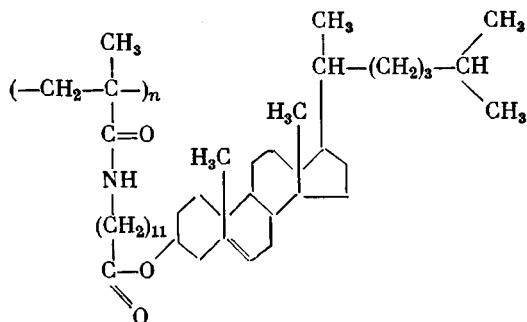


**ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ
И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК
В МАКРОМОЛЕКУЛАХ ХОЛЕСТЕРИНОВОГО ЭФИРА
ПОЛИ-N-МЕТАКРИЛОИЛ- ω -АМИНОЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. Н. Степанова,
Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ**

Широкое исследование специфики жидкокристаллического состояния полимерных систем предопределяет изучение структуры этих соединений на молекулярном уровне. Особенности конформационного состояния изолированных макромолекул, взаимная ориентация боковых полярных групп могут быть существенными характеристиками, определяющими жидкокристаллическое состояние в блочном полимере. В связи с этим было предпринято исследование дипольных моментов в разбавленных растворах холестеринового эфира N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты (ХМАЛК) и его полимера (ПХМАЛК). Структурная формула мономерного звена приведена ниже



Дипольный момент макромолекулы в совокупности с дипольным моментом мономерного звена является важной структурной характеристикой, непосредственно определяющей ориентацию боковых полярных групп изолированной полимерной цепи.

Синтез ХМАЛК, условия полимеризации и исследование оптических свойств ПХМАЛК, устанавливающих жидкокристаллическую структуру данных соединений, приведены в работах [1—3]. Дипольные моменты определяли в температурном интервале 20—90° в толуоле по методу разбавленных растворов Дебая с экстраполяцией на бесконечное разбавление. Методика измерения подробно описана в [4]. Расчет проводили по формуле

$$\mu = 0,0128 (P_{2\infty} - R)T^{1/2}$$

$$P_{2\infty} = \frac{3\alpha v_0}{(\epsilon_0 + 2)^2} M + (v_0 + \beta) \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} M,$$

где μ — дипольный момент, R — молекулярная рефракция, $P_{2\infty}$, ϵ_0 , v_0 — мольная поляризация, диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении. Значения $\alpha = (d\epsilon/dw_2)_{w_2=0}$ и $\beta = (dv/dw_2)_{w_2=0}$ определяли из зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема от весовой концентрации в растворе w_2 .

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведена концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ растворов ПХМАЛК в толуоле. Как видно из представленных данных, при концентрациях более 0,35% в зависимости ϵ — T имеет место резкое отклонение от линейности. Подобное явление наблюдалось при исследовании дипольного момента полиоктадецилакриламида (ПАА-18) [5]. Химическая структура монозвена ПАА-18 во многом сходна с ПХМАЛК. В ПАА-18 и в ПХМАЛК ос-

новная цепь соединена с боковой через амидную группу. Отсутствие в ПАА-18 объемной холестериновой группы позволяет рассматривать этот полимер как промежуточное по сложности структуры модельное соединение при изучении ПХМАЛК. При исследовании дипольных моментов ПАА-18 было показано, что отклонение концентрационной зависимости ϵ от линейной отражает наличие межмолекулярной агрегации, обусловленной образованием водородной связи между амидными группами раз-

Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости растворов ПХМАЛК в толуоле от концентрации полимера при 20°

Рис. 2. Зависимость α (a), β (б), дипольного момента (μ) и корреляционного параметра (g) от температуры для ХМАЛК (1) и ПХМАЛК (2): кривая 1' — корреляционный параметр ПАА-18

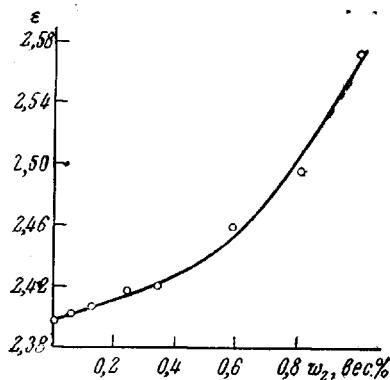


Рис. 1

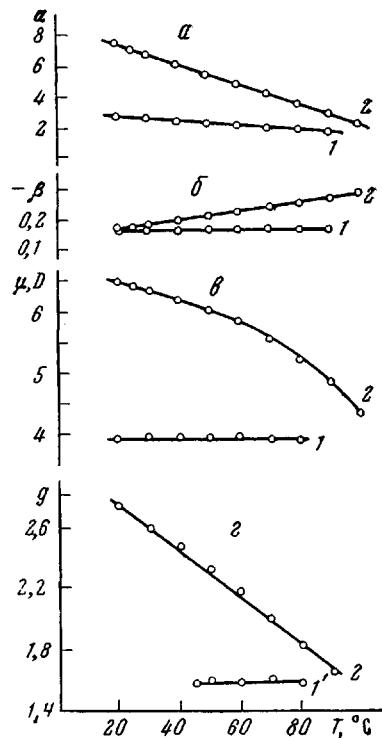


Рис. 2

личных макромолекул. Исходя из того, что в монозвене ПХМАЛК имеются амидные группы, можно полагать, что указанное явление связано также с наличием водородной связи в растворах ПХМАЛК в толуоле при концентрациях $> 0,35\%$. Поэтому при оценке дипольных моментов рассматривалась только область линейного изменения диэлектрической проницаемости от концентрации.

На рис. 2, а, б приведены температурные зависимости α , β для ХМАЛК и ПХМАЛК, на основании которых были рассчитаны их дипольные моменты. Как видно из рис. 2, в, дипольный момент ХМАЛК составляет 4 дебая и во всем температурном интервале остается постоянным. Этот факт позволяет установить условия внутреннего вращения в молекуле ХМАЛК. Наличие в молекуле ХМАЛК двух полярных групп — амидной ($\mu = 3,7$ дебая) и сложноэфирной ($\mu = 1,7$ дебая) разделенных гибким участком (CH_2)₁₁, предопределяет проявление поворотной изомерии в данном соединении. Однако отсутствие температурной зависимости дипольного момента является прямым указанием на преобладание одного поворотного изомера и сильной заторможенности внутреннего вращения [6]. Не исключено, что отсутствие внутреннего вращения в молекуле ХМАЛК может быть обусловлено возможностью образования внутримолекулярной водородной связи.

В отличие от мономера температурная зависимость дипольного момента ПХМАЛК имеет иной характер. Обращают на себя внимание два обстоя-

тельства. Во-первых, во всем температурном интервале дипольный момент ПХМАЛК больше, чем дипольный момент ХМАЛК. Во-вторых, при повышении температуры происходит уменьшение дипольного момента от 6,5 до 4,5 дебая (25° — 80°). Как указывалось ранее [7], анализ конформационных свойств полимерной цепи при исследовании дипольных моментов гребнеобразных полимеров целесообразно проводить при сопоставлении корреляционного параметра $g = \mu_{\text{эф}}^2/\mu_0^2$, где $\mu = \mu_{\text{эф}}$ — дипольный момент на монозвено полимера и $\mu = \mu_0$ — дипольный момент мономера. Эта величина непосредственно отражает взаимную корреляцию боковых групп цепи. На рис. 2, g приведена температурная зависимость g . Из приведенных данных видно, что величина $g > 1$ во всем температурном интервале. Ранее $g > 1$ для полимеров гребнеобразной структуры было обнаружено при исследовании дипольных моментов ПАА-18, где $g = 1,6$ [8]. Для ПХМАЛК при 25° $g = 2,6$, что существенно превышает соответствующее значение g для ПАА-18. Значение $g = 1,6$ для ПАА-18 отражало реализацию направленной корреляции в ориентации полярных групп звеньев одной и той же цепи за счет наличия внутримолекулярной водородной связи. Однако если в ПАА-18 ориентационный порядок боковых цепей определяется в основном внутримолекулярной водородной связью, то в ПХМАЛК можно предположить, что, помимо водородной связи, существенное влияние должно вносить взаимодействие объемных холестериновых групп. С этой точки зрения особенно важно выявление вклада того или иного типа взаимодействия в ориентационной упорядоченности боковых цепей. Большое значение g в ПХМАЛК свидетельствует о высокой степени ориентационного порядка в боковых цепях этого полимера. Если предположить, что механизм образования водородной связи в ПАА-18 и ПХМАЛК идентичен, то существенный вклад во внутримолекулярную упорядоченность должно вносить взаимодействие объемных холестериновых групп. Исходя из этого, в изолированном клубке ПХМАЛК в растворе можно выделить ряд элементов структурной организации на молекулярном уровне. Высокая степень внутримолекулярной организации, которая фиксируется по аномально большому для полимеров корреляционному параметру, определяется, по-видимому, тем обстоятельством, что в пределах одного макромолекулярного клубка реализуется подобие сетчатой структуры. При этом, с одной стороны, узлами сетки являются группы соседних монозвеньев, образующих водородную связь. С другой стороны — дисперсионное взаимодействие холестериновых групп обусловливает также наличие определенной сетки физических узлов. Однако дефектность подобной структуры является достаточно высокой, о чем свидетельствует резкое изменение корреляционного параметра g с температурой. Из рис. 2, g видно, что для ПАА-18, для которого характерно только наличие внутримолекулярной водородной связи, значение g в интервале температур 40 — 90° остается постоянным [8]. Для ПХМАЛК g уменьшается от 2,6 при 25° до 1,6 при 90° . Значение температурного коэффициента корреляционного параметра в этой области температур составляет $dg/dT = 1,8 \cdot 10^{-1} \text{ град}^{-1}$, что на два порядка больше dg/dT для обычных гребнеобразных полимеров [7]. Исходя из этого, можно полагать, что большая конформационная нестабильность ПХМАЛК, вытекающая из значения температурного коэффициента корреляционного параметра, определяется в первую очередь разрушением узлов сетки, образованных в результате взаимодействия холестериновых групп. Интенсивного разрушения сетки водородных связей в данных условиях не происходит, так как при 90° значение $g > 1$, что отражает наличие внутримолекулярной водородной связи в системе.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

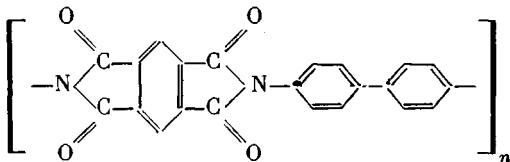
1. Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по жидким кристаллам, Иваново, 1974, стр. 214.
 2. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Рефераты докладов XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Сб. 2, «Наука», 1975, стр. 164.
 3. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 227, 1412, 1976.
 4. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A12, 1315, 1970.
 5. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. М. Моисеенко, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A18, 550, 1976.
 6. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд-во иностр. лит., 1957.
 7. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B17, 397, 1975.
 8. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, В. М. Моисеенко, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B18, 229, 1976.
-

УДК 541.64 : 543.422.4

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИИМИДНОЙ ПЛЕНКИ

**Н. В. Михайлова, Л. Н. Кураева, |В. Н. Никитин|,
В. М. Золотарев**

В статье рассмотрена ориентация макромолекул на поверхности и в объеме пленок полииамида толщиной 4 и 40 мкм, полученного на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и 4,4'-диаминофенилена (ПМБ)



Пленки исходной полиамидокислоты (ПАК) готовили путем отливки раствора полимера в ДМФ на стеклянную подложку.

Образцы получали вытяжкой пленок ПАК на 150–180% над парами ДМФ с последующей термообработкой при 260° в течение 1 часа.

Спектры пропускания регистрировали на спектрофотометре UR-20, а спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) — на спектрофотометре Хитачи EPI-G3 с приставкой МНПВО-1 [1]. В эксперименте использовали поляризатор на AgCl и элемент из KPC-5, число отражений — 2, $\theta = 45^\circ$.

Из анализа спектров пропускания и МНПВО исходной пленки ПАК следует их большое сходство. Обращает на себя внимание, что в спектре МНПВО интенсивности *s*- и *p*-полос приблизительно равны (рис. 1.) Этот факт с учетом того, что для изотропного образца отношение оптических плотностей *s*- и *p*-полос D_p/D_s , согласно теории должно равняться двум и, принимая во внимание влияние неидеального контакта между пленкой и элементом МНПВО на интенсивности *s*- и *p*-полос, указывает на отсутствие ориентации на поверхности. По спектрам пропускания установлено отсутствие ориентации и в объеме.

В спектрах пленок, хранившихся на воздухе при комнатной температуре, наблюдается поглощение при 1780 и 1380 см⁻¹, обусловленное колебаниями групп C=O и C—N в цикле, представленное перегибами в спектре пропускания и слабыми, но четкими полосами в спектре МНПВО. Интенсивность этих полос со временем растет. Полученные данные свидетельствуют о том, что уже в естественных условиях начинается процесс имидизации на поверхности образца.