

УДК 541.64 : 548.23

КРИСТАЛЛОПОДОБНЫЕ ЦЕПНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова

Термин кристаллоподобная макромолекула появился в физико-химии полимеров лишь в последние годы в связи с изучением конформационных характеристик цепных молекул с высокой степенью жесткости и упорядоченности внутримолекулярной структуры. Хорошо известно существование таких молекул среди биологических объектов: полипептидов [1] и нуклеиновых кислот [2—4] в спиральной конформации, поддерживаемой в растворе внутримолекулярными водородными связями [5]. Возможность существования кристаллоподобной структуры у молекул синтетических полимеров, не имеющих спиральной конформации, была показана лишь в последнее время в результате синтеза и исследования лестничных структур [6—8], молекул с резко выраженным сопряжением в цепи [9—14], а также цепных молекул со сложным строением боковых взаимодействующих групп [15, 16]. При этом наиболее уникальными для цепных синтетических полимеров оказались свойства молекул двух последних классов, которые подробно изучены на примерах полизицианатов и полимерных эфиров алкилоксибензойных кислот.

Результаты некоторых из этих исследований, проведенных в последнее время, являются темой данного сообщения.

Полизицианаты

Как уже неоднократно указывалось, наиболее полная информация о структурных и конформационных характеристиках макромолекул может быть получена при изучении зависимости гидродинамических, оптических и электрооптических свойств растворов полимеров от их молекулярного веса M [17, 18].

Методами диффузии и седиментации, вискозиметрии и двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле был исследован ряд фракций полибутилизицианата (ПБИЦ). В интервале молекулярных весов от $0,1 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^5$ полученные зависимости характеристической вязкости $[\eta]$, констант седиментации $[S]$ и коэффициентов диффузии D от M (рис. 1) могут быть представлены в виде соотношений

$$[\eta] = 3,16 \cdot 10^{-4} M^{1,2}; \quad [S] = 1,97 \cdot 10^{-14} M^{0,2}; \quad D = 1,07 \cdot 10^{-3} M^{-0,8}$$

Высокие значения показателей степени в выражениях для $[\eta]$ и D не могут быть объяснены объемными эффектами и указывают на повышенную жесткость молекулярных цепей ПБИЦ.

Для количественной характеристики конформации и жесткости молекул существенное значение имеют такие молекулярные параметры как число мономерных звеньев S в статистическом сегменте Куна A [19], или персистентная длина $a = A / 2$ в червеобразной модели Порода [20]; а также λ — проекция длины мономерного звена на направление молекулярной цепи. Методом оценки этих параметров может быть моделирование гидро-

динамических свойств молекул ПБИЦ с контурной длиной L эквивалентным эллипсоидом с осевым отношением $p = H/d$ (рис. 2). Как видно из рис. 2, при наличии некоторой гибкости молекулярной цепи значения L и H совпадают только в области самых малых степеней полимеризации, когда конформация макромолекулы соответствует прямому стержню. Последнее обстоятельство требует для определения структурного параметра λ экстраполяции гидродинамических данных к нулевому молекулярному весу. Использование равенств

$$v(p) = [\eta] / \bar{v} \quad \text{и} \quad H = (6p^2 \bar{v} M / \pi N_A)^{1/3}, \quad (1)$$

где $\bar{v} = 0,9$ — парциальный удельный объем полимера, а $v(p)$ — табулированная функция Симха [21] — по значениям $[\eta]$ позволяет вычислить отношение длины эквивалентного эллипса H к степени полимеризации M/M_0 (где M_0 — молекулярный вес мономерного звена). Зависимость отношения HM_0/M от числа мономерных звеньев в цепи представлена на рис. 3. Величина HM_0/M , характеризующая возрастание длины эквивалентного эллипса на одно мономерное звено цепи, убывает с увеличением степени полимеризации, что указывает на заметную гибкость цепи и отклонение с ростом M/M_0 ее формы от палочкообразной.

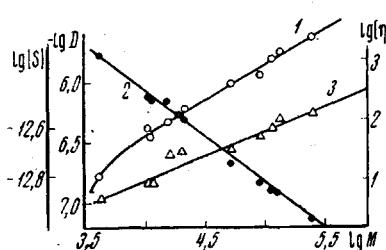


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ (1), $\lg D$ (2) и $\lg [S]$ (3) от $\lg M$ для фракций ПБИЦ в тетрахлорметане: $[\eta] = 3,16 \cdot 10^{-4} M^{1,2}$, $D = 1,07 \cdot 10^{-3} M^{-0,78}$, $[S] = 1,97 \cdot 10^{-14} M^{0,22}$

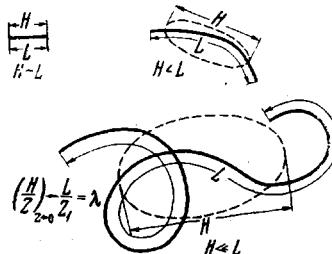


Рис. 2. Соотношение между контурной длиной L молекулярной цепи и размерами эквивалентного эллипса, моделирующего гидродинамические свойства макромолекулы

Предельное значение $(HM_0/M)_{M \rightarrow 0}$ в области малых M , очевидно, дает значение $LM_0/M = \lambda$, которое оказалось равным $\lambda = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. По скорости отклонения (с возрастанием M) величин HM_0/M от λ может быть сделано суждение о гибкости молекулярной цепи. К аналогичным результатам приводит использование экспериментальных данных по поступательному трению (коэффициент диффузии D). Для модели вытянутого эллипса теория дает [22, 23]

$$\lambda = (kT / 3\pi\eta_0 DM) \ln (2\lambda M / M_0 d) \quad (2)$$

Величины λ , вычисленные по экспериментальным значениям M и D и уравнению (2), также представлены на рис. 3 и соответствуют значению $\lambda = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Для количественной оценки гибкости молекулярной цепи, проявляющейся при возрастании молекулярного веса, могут быть использованы данные по поступательному трению (седиментации и диффузии) молекул ПБИЦ с использованием теории гидродинамических свойств червеобразных цепей [24, 25]. Наклон экспериментальной зависимости MD/RT как функция $M^{\frac{1}{2}}$, равный $\frac{1,843}{3\pi\eta_0 N_A} \left(\frac{M_0}{2S\lambda} \right)^{1/2}$, позволяет вычислить значение S , которое оказалось равным 600, т. е. $A = 1000 \text{ \AA}$. Эта величина на два порядка превышает значения S для гибких цепных полимеров.

Такая большая равновесная жесткость приводит к уникальным оптическим и электрооптическим свойствам растворов ПБИЦ. Как в потоке, так и в электрическом поле обнаружено огромное положительное двойное лучепреломление Δn , на несколько порядков (100—1000 раз) превышающее значения Δn для обычных гибких полимеров. Последнее обстоятельство является непосредственным доказательством существования в молекулах ПБИЦ высокоорганизованного ориентационного внутримолекулярного порядка, причем как осевого, так и полярного. Об этом же свидетельствуют экспериментальные данные, полученные в переменных (синусоидальных) электрических полях (рис. 4). Сильная дисперсия электрического двойного лучепреломления Δn_v , в области низких частот v указывает на дипольный характер наблюдаемой дисперсии и на значительные размеры кинетических единиц, ориентируемых электрическим полем и ответственных за большие значения Δn . Используя дисперсионные кривые (рис. 4) и формулу

$$\frac{\Delta n_v}{\Delta n_0} = \frac{1}{1 + 4\pi^2 v^2 \tau^2}, \quad (3)$$

можно определить времена релаксации τ и коэффициенты вращательной диффузии $D_r = 1/2\tau$ молекул ПБИЦ.

Согласно теории вращательного трения червеобразных цепей [26, 27] в области малых M , зависимость D_r от M выражается соотношением:

$$\left[\frac{3kT}{\pi \eta_0 D_r} \left(\ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - \gamma \right) \right]^{\nu_0} \frac{M_0}{M} = \lambda \left\{ 1 - \frac{M}{4M_0 S} \left[1 - \left(\ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - \gamma \right)^{-1} \right] \right\}, \quad (4)$$

где γ — коэффициент, определенный в работе [26]. На рис. 5 представлена левая часть формулы (4), вычисленная по экспериментальным значениям M и D_r , в зависимости от M . Отрезок на оси ординат, отсекаемый полученной кривой, дает $\lambda = 2,7 \cdot 10^{-8}$ см, а ее начальный наклон, равный $-\lambda / 4M_0 S$, приводит к величине $S = 500$. Значение λ , завышенное по сравнению с величиной, полученной из гидродинамических данных, может быть связано с влиянием полидисперсности фракций.

Сопоставляя кривые рис. 3 и 5, легко видеть, что вращательное трение может служить значительно более чувствительной мерой равновесной гибкости макромолекул, чем их поступательное трение. Действительно, зна-

Таблица 1

Длина мономерного звена и число мономерных звеньев в молекулярном сегменте полибутилизоцианата

Метод	$\lambda, \text{ \AA}$	S
Поступательная диффузия	2,0	600
Вращательная диффузия	2,7	500
Вязкость	2,0	—
Двойное лучепреломление в потоке	—	370
Двойное лучепреломление в электрическом поле	—	700

чения λ , рассчитанные из экспериментальных данных по вязкости и дисперсии эффекта Керра, существенно зависят от степени полимеризации, в то время как λ , определенные с использованием коэффициентов поступательной диффузии, при всех молекулярных весах группируются около значения $\lambda = 2 \cdot 10^{-8}$ см. Не менее замечательна зависимость равновесных динамооптических и электрооптических свойств растворов ПБИЦ от M .

Экспериментально найденная зависимость приведенного двойного лучепреломления в потоке $[n] / [\eta]$, представленная на рис. 6, соответствует предсказаниям теории оптической анизотропии персистентных цепей [28–30] и наглядно иллюстрирует изменение конформации молекул от прямого стержня до гауссова клубка при возрастании их молекулярного

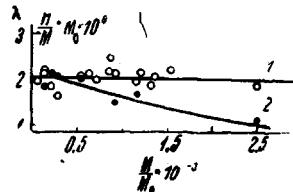


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость λ (1) и HM_0/M (2) от степени полимеризации M/M_0 для фракций ПБИЦ в тетрахлорметане

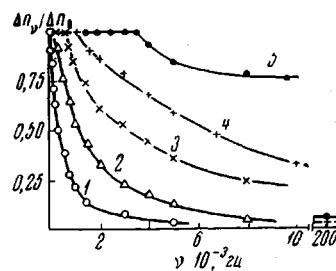


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость относительного электрического двойного лучепреломления $\Delta n_0 / \Delta n_{00}$ от частоты поля для растворов фракций ПБИЦ в тетрахлорметане. $M \cdot 10^5$: 1 — 2,46; 2 — 1,12; 3 — 0,9; 4 — 0,52; 5 — 0,2

веса. Для червеобразной цепи в предельных случаях $M \rightarrow 0$ и $M \rightarrow \infty$ теория дает [19]

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\gamma_1 - \gamma_2), \quad (5)$$

где $(\gamma_1 - \gamma_2)_{M \rightarrow 0} = (a_{\parallel} - a_{\perp})M/M_0$ и $(\gamma_1 - \gamma_2)_{M \rightarrow \infty} =$

$$= \frac{3}{5}(a_{\parallel} - a_{\perp})S = \frac{3}{5}(a_1 - a_2);$$

$(a_{\parallel} - a_{\perp})$ и $(a_1 - a_2)$ — анизотропия мономерного звена цепи и статистического сегмента Куна соответственно.

Использование начального наклона и предела экспериментальной кривой $[n] / [\eta] = f(M)$ рис. 6 приводит к значениям S , $(a_1 - a_2)$ и $(a_{\parallel} - a_{\perp})$, представленным в табл. 1 и 2.

Таблица 2

Динамооптические и электрооптические характеристики

Полимер	$(a_1 - a_2) \cdot 10^{25}$	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25}$	$\frac{\Delta n}{cE^2}$	$\mu \cdot 10^{16}$	$\mu_0 \cdot 10^{16}$
Полибутилизоцианат	3600	11	$(0,25-24) \cdot 10^{-7}$	150—1800	1,5
Полихлорексилизоцианат	2900	9	$5,5 \cdot 10^{-7}$	380	1,5
Политолилизоцианат	-39	2—5	$2,25 \cdot 10^{-12}$	—	0,04

Сегментная анизотропия ПБИЦ весьма велика, тогда как анизотропия мономерного звена по порядку величины соответствует анизотропии многих карбоцепных полимеров. Этот факт иллюстрирует высокую степень внутримолекулярного ориентационного порядка полимерной цепи. О том же свидетельствует весьма большая величина постоянной Керра $K = \Delta n / cE^2$ (на 2—3 порядка превышающая значения для мономера ПБИЦ

[14]), зависимость которой от молекулярного веса представлена на рис. 6. Поскольку эффект Керра в растворах ПБИЦ является следствием дипольной ориентации его молекул (рис. 4), а молекуле следует приписать осевую симметрию оптических и электрических свойств, то величина K связана с дипольным моментом μ и оптической анизотропией ($\gamma_1 - \gamma_2$) молекулы соотношением

$$K = (2\pi N_A / 1215nM) (n^2 + 2) (\varepsilon + 2) (\gamma_1 - \gamma_2) (\mu / kT)^2 \quad (6)$$

Полагая, что оптические анизотропии кинетических единиц, ответственных за двойное лучепреломление в потоке и в электрическом поле, совпадают и сопоставляя (5) и (6), имеем

$$\frac{K}{[\eta]/[\eta]} = (N_A/54kT) (\varepsilon + 2)^2 (\mu^2/M) \quad (7)$$

Величины μ^2 / M , вычисленные из экспериментальных значений K и $[\eta] / [\eta]$ с использованием (7), представлены в зависимости от M на

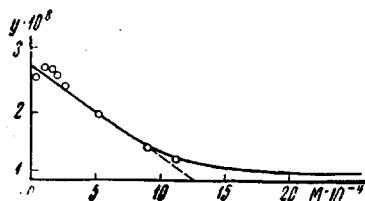


Рис. 5. Зависимость величины $y = \left[\frac{3kT}{\pi\eta_0 D_2} \left(\ln \frac{2\lambda M}{M_0 d} - \gamma \right) \right]^{1/2} \frac{M_0}{M}$ от M для фракций ПБИЦ в тетрахлорметане

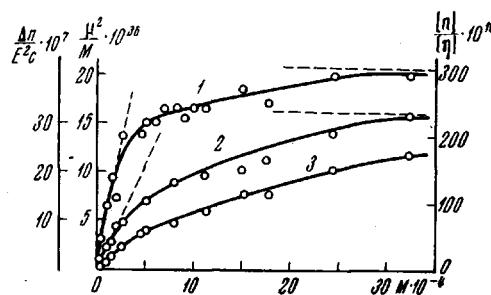


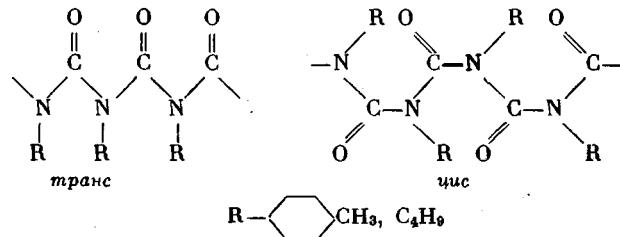
Рис. 6. Зависимость $[\eta] / [\eta]$ (1), μ^2 / M (2) и $\frac{\Delta n}{cE^2}$ (3) от M для фракций ПБИЦ в тетрахлорметане

рис. 6. Экспериментальные точки группируются около кривой, описывающей зависимость μ^2 / M от M для персистентной цепи [20, 31]

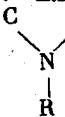
$$\frac{\mu^2}{M} = (\mu_0 S)^2 \left[\frac{1}{M_0 S} - \frac{1}{2M} (1 - e^{-2M/M_0 S}) \right] \quad (8)$$

Отношение предела кривой к начальному наклону, равное $M_0 S$, позволяет определить S , а начальный наклон, равный $\mu_0 S / M$, дает возможность вычислить μ_0 — проекцию дипольного момента мономерного звена на направление молекулярной цепи. Полученные значения S и μ_0 приведены в табл. 1 и 2.

Данные, приведенные в табл. 1, приводят к выводу, что наиболее вероятным значением λ является $\lambda = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, что соответствует плоской *цикло*-конформации



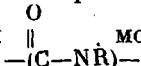
В пользу *цис*-конформации говорят также электрооптические данные. Действительно, независимо от *цис*- или *транс*-конформации мономерного звена дипольный момент группы



в молекуле ПБИЦ равен нулю.

Следовательно, дипольный момент мономерного звена ПБИЦ должен определяться только связью C=O, которая имеет $\mu_{\text{C=O}} = 2,7 \cdot 10^{-18}$. Совпадение знаков двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле иллюстрирует тот факт, что продольная геометрическая ось цепной молекулы является одновременно осью симметрии как ее оптических, так и полярных свойств. Это значит, что возможность *транс*-конформации практически исключается, поскольку при такой конформации ось диполя, создаваемого группой C=O (см. выше), составляла бы большой угол с осью цепи и эффект Керра не мог бы иметь большого положительного значения. Наоборот, значение $\mu_o = 1,5 \cdot 10^{-18}$, полученное экспериментально, вполне соответствует проекции диполя C=O на ось цепи, если валентные углы при атомах C и N равны 112,5°.

Причину весьма большой жесткости плоской *цис*-цепи молекул ПБИЦ, по-видимому, следует искать в механизме сопряжения [12]. Химическое строение молекул полизицианатов сходно со строением полипептидных молекул, однако отличается от последних наличием бокового радикала при азоте, замещающего атом водорода, и отсутствием CH₂-групп в основной цепи молекулы. Первая особенность (т. е. отсутствие связи N—H) исключает возможность существенного влияния внутримолекулярных водородных связей на конформацию молекул полизицианата, зато вторая может иметь решающее значение в стабилизации жесткости молекулярной цепи. Действительно, поскольку пептидные связи в молекуле полизицианата не разделены метиленовыми группами, хорошо известное правило копланарности всех связей внутри одной пептидной группы



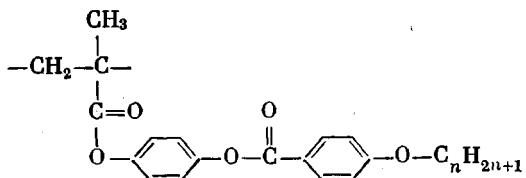
стремится на каждую соседнюю пару пептидных групп, обеспечивая жесткую плоскую конформацию всей цепи. При этом резонансное взаимодействие каждого атома N распространяется на обе смежные с ним карбонильные группы, придавая связям C—N жесткость сопряженных связей. Наши попытки обнаружить внутримолекулярные конформационные превращения типа спираль — клубок добавлением в раствор полимера дихлоруксусной кислоты показали, что наблюдаемые при этом изменения оптических и гидродинамических свойств необратимы и вызваны деструкцией полимера.

Жесткая, вытянутая конформация цепи характерна также и для других алифатических производных полизицианатов, например для полихлоргексилизоцианата (табл. 2). Наоборот, замена алифатического радикала на ароматический (полифенилизоцианат) (табл. 2 [14]), а также разделение амидных групп по цепи путем сополимеризации разрушают сопряжение в цепи и приводят к конформации молекулы, характерной для обычных гибкоцепных полимеров. Причину этого, по-видимому, можно искать в ослаблении резонансного взаимодействия в системе азот — карбонил при указанных изменениях в строении мономерного звена.

Таким образом, полизицианаты представляют собой пример макромолекулы, кристаллоподобность которой обусловлена истинной скелетной жесткостью ее однотяжной цепи.

Цепные молекулы с анизотропно взаимодействующими боковыми группами

Другим существенно отличным примером кристаллоподобных молекул могут служить фенилметакриловые эфиры алcoxисилензойных кислот, мономерное звено которых имеет следующую структурную формулу



Боковые радикалы этих полимеров содержат группы, которые способны к образованию нематических жидкких кристаллов.

Наиболее подробно изучены гидродинамические, оптические и электроптические свойства растворов цетилового (C_{16}) и гексилового (C_6) эфиров.

Гидродинамические свойства этих полимеров ничем исключительным не примечательны. Как и для обычных гибких полимеров, размеры молекул полизифиров весьма сильно зависят от термодинамического качества растворителя. Иллюстрацией этого служат экспериментальные данные, приведенные в табл. 3 и рис. 7. Действительно, характеристические вязкости $[\eta]$ полизифира C_{16} при переходе от термодинамически хорошего растворителя (тетрагидрофуран) к термодинамически плохому (тетрахлорметан) уменьшаются почти в 5 раз. Существенно различны и температурные зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{зд}} / c$ в хорошем (тетрагидрофуран) и плохом (диоксан) растворителях (рис. 7).

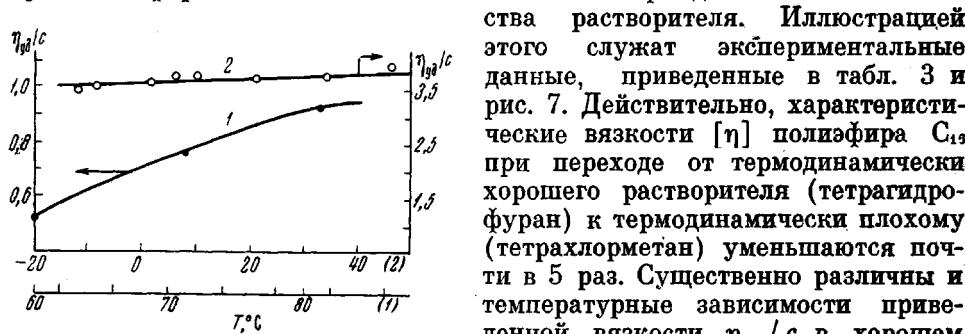


Рис. 7. Температурная зависимость приведенной вязкости полимера C_{16} в диоксане, $c = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (1) и тетрагидрофуране, $c = 0,42 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (2)

Зависимость вязкости от концентрации для полизифира C_{16} в тетрагидрофуране и диоксане имеет вид

$$S = \left(\frac{M_0 [\eta]}{\Phi \sqrt{M/M_0}} \right)^{2/3} \frac{1}{\lambda^2}, \quad (9)$$

где Φ — константа Флори, $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ (длина мономера полиметакриловой кислоты). Подстановка в (9) экспериментальных значений $[\eta]$ дает $S = 25$ и соответственно длину сегмента Куна $A = 62 \text{ \AA}$, что всего в 3–4 раза превышает размеры сегмента большинства гибких полимеров.

Весьма показательным является то обстоятельство, что наряду с относительно большой равновесной гибкостью основной цепи в растворах полизифиров обнаружено большое, отрицательное по знаку двойное лучепреломление в потоке $[n] / [\eta]$ (табл. 3). Сегментная анизотропия ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) молекулы полимера C_{16} в 20 раз превосходит анизотропию полистирола и сравнима лишь с анизотропией кристаллоподобных молекул полипептидов в спиральной конформации [1] или полизиозианатов. При этом анизотропия мономера ($a_{\parallel} - a_{\perp}$) = $(a_{\parallel} - a_{\perp}) / S$ даже превышает (и весьма значительно) анизотропию мономерного звена полипептидов

или полизоцианатов (табл. 1, 3). Это значит, что огромная оптическая анизотропия молекул полизифиров вызвана не столько жесткостью ее основной цепи, сколько совершенным ориентационным порядком в их боковых группах. Степень последнего, оцененная по оптической анизотропии

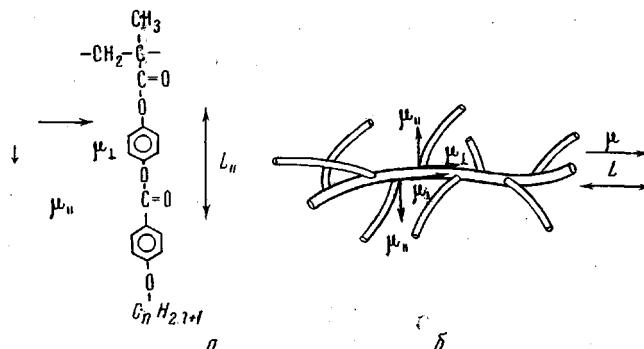


Рис. 8. Объяснение знака и величины двойного лучепреломления в электрическом поле для мономера (а) и полимеров (б) метакрилфениловых эфиров алкоксибензойных кислот

полимера, оказывается близкой к ориентационному порядку в жидких кристаллах и именно она, а не жесткость основной цепи, позволяет отнести макромолекулы рассматриваемых полизифиров к классу кристаллоподобных. Эта особенность структуры молекулы вызвана наличием в бо-

Таблица 3
Гидродинамические, динамооптические и электрооптические характеристики фенилметакриловых эфиров и *n*-алкоксибензойных кислот

Полимер	Растворитель	$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot 10^4$	$(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cdot 10^{28}$	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{28}$	$\frac{\Delta n}{cE^2} \cdot 10^{10}$
Фенилметакриловый эфир цетилоксибензойной кислоты	Тетрагидрофуран	1,85	3,08	--100	--890	--	--
	Тетрагидрофуран + ацетон (62 : 38)	--	1,8	--	--	--	--
	Тетрагидрофуран + ацетовой (54 : 46)	--	0,58	--	--	--	--
	Хлороформ	--	2,88	--170	--1400	--	--
	Бензол	--	2,50	--160	--1300	--	-2,2
	Бензол + гептан (66 : 34)	--	0,77	--350	--4200	--170	-18
	Бензол + гептан (52 : 48)	--	0,54	--350	--4200	--170	-40
	Диоксан	--	0,50	--	--	--	--
	Тетрахлорметан	--	0,63	--220	--2700	--110	-8,0
	Бромоформ	--	1,1 0,34	--90 --20	--1000 --160	--	--1,4
Фенилметакриловый эфир гексилоксибензойной кислоты	Тетрахлорметан	0,174	--	--	--	--	0,21
Мономер фенилметакрилового эфира цетилоксибензойной кислоты							

ковых цепях сильно взаимодействующих групп, способных к образованию термотропных нематических жидкких кристаллов.

Наиболее уникальными являются электрооптические свойства рассматриваемых полимеров. Растворы их обнаруживают большое отрицательное электрическое двойное лучепреломление $\Delta n / cE^2$, отличающееся от двойного лучепреломления

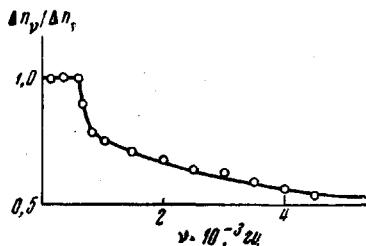


Рис. 9. Зависимость $\Delta n_v / \Delta n_0$ растворов полимера C_{16} в тетрахлорметане от частоты поля

не только высоким ориентационно-осевым, но и ориентационно-полярным порядком.

Положительный знак электрического двойного лучепреломления растворов мономера C_{16} указывает, что в этом явлении решающую роль играет составляющая дипольного момента μ_{\parallel} , параллельная оси L_{\parallel} наибольшей оптической поляризуемости мономера, т. е. параллельная его алкильной цепи (рис. 8, а).

В полимерной молекуле, где основная цепь является осью симметрии, составляющие дипольных моментов μ_{\parallel} боковых алкильных групп, нормальных главной цепи, оказываются взаимно компенсированными. Тогда в наблюдаемом электрическом двойном лучепреломлении полизифиров решающую роль играют составляющие мономера μ_{\perp} , параллельные основной цепи молекулы L . Поэтому при ориентации макромолекулы в электрическом поле ее боковые цепные группы располагаются нормально к направлению поля, что приводит к отрицательному эффекту Керра. Таким образом, для молекул полизифиров характерно наличие осевого порядка в ориентациях μ_{\perp} — составляющих диполей боковых групп, в результате которого макромолекула может иметь значительный дипольный момент μ (рис. 8, б) в направлении оси L . Действительно, использование экспериментальных данных табл. 3 и уравнения (7) дает для величины составляющей дипольного момента вдоль оси молекулы $\mu = 110 \cdot 10^{-18}$, что на порядок превосходит значения дипольных моментов молекул большинства гибких полимеров. Высокая степень ориентационно-полярного порядка при незначительной равновесной жесткости основной цепи полизифира C_{16} ($S = 25$) сопровождается весьма большой кинетической жесткостью, сравнимой с жесткостью молекул спиральных полипептидов [1] и полизоцианатов (табл. 1). Об этом свидетельствуют экспериментальные данные рис. 9. Наличие релаксационных явлений в процессе ориентации дипольных молекул полизифира C_{16} в синусоидальном электрическом поле приводит к значениям τ (с использованием уравнения (3)), лежащим в пределах $(0,4-1,2) \cdot 10^{-4}$ сек. Это значит, что в отличие от гибких цепных молекул, для которых $\tau \sim 10^{-8}-10^{-9}$ сек., в рассматриваемом случае кинетической единицей, ответственной за наблюдаемое двойное лучепреломление, является практически вся молекула, вращающаяся в электрическом поле, как целое. Показательно, что уникальные динамооптические и электрооптические свойства исследованных полимеров C_{16} и C_6 совмещаются со свойствами, характерными для гибких цепных полимеров — размеры молекул полизифиров чувствительны к термо-

мономера не только по величине (более чем на порядок), но и по знаку (табл. 3). В то же время хорошо известно, что величины эффекта Керра в растворах гибких цепных полимеров и соответствующих мономеров совпадают как по знаку, так и практически по абсолютному значению в соответствии с тем, что в гибкой цепной молекуле практически отсутствует дальний ориентационный порядок, и кинетической единицей, ответственной за эффект Керра в этих условиях, является мономерное звено цепи. Напротив, электрооптические свойства полимеров C_{16} и C_6 означают, что молекулы полизифиров обладают

динамическому качеству растворителя (табл. 3). Последнее обстоятельство очень сильно сказывается и на величинах двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле. Ухудшение качества растворителя при изменении его состава или температуры, приводящее к уменьшению характеристической вязкости, сопровождается увеличением отрицательной оптической анизотропии, величины $[\eta] / [\eta]$ и в особенности эффекта Керра (табл. 3). Это значит, что при сворачивании основной цепи в термодинамически плохом растворителе степень внутримолекулярного ориентационного порядка в боковых цепях увеличивается (рис. 10), что является следствием уменьшения взаимодействия полимер — растворитель, конкурирующего со взаимодействием между боковыми цепями внутри полимерной молекулы. Все изложенное выше показывает, что молекулы полифенилметакриловых эфиров могут быть отнесены к разряду кристаллоподобных, так как в них имеет место внутримолекулярный ориентационный порядок мезоморфного типа, при котором боковые цепи молекул образуют подвижную жидкокристаллическую структуру.

Характерные явления наблюдались в растворе полизэфира C_6 при ухудшении качества растворителя. На рис. 11 представлена температурная зависимость электрического двойного лучепреломления растворов этого полимера в бензole. Резкое увеличение отрицательного эффекта при понижении температуры, как указывалось выше, является следствием улучшения внутримо-

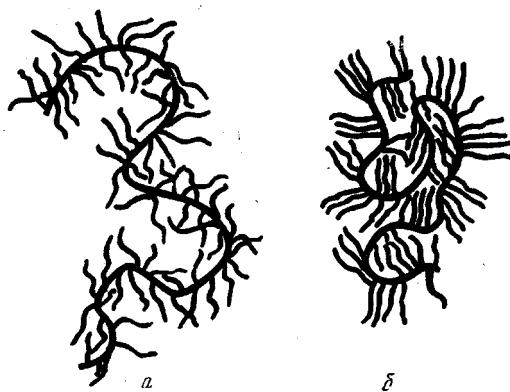


Рис. 10. Схема конформаций молекул полиметакрилового эфира алcoxисибензойной кислоты в термодинамически хорошем (a) и плохом (b) растворителях

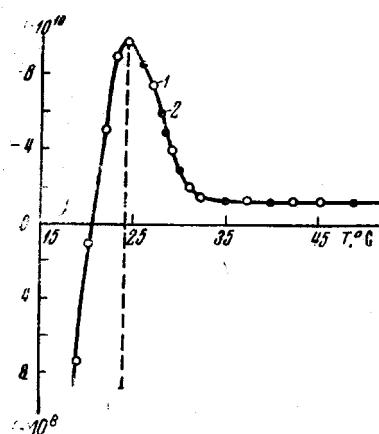


Рис. 11. Зависимость константы Керра $K = \Delta n / cE^2$ от температуры для растворов полизэфира C_6 в бензole: 1 — $0,77 \cdot 10^{-2}$; 2 — $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (получена термостатированием раствора при 24° в течение 8 час.)

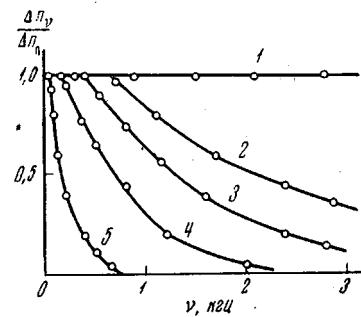


Рис. 12. Зависимость $\Delta n_v / \Delta n_0$ от частоты поля v . Продолжительность термостатирования растворов полизэфира C_6 в бензole 0 (1); 0,5 (2); 1 (3); 3 (4) и 8 час. (5)

лекулярного нематического порядка в боковых группах полизэфира. Однако дальнейшее понижение температуры и приближение ее к температуре осаждения полимера из раствора ($10-12^\circ$ для исследованных концентраций) приводит к появлению большого положительного двойного

лучепреломления, на два порядка превышающего максимальное из наблюдавшихся значений отрицательной константы Керра. Изучение частотной зависимости положительного электрооптического эффекта позволило сделать вывод о том, что за положительное двойное лучепреломление ответственны надмолекулярные агрегаты с высокоупорядоченной внутренней структурой. Действительно, наличие дисперсии эффекта Керра (рис. 12) в низкочастотной области (1000 гц) указывает на значительные размеры частиц, ориентируемых электрическим полем. При этом размеры агрегатов увеличиваются с понижением температуры или увеличением времени термостатирования при определенной температуре. Об этом свидетельствуют результаты, приведенные на рис. 12 и табл. 4. Область дисперсии электрического двойного лучепреломления при понижении температуры сдвигается в сторону низких частот. В табл. 4 приведены времена релаксации τ , рассчитанные с использованием данных рис. 12 и формулы (3), а также радиусы эквивалентных сфер, моделирующих надмолекулярную структуру раствора и связанных с τ соотношением

$$R_\tau = \left(\frac{kT\tau}{4\pi\eta_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

где η_0 — вязкость растворителя.

(Отсутствие дисперсии Δn в области частот до $2,5 \text{ кгц}$ в молекулярном растворе C_6 (кривая 1 рис. 12) и наличие последней в растворах C_{18} связано со значительным различием в их молекулярных весах (табл. 3).) Обнаруженная дисперсия эффекта Керра означает, что за наблюдаемое явление ответственна дипольная ориентация молекулярных агрегатов, а его положительный знак показывает, что направление дипольного момента в агрегате близко к направлению его наибольшей поляризуемости. При этом знак надмолекулярного эффекта Керра соответствует знаку

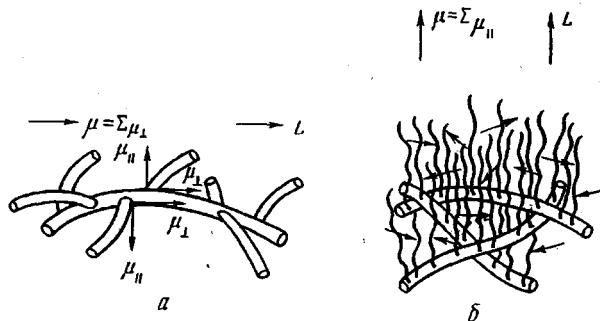


Рис. 13. Объяснение знака и величины электрического двойного лучепреломления в молекулярном (a) и агрегированном (б) растворах полиметакрилилфениловых эфиров алкоцибензойных кислот

эффекта Керра в мономере полиэфира, а также электрооптическим свойствам алкоцибензойных кислот [32]. Причина этого, очевидно, заключается в том, что решающую роль в образовании надмолекулярной организации раствора играет взаимодействие боковых групп, принадлежащих не только одной макромолекуле, но и боковых групп, входящих в состав различных молекул, образующих агрегат. В результате такого взаимодействия осью симметрии, т. е. осью ориентационного порядка L внутри агрегата, является направление боковых цепей, образующих надмолеку-

лярный жидкий кристалл. Направление основных молекулярных цепей в агрегате может быть и не упорядочено (рис. 13).

Как видно из рис. 13, внутри жидкокристаллического агрегата однородно ориентированы не только продольные оси цепных боковых групп макромолекул, но также и продольные составляющие диполей боковых групп μ_{\parallel} , которые играют активную роль в надмолекулярном эффекте, обеспечивая его положительный знак. Нормальные составляющие μ_{\perp} не образуют ориентационно-упорядоченной системы в отличие от того, что имеет место в неагрегированной молекуле полизифиров.

Таким образом, изменение величины и знака эффекта Керра при переходе от растворов мономера к молекулярным растворам полимера и далее к его надмолекулярной структуре связано со спецификой строения боковых групп, способствующих образованию мезоморфных структур как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях.

Рассмотренные выше два типа кристаллоподобных молекул — полизицианаты и полизифиры алcoxисибензойных кислот — представляют два крайне противоположных случая внутримолекулярных взаимодействий, приводящих к кристаллоподобной структуре. В первом случае решающую роль играет близкодействие (типа сопряжений) вдоль основной однотяжевой цепи, во втором — взаимодействие в цепных боковых группах. Однако в обоих случаях эти взаимодействия приводят к образованию высокоупорядоченных структур, ориентационный порядок которых имеет не только осевой, но и полярный характер, а степень этого порядка близка к упорядоченности нематических мезофаз.

Описанные выше конформационные, гидродинамические, динамооптические и электрооптические свойства макромолекул этих двух типов весьма различны. Так, например, как постоянные Керра, так и динамооптические постоянные у них противоположны по знаку, что является непосредственным следствием различия в структуре их мономерного звена.

Однако свойством, характерным для обоих полимеров, является совпадение для каждого из них знаков динамического и электрического двойного лучепреломления (для изоцианатов знак положителен, для полизифиров — отрицателен). Последнее обстоятельство не случайно и, как нам кажется, является проявлением общей закономерности, которая может быть выражена следующим образом. Если в цепной молекуле осуществляется дальняя корреляция каких-либо свойств, то независимо от структуры мономерного звена эта корреляция имеет место вдоль по цепи. Поэтому продольная геометрическая ось молекулы (направление наибольшей ее протяженности) является одновременно осью симметрии, как ее оптических, так и полярных свойств.

Ленинградский государственный
университет
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, В. С. Сказка, Е. И. Рюмцев, J. Polymer Sci., C16, 3205, 1968.
2. D. Grothers, B. Zimm, J. Molec. Biol., 12, 525, 1965.
3. H. B. Gray, V. A. Bloomfield, I. E. Hearst, J. Chem. Phys., 46, 1493, 1967.
4. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Л. Н. Квитченко, Высокомолек. соед., 7, 2001, 1965.
5. I. D. Watson, F. H. C. Grick, Nature, 171, 737, 1953.
6. I. E. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960; J. Polymer Sci., C1, 83, 1963.
7. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Высокомолек. соед., 7, 1477, 1965.
8. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, Е. Л. Виноградов, Г. И. Охрименко, А. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., A9, 3, 1967; A10, 547, 1968.

Поступила в редакцию
21 X 1970

9. V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 866, 1960.
10. G. Natta, J. Di Pietro, M. Cambini, Makromolek. Chem., **56**, 200, 1962.
11. W. Burchard, Makromolek. Chem., **67**, 182, 1963.
12. N. S. Schneider, S. Furusaki, R. Lenz, J. Polymer Sci., **A3**, 933, 1965.
13. H. Yu, J. Bur, L. I. Fetters, J. Chem. Phys., **44**, 2568, 1966.
14. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Дрягилева, Высокомолек. соед., **A10**, 2132, 1968.
15. Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., **A9**, 2236, 2591, 1967.
16. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., **A9**, 2528, 1967.
17. В. Н. Цветков, Успехи химии, **38**, 1674, 1969.
18. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A11**, 132, 1969.
19. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebn. exakt. Naturwiss., **25**, 100, 1951.
20. G. Rörood, Monatsh. Chemie, **80**, 251, 1949.
21. R. Simha, J. Phys. Chem., **44**, 25, 1940.
22. F. Perrin, J. Phys. rad., **7**, 1, 1936.
23. J. Burgers, Proc. Acad. Sci., Amsterdam, **45**, 9, 1942.
24. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, J. Polymer Sci., **14**, 193, 1953.
25. J. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., **37**, 1425, 1962.
26. S. Broersma, J. Chem. Phys., **33**, 1626, 1960.
27. J. Hearst, J. Chem. Phys., **38**, 1062, 1963.
28. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 894, 1962; **7**, 1468, 1965.
29. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, **165**, 360, 1965; **192**, 380, 1970.
30. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Докл. АН СССР, **168**, 621, 1966.
31. Н. Веноит, J. Phys. Chem., **57**, 958, 1953.
32. Е. И. Рюмцев, В. Н. Цветков, Оптика и спектроскопия, **26**, 607, 1969.

CRYSTALLINE-LIKE CHAIN MOLECULES

V. N. Tsvetkov, E. I. Ryumtsev, I. N. Shtennikova

Summary

Two types of crystalline-like structures in polymer molecules were investigated. In one of them the decisive role in structure formation is played by short range forces (such as conjugation) along the main backbone of the chain. In the second one the decisive role is played by interaction between the side groups of the polymer chain. Conformational, hydrodynamic, dynamo-optical and electrophysical properties of both these types of polymer molecular structures are described.