

УДК 678.01:53

**ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК НА ВНУТРИ-
И НАДМОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЯХ В МЕЗОМОРФНЫХ
ЖИДКОСТИХ И ПОЛИМЕРАХ ***

B. N. Цветков

Успехи, достигнутые в последние годы в изучении структуры кристаллических полимеров, в настоящее время широко известны [1, 2]. Благоприятным фактором в этих исследованиях является возможность использования цепных молекул регулярного строения и получения на их основе полимерных веществ в виде монокристаллов, с хорошо выраженным трехмерным порядком, подобным порядку обычных низкомолекулярных кристаллических тел [3].

Детали строения аморфных полимеров менее изучены, поскольку отсутствие в них трехмерного координационного порядка делает малоэффективным применение прямых методов исследования молекулярной упаковки, таких, как, например, рентгеноструктурный анализ.

В то же время, принимая во внимание цепное строение молекул полимеров, можно ожидать, что и в аморфном состоянии в них существует взаимная упорядоченность в расположении соседних молекул [4], подобно тому, как это имеет место в аморфных неполимерных жидкостях с цепными линейными молекулами [5]. Однако в отличие от кристаллических тел, характеризуемых дальним порядком, распространяющимся на макроскопические объемы вещества, в аморфных жидкостях и неориентированных полимерах этот порядок является ближним, т. е. локальным, охватывающим области непосредственного окружения рассматриваемой молекулы или ее участка. Кроме того, ввиду специфики строения цепных молекул естественно считать, что этот локальный порядок в основном является ориентационным и одномерным с осью симметрии, параллельной продольной оси молекулы (или ее участка). При сильной односторонней вытяжке аморфного полимера локальная упорядоченность сменяется дальним односным ориентационным порядком, при котором структура полимера весьма сходна со структурой однородно ориентированной нематической мезофазы (жидкого кристалла) [6]. Сходство структур непосредственно подтверждается рентгеноструктурным анализом, в обоих случаях дающим аморфную «фазердиаграмму».

Поэтому при изучении структуры аморфных полимеров полезную роль модельного объекта могут играть вещества, способные к образованию нематической жидкокристаллической фазы.

При изучении процессов образования и роста макромолекул неоднократно обсуждался вопрос о возможности возникновения и роли «лабиль-

* Доложено на Симпозиуме «Структурные проблемы в современной химии и физике полимеров».

ных заготовок» — упорядоченных надмолекулярных структур в жидким мономере в области температур, близких к температуре его кристаллизации [7—9]. Прямые доказательства существования таких структур, возникающих при определенных условиях в аморфных жидкостях, дает изучение ряда физических свойств в аморфной фазе веществ, способных к образованию жидких кристаллов.

Наличие ориентационного надмолекулярного порядка при значительной подвижности молекул обеспечивает необходимые условия, благодаря которым мезоморфная и соответствующая ей аморфно-жидкая фазы могут быть использованы в качестве организующих сред при полимеризации [10].

В связи с изложенным выше часть настоящего сообщения посвящена некоторым свойствам мезоморфных структур в свете последних данных, полученных по этому вопросу.

При изучении надмолекулярных структур в полимерах следует иметь в виду, что характер структуры в той или иной степени определяется строением самих макромолекул. Так, хорошо известно, что условием кристаллизации полимера является стереорегулярность его молекул. Другой пример представляют полипептиды, где регулярность строения молекулы сочетается с большой ее жесткостью и палочкообразностью формы. При этом высокоориентированные надмолекулярные структуры возникают уже в растворах при достаточной их концентрации, приводя к образованию лиотропных жидких кристаллов (полипептиды, вирусы, диоксирибонуклеиновая кислота). Поэтому изучение надмолекулярного порядка в полимерах должно сочетаться с исследованием упорядоченности строения на внутримолекулярном уровне.

В связи с этим здесь приводятся также результаты исследования конформационных и структурных свойств некоторых цепных макромолекул в разбавленных растворах, показывающие возможность образования внутримолекулярной структуры с высокой степенью ориентационного порядка.

Ориентационный порядок в нематической фазе. Степень ориентационного порядка в нематическом жидким кристалле определяется величиной [11]:

$$S = \frac{1}{2}(3 \overline{\cos^2 \theta} - 1), \quad (1)$$

где θ — угол отклонения продольной оси молекулы от направления преимущественной ориентации (ось жидкого кристалла) при ее тепловых вращательных колебаниях около этого направления. $\overline{\cos^2 \theta}$ является величиной, полученной усреднением по всем ориентациям молекул.

Наличие ориентационного дальнего порядка в нематическом жидком кристалле приводит к появлению макроскопической анизотропии вещества относительно ряда физических свойств: оптических, магнитных, электрических, гидродинамических.

На рис. 1—3 представлена температурная зависимость двух главных показателей преломления [12], коэффициентов диамагнитной восприимчивости [13] и диэлектрической проницаемости [14] *n*-азоксианизола. С повышением температуры анизотропия уменьшается и при температуре перехода в изотропную фазу скачкообразно падает до нуля. Наблюдаемая анизотропия количественно связана со степенью упорядоченности S соотношениями [11]:

$$\chi_{\parallel} = \bar{\chi} + \frac{2}{3} \Delta \chi S \quad \chi_{\perp} = \bar{\chi} - \frac{1}{3} \Delta \chi S \quad (2)$$

$$\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = \Delta \chi = N_A (m_1 - m_2) S \quad (3)$$

$$R_{\parallel} - R_{\perp} = \Delta R = \frac{4}{3} \pi N_A (b_1 - b_2) S \quad (4)$$

где χ_{\parallel} , χ_{\perp} , R_{\parallel} и R_{\perp} — мольные магнитные восприимчивости и рефракции вещества в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси жидкого кристалла; m_1 , m_2 , b_1 и b_2 — главные магнитные и оптические поляризуемости молекул. При этом средние значения мольных поляризуемостей

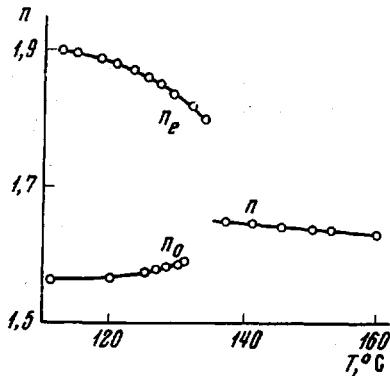


Рис. 1. Зависимость показателей преломления *n*-азоксианизола от температуры

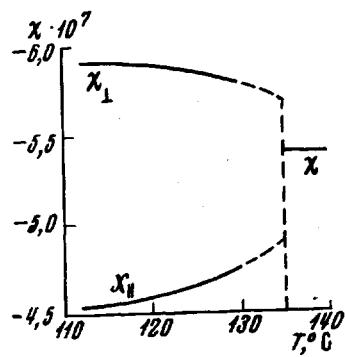


Рис. 2. Зависимость коэффициентов диамагнитной восприимчивости *n*-азоксианизола от температуры

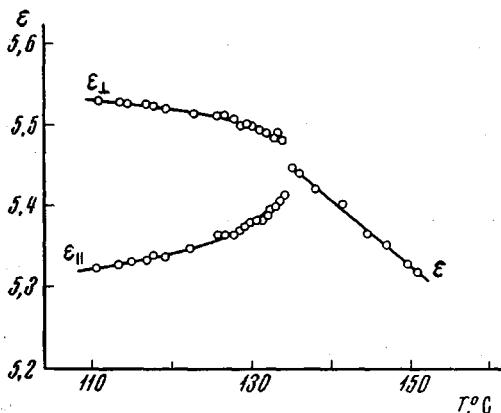


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диэлектрической проницаемости *n*-азоксианизола от температуры

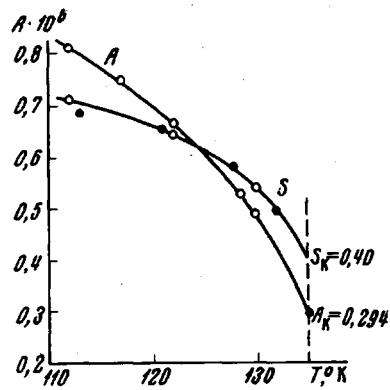


Рис. 4. Зависимость степени упорядоченности *S* и модуля ориентационной упругости *A* от температуры для *n*-азоксианизола

и рефракций в анизотропно-жидкой фазе практически не зависят от температуры и равны значениям этих величин в аморфной фазе χ_0 и R_0 :

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) = N_A(m_1 + 2m_2)/3 = \chi_0 \quad (5)$$

$$\bar{R} = \frac{1}{3}(R_{\parallel} + 2R_{\perp}) = \frac{4}{3}\pi N_A(b_1 + 2b_2)/3 = R_0 \quad (6)$$

Значения *S*, вычисленные по экспериментальным данным рис. 1 и 2 и анизотропии твердого кристалла, представлены на рис. 4 в зависимости от температуры. При температуре превращения в аморфную фазу *S* скачкообразно падает до нуля в соответствии с тем, что рассматриваемый переход является фазовым переходом первого ряда.

Рассматривая тепловые вращательные колебания молекулярных осей как элементарные деформации упорядоченной структуры [15], можно

формулой (7) связать [11] S с модулем ориентационной упругости A жидкого кристалла [16], характеризующим межмолекулярное взаимодействие, поддерживающее ориентационный порядок в нематической фазе.

$$S = 1 - \left(\frac{\rho N_A}{6\pi^2 M} \right)^{1/2} \frac{kT}{A}, \quad (7)$$

где ρ и M — плотность и молекулярный вес вещества соответственно.

Значения A , полученные экспериментально из исследований упругих деформаций анизотропных жидкых слоев [16], представлены на рис. 4 (точки). Сплошная кривая соответствует величинам A , вычисленным по значениям S с использованием (7).

Диэлектрические свойства мезофазы. Как уже указывалось, для нематических мезоморфных веществ характерно наличие диэлектрической анизотропии (рис. 3). Однако между их диэлектрическими свойствами, с одной стороны, и диамагнитными и оптическими — с другой, имеются существенные различия, сводящиеся к следующему.

1. Как оптическая, так и диамагнитная анизотропии у всех нематических жидкостей положительны ($\Delta R > 0$, $\Delta\chi > 0$) в соответствии с тем, что как в электрическом, так и в магнитном полях поляризуемость молекулы вдоль ее длиной оси больше, чем вдоль короткой.

Напротив, диэлектрическая анизотропия ($\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} = 4\pi\rho(\sigma_{||} - \sigma_{\perp})/M = 4\pi\rho\cdot\Delta\sigma/M$) у различных жидких кристаллов в диапазоне радиочастот может быть как положительной ($\sigma_{||} > \sigma_{\perp}$), так и отрицательной ($\sigma_{||} < \sigma_{\perp}$). Последнее имеет место, например, у *n*-азоксианизола (рис. 3).

2. В соответствии с (3) и (4) отношение $\Delta\chi/\Delta R$ для одного и того же жидкого кристалла остается постоянным во всей области температур его существования. Напротив, отношение $\Delta\chi/\Delta\sigma$ меняется с температурой, причем у разных жидких кристаллов по-разному. Иными словами, разность двух главных мольных диэлектрических восприимчивостей вещества $\Delta\sigma$ (на радиочастотах) изменяется с температурой не пропорционально S , т. е. для величины $\Delta\sigma$ соотношение (3) или (4) не выполняется.

3. Среднее значение мольных диэлектрических восприимчивостей $\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_{||} + 2\sigma_{\perp})$ в нематической фазе меньше соответствующей величины σ_0 в аморфно-жидком состоянии и уменьшается с понижением температуры. Это наглядно иллюстрируют кривые рис. 3. Таким образом, для величины σ равенство (5) не выполняется.

Указанные различия в магнитных и электрических свойствах были объяснены [14] тем, что в последних существенную роль играет дипольная поляризация мезоморфного вещества. Поэтому, если оптическая и магнитная анизотропии зависят лишь от степени упорядоченности молекулярных осей, то диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon$ в существенной своей части определяется также непосредственно силами ориентационного взаимодействия молекул, препятствующими поворотам их жестких диполей в электрическом поле. При этом заторможенность вращения диполей должна быть анизотропной: вращение диполя должно быть более свободным в том положении молекулы, когда ее ось перпендикулярна силовым линиям поля, и более заторможенным, когда она параллельна полю. В соответствии с этим можно ожидать отрицательной диэлектрической анизотропии ($\epsilon_{\perp} > \epsilon_{||}$, *n*-азоксианизол) у тех жидких кристаллов, в молекулах которых диполь наклонен под большим углом к молекулярной оси.

Правильность последнего заключения может быть проверена измерением электрического двойного лучепреломления (эффект Керра) и дипольных моментов молекул в растворах изучаемого вещества.

Для обсуждения полученных при этом экспериментальных данных

[17] используется известное выражение теории Ланжевена — Борна [18] для молекулы с осевой симметрией, имеющее вид:

$$K = \frac{4}{9} \pi N_A \cdot \frac{b_1 - b_2}{45kT} \cdot \left[a_1 - a_2 + \frac{\mu^2}{2kT} (3 \cos^2 \beta - 1) \right]. \quad (8)$$

Здесь a_1 и a_2 — коэффициенты электрической деформационной поляризумости молекулы параллельно и перпендикулярно ее оси, соответственно, μ — молекулярный дипольный момент, составляющий угол β с длинной осью (a_1) молекулы.

Мольная постоянная Керра K , если моделировать внутреннее поле по Лоренцу, равна:

$$K \equiv (\Delta n/E^2) (M/\rho) 6n / (n^2 + 2)^2 (\varepsilon + 2)^2, \quad (9)$$

где Δn — измеряемое двойное лучепреломление в электрическом поле E ; n и ε — средние значения показателя преломления и диэлектрической постоянной среды. Так как для молекул всех нематических жидкостей разность $b_1 - b_2$ (также как и $a_1 - a_2$) положительна, знак K определяется знаком выражения в квадратных скобках формулы (8). Угол β может быть вычислен согласно (8) по экспериментальным значениям K , $b_1 - b_2$, $a_1 - a_2$ и μ .

Таблица 1

Диэлектрические и электрооптические свойства некоторых веществ в мезоморфном, аморфно-жидком состояниях и в растворе

Вещество и структурная формула	$\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$	$(b_1 - b_2) \cdot 10^{23} \text{ см}^3$	$\mu, \text{ деби}$	$K \cdot 10^{10} \text{ в растворе}$	β	В аморфной фазе	
						$K \cdot 10^6$ $\Delta T = 30^\circ$	$K \Delta T = 1^\circ$ $K \Delta T = 30^\circ$
Азоксианизол	<0	1,8	2,5	0,6	57°5	1,2	-2,7
Азоксифенетол	<0	2,0	2,6	0,36	58°3	0,7	-5,0
Этиловый эфир (сложный) азоксибензойной кислоты	<0	2,4	3,1	1,5	56°5	2,7	-2,2
Анизал- <i>p</i> -аминоазобензол	>0	2,5	2,6	14,0	32°5	10,0	3,8
Алкилоксибензойные кислоты	$n = 3$ пропил	>0	0,6	0		2,1	3,7
	$n = 9$ нонил	>0	1,0	0	0,75	0,40	6,0
	$n = 16$ цетил	>0	1,5	0	0,50	0,70	9,0

Измерения, проведенные с рядом жидкокристаллических веществ в растворах [17], показали (табл. 1), что отрицательная анизотропия $\Delta \varepsilon$ наблюдается в нематической фазе тех веществ, для молекул которых β имеет значения, лежащие ближе к $\pi/2$, чем к 0. Этим была подтверждена правильность сделанного выше заключения [14].

Сравнительно недавно Майер с сотр. [19] предприняли попытку дать количественную теорию диэлектрических свойств нематической мезофазы, учитывая только различие в значениях β у разных веществ и не принимая во внимание анизотропии заторможенности вращения диполей, на которую указывалось выше [14]. Рассматривая нематическую жидкость как систему свободно ориентирующихся диполей и применяя к ней теорию Ланжевена — Борна — Дебая [18], можно легко дополнить [19] формулы (2) — (6), соответствующие деформационной части поляризуемости среды соотношениями, выражаяющими ориентационную (дипольную) часть поляризуемости

$$\Delta\mu_{\parallel} = N_A \left(\frac{\mu_1^2}{kT} \cdot \overline{\cos^2 \vartheta} + \frac{\mu_2^2}{2kT} \cdot \overline{\sin^2 \vartheta} \right) \cdot F = N_A \left[\frac{\mu^2}{3kT} (1 - S) + \frac{\mu_1^2}{kT} \cdot S \right] F \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\perp} &= N_A \left[\frac{\mu_1^2}{2kT} \cdot \overline{\sin^2 \vartheta} + \frac{\mu_2^2}{2kT} \left(1 - \frac{1}{2} \overline{\sin^2 \vartheta} \right) \right] F = \\ &= N_A \left[\frac{\mu^2}{3kT} (1 - S) + \frac{\mu_2^2}{2kT} \cdot S \right] F \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь $\Delta\mu_{\parallel}$ и $\Delta\mu_{\perp}$ — дипольная часть мольной диэлектрической восприимчивости вещества в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси жидкого кристалла; μ_1 и μ_2 — составляющие дипольного момента вдоль и поперек молекулярной оси; F — фактор внутреннего поля. Если учесть, что для деформационной части восприимчивости должны выполняться формулы (2) — (4), то в совокупности с (10), (11) они дают для полной мольной анизотропии диэлектрической восприимчивости

$$\sigma_{\parallel}\sigma_{\perp} \equiv \Delta\sigma = N_A F \left[a_1 - a_2 + \frac{\mu^2}{2kT} (3 \cos^2 \beta - 1) \right] \cdot S \quad (12)$$

где a_1 и a_2 имеют тот же смысл, что и в (8).

Из сопоставления (12) с (8) следует, что, поскольку $b_1 - b_2 > 0$, знак диэлектрической анизотропии вещества в нематическом мезоморфном состоянии должен совпадать со знаком эффекта Керра в его растворах, или в изотропной фазе. Однако этот вывод противоречит экспериментальным данным для ряда веществ (см. табл. 1), для которых $\Delta\epsilon$ отрицательна, а K положительна.

Далее, из сравнения (12) и (3) следует, что отношение $\Delta\chi/\Delta\sigma$ должно быть практически постоянным в сравнительно узком температурном интервале существования мезофазы, что, как уже указывалось, не соответствует действительности.

Наконец, из совокупности формул (2), (10), (11) следует, что среднее значение мольной восприимчивости в анизотропной фазе $\bar{\sigma} \equiv \frac{1}{3} (\sigma_{\parallel} + 2\sigma_{\perp})$ равно σ_0 — восприимчивости вещества в аморфно-жидком состоянии, что также, как мы видели из рис. 3, противоречит экспериментальным фактам.

Таким образом, теория [19], основанная на (10) и (11), противоречит основным экспериментальным данным. Причиной этому, по нашему мнению, является то, что она не учитывает основного свойства нематической мезофазы — анизотропии заторможенности вращения молекул.

Эта заторможенность проявляется в тех случаях, когда поляризация вещества связана с вращением его молекул вокруг их короткой оси, т. е. когда активную роль в поляризации играет составляющая μ_1 диполя (см. (10) и (11)). Но такое вращение возможно лишь в той мере, в которой степень ориентационного порядка S отличается от единицы. Действительно, из (7) следует, что значению $S = 1$ при конечных температурах соответствует $A = \infty$, т. е. столь большая величина модуля ориентационной

упругости, при которой ориентационные деформации невозможны, и нематическая структура полностью «заморожена». При $S \neq 1$, т. е. $\sin^2 \vartheta \neq 0$, структура несколько «разморожена», и повороты продольных молекулярных осей, ограниченные углом ϑ , соответствующим заданному S , являются свободными.

При $S = 0$, нематическая структура отсутствует и вращение молекул полностью расторможено. Таким образом, при $S = 1$ мы должны иметь $\Delta\mu_{||} = 0$, тогда как формула (10) при этих условиях дает $\Delta\mu_{||} = N_A F \frac{\mu_1^2}{kT}$.

Недостаток формулы (10) может быть устранен, если в ее первый член ввести множитель $1 - S$, учитывающий степень «расторможенности» вращения продольных молекулярных осей. В этом случае вместо (10) получим:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{||} &= N_A F \left[\frac{\mu_1^2}{kT} \cos^2 \vartheta (1 - S) + \frac{\mu_2^2}{2kT} \sin^2 \vartheta \right] = \\ &= N_A F \left[\frac{\mu^2}{3kT} (1 - S) + \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2}{kT} S (1 - S) \right]\end{aligned}\quad (10')$$

Остальные члены, входящие в формулы (10), (11), не требуют исправления. Действительно, члены, содержащие μ_2 , определяют поляризацию, вызванную вращением молекулы вокруг ее продольной оси, которое в нематической структуре не заторможено. Первый член в (11), зависящий от μ_1 , выражает поляризацию, вызванную свободным вращением продольной оси молекулы в пределах пространственного угла, допускаемого значением $S \neq 1$.

Совокупность формул (2), (10') и (11) приводит к следующим выражениям, определяющим диэлектрические свойства нематической мезофазы:

$$\sigma_{||} = N_A F \left[\bar{a} + \frac{2}{3} \cdot \Delta a \cdot S + \frac{\mu^2}{3kT} (1 - S) (1 + 2S \cos^2 \beta) \right] \quad (13)$$

$$\sigma_{\perp} = N_A F \left\{ \bar{a} - \frac{1}{3} \cdot \Delta a \cdot S + \frac{\mu^2}{3kT} \left[(1 - S) + \frac{3}{2} \cdot S \sin^2 \beta \right] \right\} \quad (14)$$

$$\begin{aligned}\Delta\sigma &= N_A F \left\{ \left[\Delta a + \frac{\mu^2}{2kT} (3 \cos^2 \beta - 1) \right] - \frac{\mu^2 \cos^2 \beta}{3kT} (1 + S) \right\} S = \\ &= N_A F \left\{ \Delta a + \frac{\mu^2}{kT} \left[\frac{7}{6} \left(1 - \frac{4}{7} S \right) \cos^2 \beta - \frac{1}{2} \right] \right\} \cdot S\end{aligned}\quad (15)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} (\sigma_{||} + 2\sigma_{\perp}) = N_A F \left[\bar{a} + \frac{\mu^2}{3kT} - \frac{\mu^2}{9kT} \cos^2 \beta \cdot S (1 + 2S) \right] \quad (16)$$

$$\sigma_0 = N_A F \left[\bar{a} + \frac{\mu^2}{3kT} \right], \quad (17)$$

где $\bar{a} = \frac{1}{3} (a_1 + 2a_2)$, $\Delta a = a_1 - a_2$.

Как следует из (16) и (17), $\bar{\sigma}$ отличается от σ_0 наличием второго, отрицательного члена в (16). Поэтому при всех значениях β , отличных от $\pi/2$, средняя поляризуемость вещества в нематической фазе $\bar{\sigma}$ меньше средней поляризуемости вещества в изотропной фазе σ_0 . Разница между σ_0 и $\bar{\sigma}$ увеличивается с возрастанием S , т. е. с понижением температуры, в соответствии с экспериментальными данными (рис. 3). При $\beta = \pi/2$ поляризация вещества в мезофазе полностью осуществляется вращением молекул вокруг их продольных осей. Поскольку это вращение не заторможено, в этих условиях $\bar{\sigma} = \sigma_0$.

В отличие от (12), согласно (15), знак анизотропии $\Delta\sigma$ определяется не только значениями Δa , μ и β , но зависит также от S . При этом (15) отличается от (8) наличием дополнительного отрицательного члена, тем большего (при $\beta \neq \pi/2$), чем больше S . Поэтому при тех значениях Δa , μ и β , при которых постоянная Керра положительна, диэлектрическая анизотропия $\Delta\sigma$ может быть отрицательной, что соответствует экспериментальным данным табл. 1.

В отличие от (3), формула (15) помимо членов, пропорциональных S , содержит отрицательный член, изменяющийся пропорционально $S(1 + S)$, роль которого соответственно увеличивается с понижением температуры. Поэтому, если суммарная анизотропия $\Delta\sigma$ мезофазы отрицательна, то при повышении температуры она уменьшается в большей степени, чем S . Для таких веществ абсолютная величина отношения $\Delta\sigma / \Delta\chi$ должна убывать с повышением температуры в соответствии с экспериментальными данными для ряда мезоморфных жидкостей.

Таким образом, учет анизотропии заторможенности молекулярного вращения позволяет построить теорию диэлектрических свойств нематического жидкого кристалла, согласующуюся с основными экспериментальными данными, полученными до настоящего времени по этому вопросу.

Надмолекулярная структура аморфной жидкости вблизи температуры перехода в жидкокристаллическую фазу. Мезоморфные вещества, выше температуры перехода в изотропную фазу по своим макроскопическим свойствам не отличаются от обычных аморфных жидкостей.

Однако использование оптических методов, чувствительных к ориентационному порядку в молекулярных системах, позволило обнаружить в изотропной фазе жидких кристаллов ряд характерных предпереходных явлений: аномально большое двойное лучепреломление в потоке [20] в магнитном [20] и ультразвуковом [21] полях (рис. 5). Было показано [20], что наблюдаемые эффекты могут быть объяснены возникновением в аморфно-жидком веществе зародышей жидкокристаллической фазы в виде роев однородно ориентированных молекул.

Число роев и их размеры увеличиваются с понижением температуры, что приводит к резкому возрастанию двойного лучепреломления, вызванного ориентацией роев во внешнем поле. Причиной ориентации роев в магнитном поле является диамагнитная анизотропия $\Delta m = m_1 - m_2$ составляющих их молекул. Поскольку последняя, так же как и оптическая анизотропия молекул $\Delta b = b_1 - b_2$, положительна, магнитное двойное лучепреломление для всех исследованных веществ оказывается положительным (рис. 5), различаясь лишь по абсолютной величине в меру различий в абсолютных значениях Δm и Δb и в теплотах перехода в аморфную фазу для различных жидких кристаллов [20].

Для более детального изучения вопроса, в какой степени заро-

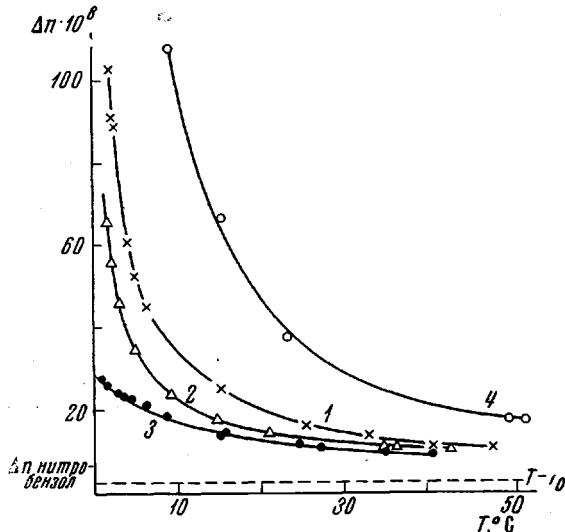


Рис. 5. Магнитное двойное лучепреломление в некоторых аморфных жидкостях вблизи их температуры перехода в мезоморфное состояние:
1 — азоксианизол; 2 — азоксиисофенол; 3 — этиловый эфир азоксибензойной кислоты; 4 — дианизидамино-азобензол

дыши упорядоченной надмолекулярной структуры, обнаруженные в аморфной фазе, сходны со структурой соответствующего жидкого кристалла, представляется существенным произвести исследование предпереходных явлений в электрическом поле, поскольку диэлектрическая анизотропия различных мезоморфных веществ, как мы видели, может отличаться не только по величине, но и по знаку. Такие исследования (методом электрического двойного лучепреломления) были произведены недавно

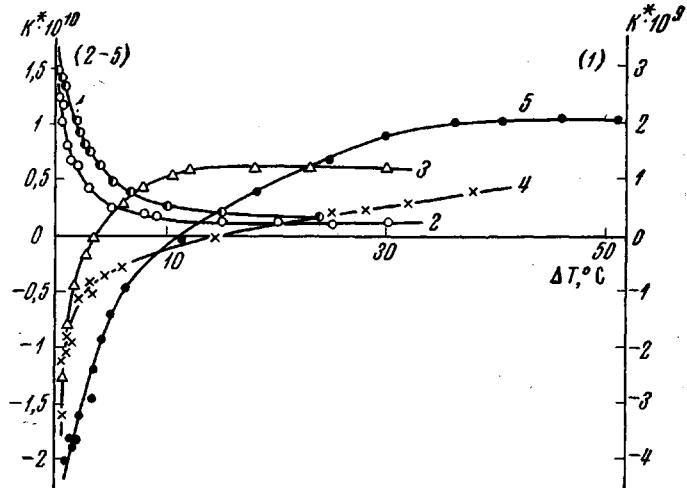


Рис. 6. Коэффициент электрического двойного лучепреломления $K^* = \Delta n / E^2$ в изотропной фазе мезоморфных веществ при различных температурах. ΔT — температура выше точки перехода в аморфную фазу:

1 — анизаламиноазобензол; 2 — ионилоксибензойная кислота; 3 — азоксизанизол; 4 — азоксифенол; 5 — этиловый эфир азоксибензойной кислоты

[22] в аморфной фазе ряда жидкокристаллических веществ с использованием импульсного поля и фотоэлектронной измерительной техники [23].

Результаты этих исследований приведены в табл. 1 и для некоторых веществ графически представлены на рис. 6.

Для всех исследованных веществ при достаточно высоких температурах (например, на 30° выше температурной точки перехода в изотропную фазу) двойное лучепреломление положительно, а мольные константы Керра (столбец 7, табл. 1) по порядку величины близки к их значениям в растворе (столбец 5). Наблюдаемые небольшие различия связаны с изменением внутреннего поля и ближнего порядка при переходе вещества из массы в раствор и обычны для всех жидкостей. Поэтому следует считать, что двойное лучепреломление в этих условиях имеет молекулярную природу и вызвано ориентацией анизотропных и дипольных молекул в электрическом поле.

С понижением температуры возникает и прогрессивно нарастает другой «надмолекулярный» электрооптический эффект, знак которого у различных веществ может быть различен. В тех случаях, когда он отрицателен (алкильные эфиры азоксибензойной кислоты), суммарное двойное лучепреломление с понижением температуры меняет знак с + на — и далее возрастает по абсолютной величине, оставаясь отрицательным.

При этом знак надмолекулярного эффекта совпадает со знаком диэлектрической анизотропии $\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ вещества в мезоморфном состоянии (столбцы 3 и 8 табл. 1). Это значит, что структура надмолекулярных образований — роев, возникающих в аморфной фазе, является однотипной со структурой, соответствующей жидкокристаллической фазе. Так же как

и в мезофазе, соединение в рой молекул, параллельно ориентированных своими длинными осями, происходит без осевой упорядоченности в направлениях их диполей. Поэтому рой, будучи положительно анизотропным в отношении своей оптической поляризуемости, не имеет дипольного момента.

Однако он, как любой объем жидкого кристалла, анизотропен по диэлектрическим свойствам и потому ориентируется осью наибольшей по-

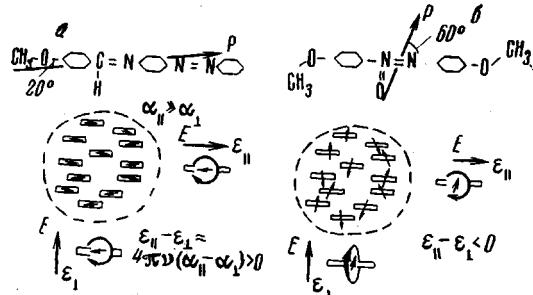


Рис. 7. Схема механизма поляризации роя во внешнем электрическом поле: *a* — анизол-*p*-аминоизобензол; *b* — азоксиазол

ляризуемости (диэлектрической постоянной) параллельно полю. Отсюда совпадение знаков $\Delta\varepsilon$ и $K_{\Delta T=1}$. Знак диэлектрической анизотропии роя зависит от величины μ и угла β наклона молекулярного диполя к молекулярной оси в соответствии с теорией, рассмотренной в предыдущем параграфе. Указанный механизм поляризации роя во внешнем поле иллюстрируется рис. 7 для вещества типа анизоламиноизобензола (β мало) и азоксианизола (β велико).

Для молекул алкооксибензойных кислот вследствие их димеризации (за счет водородных связей) дипольные моменты можно считать практически нивелированными. Поэтому, полагая в (8) $\mu = 0$ и приравнивая (в первом приближении) $a_1 - a_2 = b_1 - b_2$, можно по экспериментальным значениям K и $b_1 - b_2$ определить величину v^*S^2 , где v^* — среднее число молекул в рое, а S — степень их ориентационного порядка внутри роя. Полученные результаты приведены на рис. 8, где значения v^*S^2 представлены для трех исследованных кислот как функция температуры. При высоких температурах для всех кислот v^*S^2 близко к двум, что соответствует наличию димеров ($v^* = 2$) при $S \approx 1$.

С понижением температуры происходит роеобразование, причем в тем большей степени, чем больше длина молекулярной цепи.

Можно ожидать, что мольные теплоты перехода из жидкокристаллического состояния в аморфную фазу увеличиваются с длиной молекулы [24], что в свете теории гетерофазных флуктуаций [25] должно приводить к ослаблению наблюдаемого надмолекулярного структурообразования при переходе от низших к высшим кислотам. Тот факт, что экспериментальные данные приводят к обратному результату, означает, что межмолекулярное взаимодействие, способствующее возникновению ориентационного порядка и, очевидно, возрастающее с длиной цепи, играет преувеличивающую роль по сравнению с чисто термодинамическими параметрами, учтенными в теории гетерофазных флуктуаций [25].

Ориентационный порядок в линейных макромолекулах. Упорядоченность структуры молекулы поддерживается жесткостью внутримолекулярных валентных связей и постоянством валентных углов между ними. Так, например, монокристалл алмаза можно рассматривать как огромную карбоцепочечную пространственную молекулу, в которой цепи углеродных атомов образуют регулярную сетку с высокой степенью координационного и ориентационного трехмерного дальнего порядка.

В линейных цепных молекулах полимеров упорядоченность структуры нарушается возможным вращением вокруг валентных связей, которое практически исключено в случае упорядоченной трехмерной решетки. Поэтому в гибких цепных молекулах корреляция во взаимных ориентациях последовательных звеньев быстро убывает по мере их удаления одного от другого по цепи. Мерой расстояния, на котором эта корреляция сохраняется, может служить длина сегмента A в теории гауссовых цепей Куна.

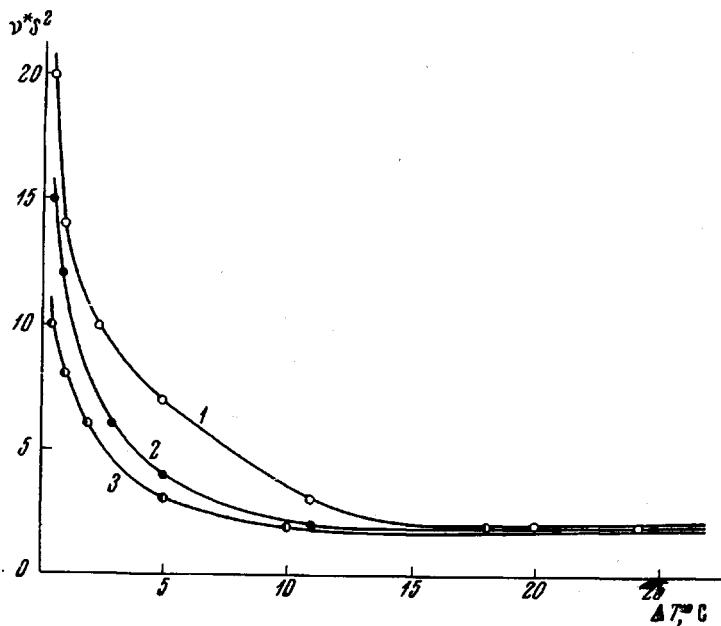


Рис. 8. Среднее число молекул v^* в рое в алкилоксибензойных кислотах как функция температуры:

1 — пентилоксибензойная; 2 — ноnилоксибензойная; 3 — пропилоксибензойная кислоты

[26] или перsistентная длина $a = A / 2$ в теории перsistентных цепей Порода [27]. Величины A или a по существу являются мерой равновесной жесткости главной цепи молекулы и могут быть определены из измерений средних размеров молекулярного клубка в растворе. В известной степени эти величины отражают и ориентационный порядок в молекуле.

Однако более непосредственной и значительно более чувствительной мерой ориентационной упорядоченности структурных элементов молекулы (валентных связей как основной цепи, так и боковых ее групп), так же как и для всякой другой системы, является ее оптическая анизотропия.

Для наиболее простой модели гауссовой цепи, согласно теории Куна [26], разность главных поляризуемостей цепной молекулы в равновесной конформации не зависит от ее молекулярного веса и близка к анизотропии сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (18)$$

Этот результат прекрасно подтверждается (по измерениям двойного лучепреломления в потоке) для всех полимеров не слишком малого молекулярного веса с линейными гибкими цепными молекулами [28, 29]. По существу, он означает весьма малую степень ориентационного порядка в гауссовых цепях. Действительно, используя величину S , определяемую формулой (1), где θ — угол, образуемый сегментом с осью молекулы, не-

трудно видеть, что

$$S = (\gamma_1 - \gamma_2) / (a_1 - a_2) N, \quad (19)$$

где N — число сегментов в молекуле.

Из (18) и (19) следует, что $S = 5/3 N = 5v/3P$, где P — степень полимеризации, а v — число мономерных звеньев в сегменте. Так как для большинства гибких линейных полимеров v не превышает 10, то уже при $P = 10^3$ S имеет порядок величины 0,01 и убывает при дальнейшем воз-

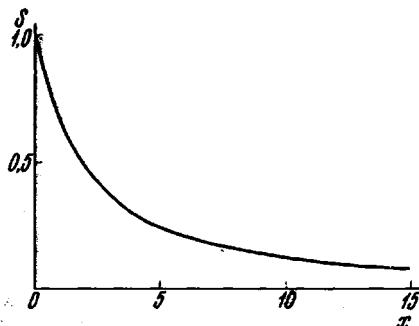


Рис. 9

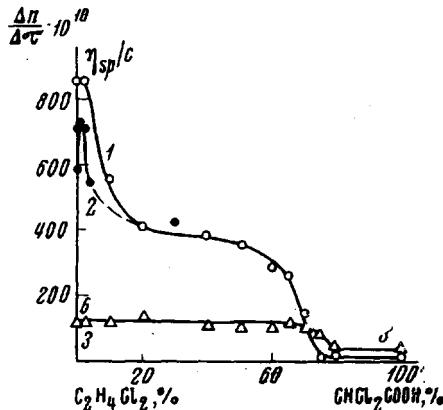


Рис. 10

Рис. 9. Степень ориентационной упорядоченности в цепной линейной молекуле в зависимости от параметра $x = L/a$

Рис. 10. Зависимость характеристической анизотропии $\Delta n / \Delta \tau$ (Δn — двойное лучепреломление, $\Delta \tau$ — напряжение сдвига) (1, 2) и приведенной вязкости η_{sp} / c (3) растворов поли- γ -бензил-L-глутамата от содержания дихлоруксусной кислоты в ди-хлорэтане (смешанный растворитель)

растании молекулярного веса. Такая малая степень ориентационного порядка может быть обнаружена и измерена лишь с использованием столь чувствительной величины, как оптическая анизотропия, определяемая по двойному лучепреломлению в потоке.

Значительно большая степень ориентационного порядка характерна для цепных молекул с ограниченной гибкостью — так называемых полужестких молекул, наиболее известным представителем которых является целлюлоза и ее производные. В последнее время была предложена теория оптической анизотропии таких молекул [30], согласно которой вместо [18] выполняется соотношение

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{6}{5} \beta^* a (1 - e^{-5x/6}) = \beta^* LS \quad (20)$$

и соответственно

$$S = \frac{6}{5x} (1 - e^{-5x/6}) = 1 - \frac{5}{12} x + \frac{25}{216} x^2 - \frac{125}{5184} x^3 + \dots, \quad (21)$$

где β^* — оптическая анизотропия единицы длины цепи, a — персистентная длина, $x = L/a$; L — контурная длина цепи.

Зависимость S от x по (21) представлена на рис. 9, где видно, что значения S , по порядку сравнимые с величинами S , характерными для нематической мезофазы (рис. 4), у линейных цепных молекул могут осуществляться лишь в области молекулярных весов, где x не превышает нескольких единиц, что для большинства цепных молекул соответствует области низкомолекулярных олигомеров [31].

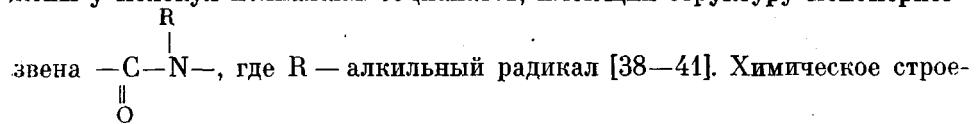
Успехи в синтезе полипептидов и выделении ДНК, достигнутые в течение последнего десятилетия, позволили получить совершенно новый

класс цепных молекул со вторичной упорядоченной спиральной структурой, стабилизированной внутримолекулярными водородными связями [32]. Применение к этим молекулам метода оптической анизотропии показало [33], что даже при молекулярных весах $\sim 10^5$ и выше степень ориентационного порядка в их структуре весьма велика, соответствующая значениям x рис. 9, не превышающим нескольких единиц. Весьма большую чувствительность оптической анизотропии молекулы к упорядоченности ее спиральной структуры иллюстрирует рис. 10, где представлено изменение характеристической анизотропии $\Delta n / \Delta t = \frac{\Delta n}{G(\eta - \eta_0)}$ (пропорциональной $\gamma_1 - \gamma_2$)

найти $\gamma_1 - \gamma_2$ и приведенной вязкости раствора поли- γ -бензил-L-глутамата при конформационном переходе спираль — клубок [23]. Этот переход сопровождается падением величины $\Delta n / \Delta t$ в 50 раз, тогда как вязкость (характеризующая гидродинамические размеры молекулы) уменьшается всего вдвое. Аналогичные изменения анизотропии при «плавлении» спиралей наблюдались также у других полипептидов и молекул ДНК [34].

До сравнительно недавнего времени считалось, что столь высокоупорядоченное кристаллоидное строение является исключительным свойством молекул со вторичной структурой, образованной специфическими внутримолекулярными взаимодействиями типа водородных связей. Однако синтез лестничных полимеров [35, 36] опроверг это мнение, показав, что кристаллоидные молекулы могут быть получены путем укрепления их высокоупорядоченной структуры за счет дополнительных химических связей между их атомами. Так, в лестничном циклонейном полифенилсилесквиоксане эту роль выполняют поперечные кислородные мостики, скрепляющие двухтяжевую структуру молекулы этого полимера. Построенные таким образом двухцепные макромолекулы характеризуются высокой степенью ориентационного порядка и имеют большую оптическую анизотропию [37].

Недавно было показано, что образование весьма упорядоченно построенных молекул может происходить исключительно за счет большой жесткости их основной цепи, без какого-либо участия дополнительных межатомных связей, «циклирующих» структуру. Эти свойства были обнаружены у молекул полиалкилизоцианатов, имеющих структуру мономерного



В отличие от свойств гауссовых цепей (формула (18)) теория полужестких молекул (формула (20)) предсказывает возрастание их оптической анизотропии $\gamma_1 - \gamma_2$ с увеличением молекулярного веса (т. е. длины цепи L и соответственно параметра x), в той области значений x, где степень ориентационного порядка S еще достаточно велика (рис. 9). Для всех исследованных полужестких молекул эксперимент подтверждает эту зависимость. На рис. 11 показана зависимость характеристического двойного лучепреломления в потоке $[n] / [\eta]$ (пропорционального $\gamma_1 - \gamma_2$) от молекулярного веса M для растворов ряда жесткоцепных полимеров. Срав-

нение экспериментально найденной зависимости $\gamma_1 - \gamma_2$ от M с формулой (20) позволяет вычислить длину сегмента A и сегментную анизотропию $a_1 - a_2$ (табл. 2).

При рассмотрении упорядоченности структуры макромолекул следует отличать ориентационноосевой порядок от ориентационнодипольного. Многие цепные молекулы содержат полярные группы или связи и при наличии порядка в их взаимных ориентациях макромолекула должна иметь большой суммарный дипольный момент. Однако для гибких цепных молекул это обычно не имеет места. Корреляция в ориентациях внутримолекулярных диполей выражена обычно значительно слабее, чем в ориентациях оптических осей групп и связей и потому равновесная дипольная поляризация макромолекулы в электрическом поле просто равна сумме поляризаций ее мономерных звеньев, практически независимо ориентирующихся во внешнем поле. Поэтому в механизмах дипольной поляризации гибкой цепной молекулы и молекулярного роя мезоморфной структуры (рис. 7) имеется определенное сходство. Таким образом, при наличии некоторого ориентационноосевого порядка в гибкоцепных молекулах ориентационнодипольный порядок практически отсутствует.

Напротив, у кристаллоподобных молекул нередко существуют оба типа внутримолекулярной упорядоченности. Как следствие этого, помимо большой оптической анизотропии $\gamma_1 - \gamma_2$ такие молекулы имеют значительный дипольный момент, а их растворы обнаруживают большое двойное лучепреломление в электрическом поле [33, 41]. Исследования этого явления в постоянном и переменном полях с применением формулы (8) позволяют получить дополнительные сведения о деталях строения этих

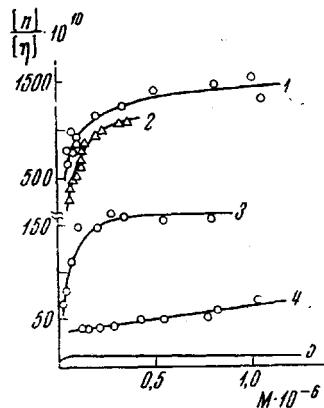


Рис. 11. Зависимость характеристического двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ от молекулярного веса для растворов жесткоцепных полимеров:

1 — дезоксирибонуклеиновая кислота (двухцепная спираль); 2 — поли-γ-бензил-L-глутамат (α -спираль); 3 — лестничный полифенилсилоксан; 4 — нитроцеллюлоза; 5 — полистирол (для сравнения)

Таблица 2
Длина статистического сегмента $A=2a$, сегментная анизотропия $a_1 - a_2$ и дипольный момент μ некоторых полужестких цепных молекул

Полимер	$A \cdot 10^8 \text{ см}$	$(a_1 - a_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$\mu, \text{ дебаи}$
Тринитроцеллюлоза	270	-800	—
Трибензоатцеллюлоза	270	-900	—
Фенилкарбаматцеллюлоза	270	-900	—
Этилцеллюлоза	270	+420	—
Полифенилсилесквиоксан (лестничный)	170	-1800	—
DНК	680	-40 000	—
Поли-γ-бензил-L-глутамат	2400	+20 000	470
Полибутилизоцианат	2600	+9000	830
Полистирол (для сравнения)	20	-140	—

молекул и определить их дипольный момент μ . Найденные значения μ приведены в табл. 2. Они на 2–3 порядка превосходят дипольные моменты, получаемые из диэлектрических измерений в растворах гибких цепных молекул.

Большая жесткость и упорядоченность строения линейных кристаллоподобных молекул способствуют образованию ориентированной надмолекулярной структуры в массе образуемого ими полимера при испарении растворителя из его раствора. Эта структура хорошо видна в поляризационный микроскоп при высушивании капли раствора на предметном стекле. В образовавшемся кристаллическом полимере легко обнаружить ориентационный порядок, в котором длинные оси молекул расположены параллельно одна другой в значительных по площади областях объекта, подобно тому, как это имеет место в однородноориентированных слоях мезоморфных жидкостей.

Ориентационный порядок в цепных молекулах с линейными боковыми группами. Поучительные данные о внутримолекулярной упорядоченности были получены при изучении конформационных свойств гибких цепных молекул, имеющих «гребнеобразную» структуру. Последняя присуща цепным молекулам с достаточно длинными (линейными) боковыми радикалами или может быть получена прививкой одного линейного полимера на другой, если при этом прививаемые цепи значительно короче той, на которую они прививаются.

Обычно в литературе [29] такие молекулы моделируются разветвленными цепями и для вычисления их размеров в θ -растворителе применяются методы конформационной статистики невзаимодействующих гауссовых цепей. Такое моделирование и расчеты можно считать допустимыми, если расстояния между боковыми группами вдоль основной цепи достаточно велики или длина их достаточно мала. В противном случае возникают осложняющие явления, вызванные взаимодействием боковых групп.

Определения размеров молекул методом светорассеяния, проведенные с гомологическими рядами полиалкилметакрилатов показали, что удлинение боковой эфирной группы до полиоктилметакрилата включительно практически не влияет на жесткость основной цепи макромолекулы. Однако при дальнейшем росте боковой цепи жесткость основной заметно увеличивается [29], что можно рассматривать как результат взаимодействия боковых алкильных радикалов.

Для изучения жесткости и упорядоченности боковых групп молекул весьма эффективным оказывается метод исследования их оптической анизотропии. Как известно [29], увеличение длины боковых радикалов сопровождается уменьшением положительной анизотропии макромолекулы и может привести даже к изменению знака анизотропии и последующему увеличению ее отрицательного значения. В то же время можно предвидеть, что монотонный рост отрицательной анизотропии должен замедляться по мере удлинения боковой цепи вследствие ее гибкости. Теоретически эта закономерность может быть получена, если вычислить анизотропию боковой цепи $\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ в осях ее первого элемента (рис. 12). Такое вычисление [30, 42] приводит к зависимости:

$$\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp} = \frac{1}{3} a \beta^* (1 - e^{-3x}), \quad (22)$$

где a и β^* — персистентная длина и анизотропия единицы боковой цепи, $x = L/a$, где L — полная длина боковой цепи. Отсюда вклад Δb_L вносится

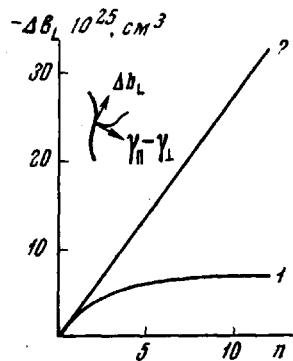


Рис. 12. Зависимость анизотропии мономерного звена $\Delta b_L \cdot 10^{25} \text{ см}^3$ и молекулы поли- α -олефина от числа атомов углерода n в боковой цепи:

1 — теория невзаимодействующих цепей с гибкостью равной гибкости цепи полизтилена; $\Delta b_L = -7.3 \cdot 10^{-26} (1 - e^{-3n/8})$; 2 — экспериментальные данные [43]; $\Delta b_L = -2.73 \cdot 10^{-26} n$

к которой вклад Δb_L вносится

Для изучения жесткости и упорядоченности боковых групп молекул весьма эффективным оказывается метод исследования их оптической анизотропии. Как известно [29], увеличение длины боковых радикалов сопровождается уменьшением положительной анизотропии макромолекулы и может привести даже к изменению знака анизотропии и последующему увеличению ее отрицательного значения. В то же время можно предвидеть, что монотонный рост отрицательной анизотропии должен замедляться по мере удлинения боковой цепи вследствие ее гибкости. Теоретически эта закономерность может быть получена, если вычислить анизотропию боковой цепи $\gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}$ в осях ее первого элемента (рис. 12). Такое вычисление [30, 42] приводит к зависимости:

мый боковым радикалом в анизотропию мономерного звена молекулы, равен

$$\Delta b_L = -\frac{1}{2}(\gamma_{||} - \gamma_{\perp}) = -\frac{1}{6}a\beta^*(1 - e^{-6n/v_0}), \quad (23)$$

где n и v_0 — числа валентных связей в боковой цепи и ее сегменте, соответственно. Этот результат можно применить к поли- α -олефинам. Из экспериментальных данных для поли- α -олефинов [43] можно получить $a\beta = 44 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Если принять жесткость боковой углеводородной цепи молекулы поли- α -олефина равной жесткости полиэтилена, то, полагая $v_0 = 16$ [29], из (23) получим:

$$\Delta b_L = -7,3 \cdot 10^{-25}(1 - e^{-3n/8}). \quad (24)$$

Теоретическая кривая, соответствующая зависимости (24), представлена на рис. 12. Как и следовало ожидать, вследствие гибкости боковой цепи, с ростом n , анизотропия Δb_L достигает насыщения, определяемого степенью этой гибкости. На том же рис. 12 представлены экспериментальные [43] данные, полученные для ряда поли- α -олефинов. Они ложатся на прямую, наклон которой равен начальному наклону кривой (24), однако экспериментальная зависимость, в отличие от теоретической, не обнаруживает тенденции к насыщению. Это значит, что жесткость и ориентационная упорядоченность (определяющая величину наблюдаемой анизотропии) боковых групп поли- α -олефинов значительно превосходит величину, которую можно получить из экспериментального исследования конформационных и оптических свойств «изолированных» углеводородных цепей в растворе.

К аналогичным выводам приводят анализ экспериментальных данных по оптической анизотропии молекул ряда полиалкилметакрилатов.

Сопоставляя экспериментальные значения сегментной анизотропии $a_1 - a_2$ (из данных по двойному лучепреломлению в потоке [28, 44]) и числа v мономерных звеньев в сегменте основной цепи (из гидродинамических данных и светорассеяния [29]), можно определить анизотропию мономерного звена макромолекулы $a_{||} - a_{\perp}$. Соответствующие данные приведены в табл. 3. Так же, как и в случае поли- α -олефинов, для полиалкилметакрилатов $a_{||} - a_{\perp}$ продолжают возрастать с удлинением боковых цепей, вплоть до значения $n = 16$, иллюстрируя повышенную жесткость и упорядоченность алкильных групп, по сравнению с невзаимодействующими углеводородными цепями.

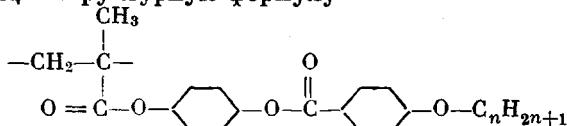
Таблица 3

Число мономерных звеньев v в сегменте, сегментная анизотропия $a_1 - a_2$ и анизотропия мономерного звена $a_{||} - a_{\perp}$ некоторых эфиров полиметакриловой кислоты (n — число атомов углерода в боковой цепи полиалкилметакрилатов)

Полимер	n	v	$(a_1 - a_2) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$	$(a_{ } - a_{\perp}) \cdot 10^{25} \text{ см}^3$
Метилметакрилат	1	7,0	-2	-0,2
Бутилметакрилат	4	6,7	-14	-2,1
Гексилметакрилат	6	8,6	-40	-4,6
Октилметакрилат	8	7,9	-47	-5,9
Цетилметакрилат	16	19	-170	-8,9
ПФМЦОБК	16	25	-2500	-100

Для получения непосредственных доказательств того, что наблюдаемое увеличение ориентационного порядка, как в основной (увеличение v), так и в боковых цепях (увеличение $a_{||} - a_{\perp}$) является следствием взаимодействия боковых радикалов, были исследованы конформационные свойства некоторых полимерных эфиров алкилоксибензойных кислот, синтези-

рованных Америком и Константиновым в лаборатории Кренцеля. Эти полимеры, имеющие структурную формулу



можно рассматривать как эфиры полиметакриловой кислоты, где заместителем водорода является группа $\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$.

Таким образом, основные цепи этих макромолекул имеют структуру полиалкилметакрилата, а боковые радикалы отличаются наличием групп, способствующих образованию жидкокристаллической фазы (см. табл. 1), т. е. состояния с ярко выраженным ориентационным порядком.

Структурные характеристики макромолекул одного из этих полимеров — полифенилметакрилового эфира цетоксибензойной кислоты (ПФМЦОБ) ($n = 16$ в группе $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) приведены в табл. 3 (последняя строка).

Наличие сильно взаимодействующих боковых групп увеличивает жесткость основной цепи полимера ($v = 25$). Однако совершенно уникальными являются его оптические свойства. Отрицательная сегментная анизотропия молекулы более чем на порядок превосходит анизотропию поли-*д*-цетил-метакрилата и сравнима лишь с анизотропией кристаллоподобных молекул (табл. 2), а анизотропия мономера $a_{||} - a_{\perp}$ даже значительно больше анизотропии мономера полизоцианата или поли- γ -бензил-*L*-глутамата. Последний факт означает, что весьма большая анизотропия молекул вызвана не жесткостью ее основной цепи (которая гораздо меньше, чем у кристаллоподобных молекул), а весьма совершенным ориентационным порядком в ее боковых группах.

Замечательно также, что этот порядок является не только осевым, но и полярным — растворы ПФМЦОБ дают большое отрицательное двойное лучепреломление в электрическом поле. Использование этих экспериментальных данных и формулы (8) дает для составляющей дипольного момента вдоль оси молекулы значение $\mu = 30$ дебай. Показательно, что эти уникальные свойства совмещаются со свойствами, характерными для гибкозцепных полимеров: в отличие от кристаллоподобных молекул размеры молекул ПФМЦОБ чувствительны к термодинамическому качеству растворителя и могут сильно меняться с изменением последнего.

Все эти факты показывают, что в молекулах ПФМЦОБ имеет место ориентационный порядок мезоморфного типа, при котором боковые цепи молекул образуют подвижную жидкокристаллическую структуру.

Сходные, хотя и менее совершенные структуры, по-видимому, образуются в других макромолекулах гребнеобразного типа — граfft-полимерах. Они проявляются в весьма специфических оптических свойствах, продемонстрированных на примере привитых сополимеров стирола и алкилметакрилатов [42, 45]. Так, оптическая анизотропия молекул привитого сополимера может во много раз превышать анизотропию прививаемых гомополимеров. При этом она положительна, т. е. противоположна по знаку отрицательной анизотропии цепи прививаемого полистирола, хотя полистирол более чем на 90 % по массе составляет молекулы привитого сополимера.

Анализ этих экспериментальных данных в сопоставлении с гидродинамическими свойствами молекул (см. формулу (23)) позволяет определить жесткость как основной цепи сополимера, так и цепей прививаемых компонентов. При этом наблюдаемые свойства могут быть объяснены не только качественно, но и количественно существованием в граfft-полимере внутримолекулярной структуры с высокой степенью ориентационного порядка [42].

При изучении структуры аморфных цепных полимеров нередко обсуждается вопрос о возможности возникновения зачатков такой структуры уже в концентрированных растворах при достаточной плотности распределения молекулярных сегментов по объему. Нам кажется, что явления и закономерности, описанные выше, могут представлять интерес и с этой стороны, поскольку в них продемонстрировано образование высокоориентированных структур при увеличении концентрации сегментов на внутримолекулярном уровне.

Выводы

1. Нематическое мезоморфное состояние жидкостей характеризуется наличием в системе ориентационного дальнего молекулярного порядка, сходного с молекулярной упорядоченностью в сильно вытянутом аморфном полимере. Степень ориентационного порядка непосредственно проявляется в величине магнитной и оптической анизотропии вещества и может быть определена из измерений этих величин.

2. Диэлектрическая анизотропия мезофазы определяется не только степенью ее упорядоченности, но зависит также от сил ориентационного взаимодействия молекул. Поэтому диэлектрические свойства нематического жидкого кристалла существенно отличаются от его магнитных и оптических свойств.

Предложена теория диэлектрических свойств нематической мезофазы, учитывающая анизотропию заторможенности вращения молекул и удовлетворительно объясняющая основные экспериментальные результаты для ряда жидких кристаллов.

3. В аморфно-жидкой фазе веществ, способных к образованию жидкокристаллической фазы, обнаружено большое электрическое двойное лучепреломление, прогрессивно возрастающее с понижением температуры. Это явление объясняется возникновением в жидкости групп (роев) параллельно ориентированных молекул. Количественное исследование этого явления показывает, что структура возникающих молекулярных роев подобна структуре жидкокристаллической фазы исследуемой жидкости. Поэтому знак наблюдаемого «надмолекулярного» эффекта Керра совпадает со знаком диэлектрической анизотропии соответствующего жидкого кристалла.

4. Наиболее чувствительной и непосредственной мерой ориентационного порядка в цепи макромолекуле полимера является ее оптическая анизотропия. Теория оптической анизотропии полужестких цепных молекул позволяет выразить степень внутримолекулярного ориентационного порядка S как функцию длины молекулярной цепи. При этом оказывается, что степень упорядоченности в линейной цепной молекуле, сравнивая с упорядоченностью нематической мезофазы, может осуществляться лишь в области молекулярных весов, где длина молекулярной цепи не превосходит длины двух-трех сегментов Куна.

5. Условие, сформулированное в конце п. 4, осуществляется для полимерных систем, молекулы которых имеют кристаллоподобную структуру. Высокая степень ориентационного осевого (а иногда и дипольного) порядка в этих молекулах может поддерживаться вторичной спиральной структурой (полипептиды, нуклеотиды) за счет лестничного строения (полифенилсилесквиоксаны) или резонансным взаимодействием в цепи (полилизоцианаты). Приводятся данные о степени упорядоченности и морфологии этих молекул, полученные из экспериментальных исследований их гидродинамических, оптических и электрооптических свойств.

6. Повышенная степень ориентационного порядка может иметь место в цепных молекулах за счет взаимодействия их боковых линейно построенных групп. Это явление было количественно изучено в гомологических рядах поли- α -олефинов и полиалкилметакрилатов.

7. Внутримолекулярная структура с весьма совершенным ориентационным (осевым или дипольным) порядком обнаружена у эфиров полиметакриловой кислоты, содержащих боковые группы, способные к образованию жидкких кристаллов. Количественное изучение конформационных и электрооптических свойств этих молекул показывает, что наиболее вероятной их структурой является структура мезоморфного нематического типа, возникающая за счет ориентационного взаимодействия их боковых групп.

8. Весьма специфические гидродинамические и, в особенности, оптические свойства молекул графт-полимеров, имеющих гребнеобразное строение, также могут быть объяснены образованием в них внутримолекулярных структур с высокой степенью ориентационного порядка.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров. изд-во «Химия», 1967.
2. В. А. Каргин и др., Высокомолек. соед., 6, 165, 169, 1132, 1136, 1407, 1559, 1562, 1964; 7, 1495, 1965; 8, 1455, 1283, 1966; A9, 267, 1967.
3. Р. Н. Geil, Polymer Single Crystals. Intersc. N. Y., 1963.
4. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
5. W. G. Stewart, Phys. Rev., 31, 1, 174, 1929; 32, 153, 1929; 35, 726, 1930.
6. G. W. Gray, Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals Actad. Press London, 1962.
7. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, J. Polymer Sci., C4, 767, 1964.
8. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
9. В. А. Кабанов, И. М. Паписов, А. Н. Гвоздецкий, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1787, 1965.
10. Ю. Б. Америк, Доклад на симпозиуме «Структурные проблемы в современной химии и физике полимеров», Москва, 1967.
11. В. Н. Цветков, Acta physicochimica URSS, 16, 132, 1942.
12. V. K. Freedericisz, V. N. Zwetkoff, Sow. Phys., 6, 490, 1934.
13. В. Н. Цветков, А. Н. Сосновский, Ж. эксп. и теорет. физики, 9, 947, 1939; 13, 353, 1943.
14. В. Н. Цветков, Изв. АН СССР, серия физич., 5, 57, 1941.
15. В. Н. Цветков, Acta physicochimica URSS, 11, 97, 1939.
16. В. Н. Цветков, Acta physicochimica URSS, 6, 865, 1937.
17. В. Н. Цветков, В. А. Маринин, Ж. эксп. и теорет. физики, 18, 641, 1948.
18. П. Дебай, Г. Закк, Теория электрических свойств молекул, Госиздат, 1936.
19. W. Maier, G. Meier, Z. Naturforsch., 16A, 262, 470, 1961; Z. Elektrochem., 65, 556, 1961.
20. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физики, 14, 35, 1944.
21. В. Н. Цветков, С. П. Кроэзер, Ж. техн. физики, 28, 1444, 1958.
22. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, Докл. АН СССР, 176, 382, 1967; Кристаллография, 13, 290, 1968.
23. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Пирогова, Высокомолек. соед., A9, 1575, 1583, 1967.
24. H. Arnold, Z. phys. Chem., 226, 146, 1964.
25. Я. И. Френкель, Ж. эксп. и теорет. физики, 9, 952, 1939.
26. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
27. G. Rögl, Monatsh. Chem., 80, 251, 1949.
28. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966, гл. 15.
29. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
30. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962; 7, 1468, 1965; Докл. АН СССР, 165, 360, 1965.
31. В. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, Р. П. Станкевич, Высокомолек. соед., 8, 980, 1966.
32. P. Doty, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 42, 791, 1956.
33. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 7, 1104, 1111, 1965.
34. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Л. Н. Квитченко, Высокомолек. соед., 7, 2001, 1965.
35. I. F. Brown, J. Polymer Sci., A1, 89, 1963.
36. К. А. Андрианов, Г. А. Курakov, Ф. Ф. Сущенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Высокомолек. соед., 7, 1477, 1965.

37. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. Н. Пахомов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., А9, 3, 1967.
 38 V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 886, 1960.
 39. W. Burchard, Makromolek. Chem., 67, 182, 1963.
 40. H. Yu, A. J. Bur, L. I. Fetters, J. Chem. Phys., 44, 2568, 1966.
 41. В. Н. Цветков, И. Н. Штениникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Дрягилева, Высокомолек. соед., А10, 2132, 1968.
 42. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., А10, 943, 1968.
 43. W. Philippoff, E. C. N. Tornqvist, J. Polymer Sci., C23, 370, 1968.
 44. А. Е. Грищенко, М. Г. Битовская, В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Высокомолек. соед., 8, 800, 1966.
 45. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 3, 1963; 6, 400, 1964; 7, 878, 884, 1965.
-

ORIENTATIONAL ORDER ON INTRA- AND SUPERMOLECULAR LEVELS IN MEZOMORPHIC LIQUIDS AND POLYMERS

V. N. Tsvetkov

Summary

Theory of orientational order in mesomorphic liquids and chain polymer molecules has been developed. In mesomorphic system degree of ordering can be determined from magnetic and optical anisotropy. Theory of dielectric behavior of neumatic mezo-phase and of Kerr's effect in amorphous phase of liquid crystals has been proposed, which can explain the existing experimental data. Conditions bringing about orientational order of valent bonds and atomic groups in chain macromolecules have been considered. Highly oriented intermolecular structures can arise in spiral conformations, ladder-like structure of macromolecules and as the result of resonance interaction in the chains. High degree of orientational order can exist in comb-like flexible macromolecules. The fact is illustrated by behavior of higher poly- α -olephines, polyalkylmethacrylates, graft-copolymers and macromolecules with side groups capable to form mesomorphic structures.