимеров P-25, P-45 и P-88 с массами  $2.63 \times 10^3$ ,  $4.65 \times 10^3$  и  $9.1 \times 10^3$  соответственно. Обозначение вида P- $n$  указывает на число мономерных звеньев в цепи (рис. 1), где  $n = 5, 25, 45$  или 88. Полимеры произведены фирмой Tosoh Corp. (Япан) методом анионной полимеризации и обладают узким распределением молекулярных масс, коэффициент полидисперсности  $M_w/M_N$  находится в интервале от 1.02 до 1.14.

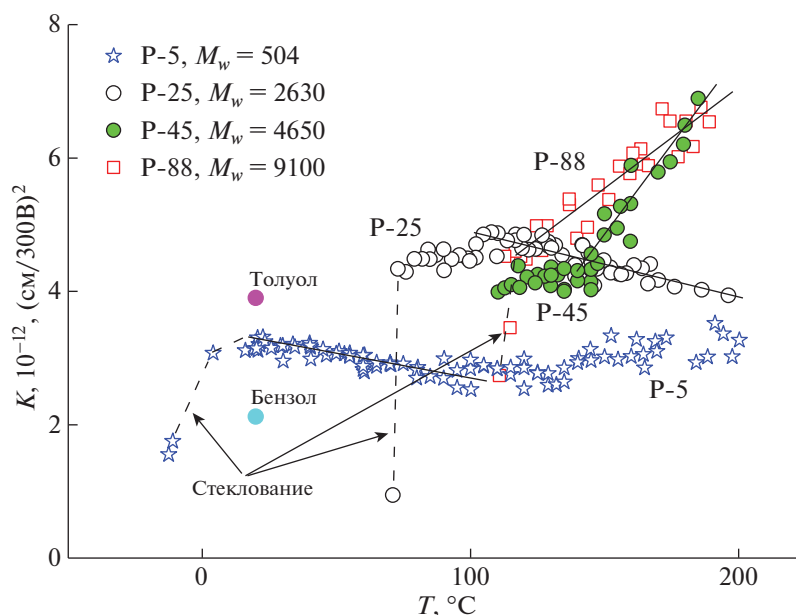


**Рис. 1.** Структура мономерного звена полистирола. Фенильные кольца атактического полистирола распределены статистически по обе стороны цепи.

Использовалась экспериментальная методика, применявшаяся ранее при работе с расплавами полимеров [6–9, 15]. Электрическое двойное лучепреломление  $\Delta n$  измерялось в импульсном электрическом поле с напряженностью  $E$  до  $2.5 \times 10^3$  В/см при длительности импульсов до 100 мс. Длительность прямоугольных импульсов выбиралась такой, чтобы она была достаточна для установления равновесного электрооптического эффекта. Постоянную Керра  $K$  рассчитывали из соотношения  $K = \Delta n / E^2$ . Закон Керра выполнялся во всех случаях, относительная погрешность измерений не превышала 10%. Для измерений применялись поворотный эллиптический компенсатор, модулятор эллиптической поляризации света [15] и электрооптическая ячейка с длиной оптического пути 10 мм и объемом 10 мм<sup>3</sup>. Измерения выполнены в интервале от температуры стеклования  $T_g$  до 200°C. Систематическое исследование электрооптических свойств расплавов ряда фракций полистирола в зависимости от длины макромолекулы было выполнено впервые.

Результаты измерений представлены на рис. 2. Отметим, во-первых, существенную зависимость средней величины  $K$  от числа мономерных звеньев в полимере и, во-вторых, существование двух принципиально разных видов температурной зависимости  $K$ , что ранее было выявлено у одной из фракций [16]. Там же на графике приведены постоянные Керра бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  и толуола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  при температуре 20°C. Строение этих молекул сходно со строением мономерных звеньев полистирола.

Полимерный расплав является конденсированной фазой. Полимерные цепи в плотно упакованной молекулярной системе взаимно переплетены. Вместе с тем они обладают индивидуальными характеристиками, такими как размер клубка и жесткость цепи, которые могут оказывать влияние на физические свойства среды в целом. На это обстоятельство прямо указывает обнаруженная в работе сильная зависимость электрооптических свойств от числа мономерных звеньев в макромолекуле. У полистирола, как и у других гибкоцепных полимеров, при изменении количества звеньев в цепи от нескольких единиц до десятков  $n$  происходит формирование полимерного клубка. Способность макромолекулы образовывать клубок зависит от жесткости цепи, мерой которой является сегмент Куна – кинетически независимый участок цепи, состоящий из нескольких мономерных звеньев. Чем больше мономерных звеньев входит в состав одного сегмента, тем цепь жестче и поэтому такая цепь менее свернута. Для



**Рис. 2.** Температурные зависимости постоянной Керра  $K(T)$  в расплаве олигомера P-5 и полимеров P-25, P-45, P-88. Сплошные линии на графиках демонстрируют преобладающую температурную зависимость вида  $K \propto (1/T)$  у образцов P-5 и P-25 и вида  $K \propto T$  у образцов P-45 и P-88. Пунктирными линиями отмечено падение величины электрооптической постоянной в области стеклования. Отмечены значения  $K$  для бензола и толуола при 20°C.

полистирола величина сегмента Куна соответствует восьми мономерным звеньям [17]. Поэтому состоящая из пяти звеньев молекула олигомера Р-5 меньше сегмента Куна и имеет форму палочки, а молекула полимера Р-25 является слабоизогнутой палочкой. Формирование клубка происходит у полимеров Р-45 и Р-88. Как следует из полученных данных, изменение конформации цепи сопровождается изменением величины  $K$ . У полимера Р-25 постоянная Керра больше, чем у олигомера Р-5, в 1.5 раза, а у Р-45 и Р-88 — уже более чем в 2 раза.

Постоянная Керра в теории Ланжевена–Борна выражается через молекулярные параметры вещества следующим образом:

$$K = A \frac{\Delta b}{kT} \left[ 2\Delta\alpha + \frac{\mu^2}{kT} (3\cos^2\beta - 1) \right].$$

Здесь  $\Delta b$  и  $\Delta\alpha$  — анизотропии оптической и электрической поляризуемостей,  $\mu$  — дипольный момент,  $\beta$  — угол между дипольным моментом и продольной осью молекулы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $A$  — численный коэффициент. Мономерное звено полистирола состоит из неполярного фенильного цикла с большой электрической и оптической анизотропиями, а также групп  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}-$  с дипольным моментом  $\mu < 0.2D$ . Поэтому при 20°C постоянная  $K$  олигомера, равная  $3.3 \times 10^{-12} (\text{см}/300\text{В})^2$ , оказывается между значениями  $K = 2.1 \times 10^{-12} (\text{см}/300\text{В})^2$  бензола с нулевым дипольным моментом и  $K = 3.9 \times 10^{-12} (\text{см}/300\text{В})^2$  толуола с  $\mu = 0.37D$ , рис. 2. Таким образом, электрооптический эффект полистирола определяется наличием как анизотропных циклов, так и слабополярных групп.

Фенильные циклы обладают способностью взаимного упорядочения благодаря ароматическому  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействию между ними [18]. Существуют несколько основных конфигураций, в которых могут находиться кольца в условиях плотной упаковки [18, 19]. Расположение колец в Т-конфигурации (рис. 3а), которая энергетически наиболее выгодна, ведет к минимизации локальной оптической и электрической анизотропии. Поэтому в случае Т-конфигурации постоянная Керра будет минимальна. В двух других вариантах, изображенных на рис. 3б и 3в, создается большая локальная анизотропия, что существенно увеличивает постоянную  $K$  расплава.

Для того чтобы определить, каким конфигурациям в большей мере соответствуют полученные экспериментальные данные, было выполнено моделирование жидкого бензола как аналога фенильных циклов полистирола. Использовался метод молекулярной динамики в программе АКМД [20]. При этом ограничивались температурой 20°C, при которой экспериментальные значения  $K$  для бензола и полистирола могут быть

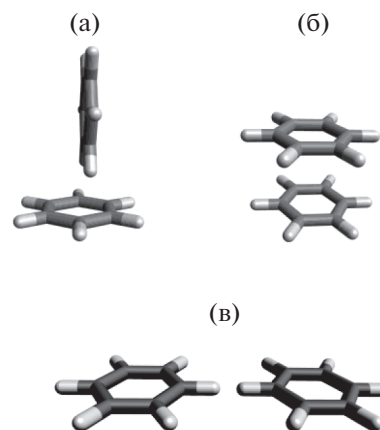
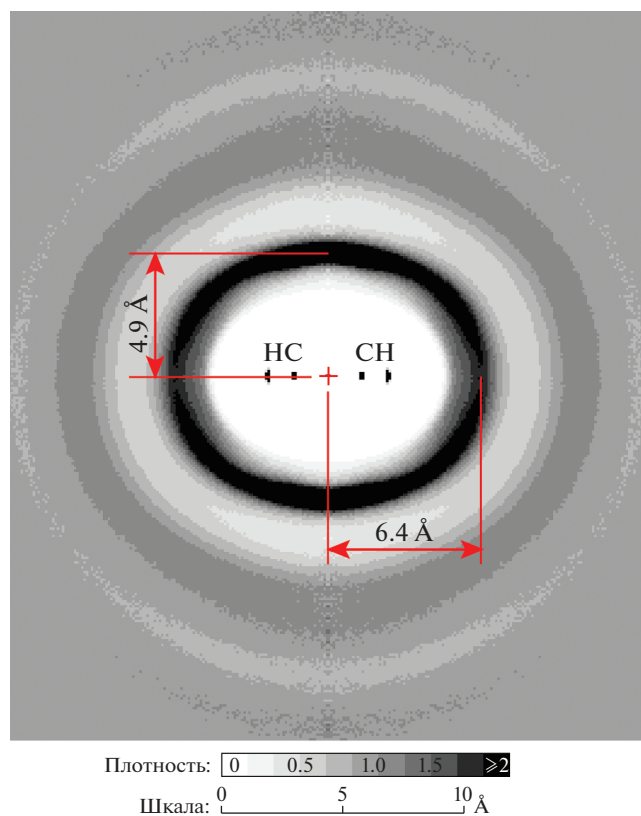


Рис. 3. Возможные конфигурации взаимного расположения молекул в жидком бензоле: а — Т-конфигурация; б — “сэндвич”-конфигурация; в — планарная конфигурация.

сопоставлены. Из графика на рис. 2 видно, что добавление к молекуле бензола дипольного момента, соответствующего мономерному звену полистирола, должно приводить к хорошему соответствию величин  $K$  двух веществ. Следовательно, их близость дает основание полагать, что в этих условиях результат моделирования бензола можно переносить на ближний порядок для колец в одном из исследованных образцов — в олигомере Р-5.

При моделировании использовалась полноатомная модель молекулы с параметрами атомного взаимодействия OPLS-AA [20]. Моделирование выполнялось в ансамбле NpT с использованием термостата-баростата Нозе с периодическими граничными условиями и использованием метода Эвальда для вычисления электростатических взаимодействий. Для поддержания длины химических связей неизменной использовался алгоритм SHAKE, при этом шаг моделирования составлял 2 фс. В системе было 2700 молекул. Время уравнивания систем составляло 4 нс, а время анализа траектории — 1 нс, что было достаточно для получения равновесных распределений молекул друг относительно друга. В результате расчетов было получено распределение центров масс молекул бензола как функция цилиндрического распределения [22] вокруг центральной молекулы, рис. 4.

Оказалось, что расстояние до максимума плотности распределения центров масс окружающих молекул над плоскостью центральной молекулы составляет 4.9 Å, что близко к расстоянию 5.1 Å между центрами масс молекул в Т-конфигурации. Плотность вероятности планарной конфигурации молекул получилась заметно меньше. В “сэндвич”-конфигурации, для которой рассто-



**Рис. 4.** Функция цилиндрического распределения центров масс молекул бензола. Ось цилиндрической системы координат направлена вверх и совпадает с осью симметрии молекулы  $C_6$ . Центр масс (начало координат) отмечено крестом. В центре распределения показано положение атомов углерода и водорода центральной молекулы. На шкале плотности вероятности и масштаба изображения серый цвет соответствует средней плотности молекул бензола, белый показывает исключенный объем молекулы.

яние между центрами масс должно составлять  $4.0 \text{ \AA}$ , находится еще меньшая доля молекул. Следовательно, большинство бензольных колец находится в Т-конфигурации, которая частично размывается тепловым движением молекул. Расчет, выполненный методом Монте-Карло [23], и эксперимент по рентгеновскому рассеянию [24] также показали присутствие всех конфигураций в жидком бензоле, однако среди них преобладала Т-конфигурация. В чистом виде конфигурация Т-типа реализуется в кристаллическом бензоле [25, 26], в условиях максимального координационного и ориентационного порядков.

Основываясь на полученных данных, связь между длиной цепи и поведением ЭДЛ расплава можно представить следующим образом. Постоянная Керра  $K$  для олигомера Р-5 имеет наименьшее среднее значение среди измеренных образцов и при комнатной температуре близка к постоянной  $K$  бензола. В этих условиях величины

ориентационного порядка для фенильных циклов в олигомере Р-5 и для молекул бензола сопоставимы, а доля фенильных колец, находящихся в Т-конфигурации у обоих веществ, достаточна для того, чтобы сохранить величины  $\Delta b$  и  $\Delta \alpha$  на низком уровне. Формирование клубка у полимера Р-25 ведет к тому, что полимерная цепь начинает ограничивать свободу ориентации колец из-за стерических взаимодействий. В результате распределение колец по возможным конфигурациям изменяется, и доля колец, находящихся в Т-конфигурации, уменьшается за счет тех колец, которые приобрели “сэндвич” и планарную конфигурации. Поэтому локальная анизотропия у полимера Р-25 возрастает, и средняя величина  $K$  становится в 1.5 раза больше, чем у олигомера. При этом у образцов Р-5 и Р-25 температурная зависимость сохраняет классический вид  $K \propto (1/T)$ . А вот у образцов Р-45 и Р-88, у которых сформировалась конформация клубка, при  $T > 120^\circ\text{C}$  наблюдается смена температурной зависимости на противоположную, а именно, на зависимость  $K \propto T$ . Это может быть результатом “плавления” полимерной цепи при переходе изотропная фаза—изотропная фаза [13]. В результате с повышением температуры возрастает свобода поворотов мономерных звеньев вокруг соединяющих их простых (одиночных) связей основной цепи. Микроброуновское тепловое движение мономерных звеньев усиливается и усредняет вероятности различных конфигураций для фенильных циклов. Вследствие этого вклад преобладающей Т-конфигурации непрерывно уменьшается с ростом температуры, тогда как вклад “сэндвич” и планарной конфигураций растет. Это приводит к росту локальной оптической и электрической анизотропий и, соответственно, возникновению аномальной (инверсной) температурной зависимости постоянной Керра  $K$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдавшееся в работе наноструктурирование полистирола, которое проявлялось в резком нарастании локальной анизотропии при высокой температуре, обусловлено сочетанием нескольких факторов. Наиболее важные из них: ароматическое  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействие между фенильными кольцами, сильное влияние полимерной цепи на ориентацию колец и происходящий при повышенных температурах переход изотропная фаза—изотропная фаза, в результате которого нарастает микроброуновское движение звеньев полимерной цепи.

Авторы выражают благодарность профессору Н.В. Цветкову за ценные рекомендации, данные им при обсуждении данной работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Henry Laura, Mezouar Mohamed, Garbarino Gaston et al.* // Nature. 2020. V. 584. P. 382.  
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2593-1>
2. *Brazhkin V.V., Katayama Y., Kondrin M.V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 145701.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.145701>
3. *Бражкин В.В., Ляпин А.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 78. С. 1030.
4. *Попова С.В., Бражкин В.В., Дюжева Т.И.* // Успехи физ. наук. 2008. Т. 178. С. 1104.  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200810j.1104>
5. *McMillan P.F.* // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 1506.  
<https://doi.org/10.1039/B401308P>
6. *Rjuntsev E.I., Polushin S.G., Tarasenko K.N. et al.* // Liq. Cryst. 1996. V. 21. P. 777.  
<https://doi.org/10.1080/02678299608032893>
7. *Polushin S., Rogozin V., Beloborodov I. et al.* // Macromol. Rapid Commun. 2008. V. 29. P. 224.  
<https://doi.org/10.1002/marc.200700638>
8. *Полушин С.Г., Филиппов С.К., Барматов Е.Б. и др.* // Докл. РАН. 2005. Т. 405. № 5. С. 634.
9. *Рогожин В.Б., Лезов А.В., Полушин С.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. С. 2005.
10. *Glandt C.A., Toh H.K., Gillham J.K. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. P. 1277.  
<https://doi.org/10.1002/app.1976.070200511>
11. *Stadnicki S.J., Gillham J.K., Boyer R.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. P. 1245.  
<https://doi.org/10.1002/app.1976.070200510>
12. *Boyer R.F.* // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 376.
13. *Лобанов А.М., Френкель С.Я.* // Высокомолекул. соед. А. 1980. Т. 22. С. 1045.
14. *Shang Shuying, Zhu Zhenguang, Lu Zaijun et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 416107.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/41/416107>
15. *Tsvetkov V.N., Rjuntsev E.I.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 133. P. 125.
16. *Полушин С.Г., Рогожин В.Б., Захряпа А.В. и др.* // Докл. РАН. 2011. Т. 438. № 1. С. 59.
17. *Krigbaum W.R., Flory P.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 1775.  
<https://doi.org/10.1021/ja01104a001>
18. *Wheeler S.E., Bloom J.W.G.* // J. Phys. Chem. A. V. 2014. V. 118. P. 6133.  
<https://doi.org/10.1021/jp504415p>
19. *Neverov V.A., Komolkin A.V.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. P. 094102.  
<https://doi.org/10.1063/1.3688230>
20. *Komolkin A.V., Laaksonen A., Maliniak A.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 4103.  
<https://doi.org/10.1063/1.467460>
21. *Jorgensen W.L., Severance D.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 4768.  
<https://doi.org/10.1021/ja00168a022>
22. *Komolkin A.V., Maliniak A.* // Mol. Physics. 1995. V. 84. P. 1227.  
<https://doi.org/10.1063/1.471703>
23. *Baker C.M., Grant G.H.* // J. Chem. Theory Comput. 2006. V. 2. P. 947.  
<https://doi.org/10.1021/ct060024h>
24. *Katayama M., Ashiki S., Amakasu T. et al.* // Phys. Chem. Liq. 2010. V. 48. P. 797.  
<https://doi.org/10.1080/00319104.2010.483529>
25. *Bacon G.E., Curry N.A., Wilson S.A.* // Proc. R. Soc. Lond. A. 1964. V. 279. P. 98.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0092>
26. *Cox E.G., Cruickshank D.W.J., Smith J.A.S.* // Proc. R. Soc. Lond. A. 1958. V. 247. P. 1.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1958.0167>