

УДК 541.64:543.422.4:539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ДОМЕНОВ ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

***Б. З. Волчек, А. В. Грибанов, А. И. Колычев,
А. В. Пуркина, Г. П. Власов, Л. А. Овсянникова***

Методом ИК-спектроскопии исследованы жидкокристаллические растворы поли- γ -бензил-L-глутамата, ориентированные за счет «пристенного эффекта» стенок кюветы, в одно- и двухкомпонентном растворителе. Определены степени ориентации полимера и растворителя в жидкокристаллических доменах. Исследована кинетика ориентации полимера в жидкокристаллическом растворе и зависимость максимальной степени ориентации полимера от концентрации его в растворе.

Существование жидкокристаллического состояния синтетических полимеров экспериментально было обнаружено в концентрированных растворах поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) [1]. К настоящему времени известно несколько систем полимерных растворов, способных при соответствующих условиях находиться в жидкокристаллическом состоянии. К ним относятся растворы поли- n -бензамида в H_2SO_4 и ДМАА с добавками LiCl [2], поли- n -терефталамида в H_2SO_4 [3] и др. Одной из особенностей жидкокристаллических растворов является их способность достаточно легко ориентироваться под воздействием внешних полей: магнитного [4], электрического [5] и механического [6]. Ориентация макромолекул, наблюдаемая приложении к жидкокристаллическому полимерному раствору магнитного или электрического полей, несмотря на разный механизм ориентации макромолекул этими полями, связана с присутствием в растворе достаточно большого конгломерата макромолекул, расположенных определенным образом относительно друг друга. Поэтому факт ориентации растворов в таких полях является объективным критерием образования жидкокристаллического состояния. Ориентация концентрированных растворов механическим полем может быть связана как с ориентацией «отдельных жестких макромолекул», так и жидкокристаллических доменов. Ориентация жидкокристаллических полимерных доменов под действием магнитного поля может быть зафиксирована методом ЯМР [4]. Этот метод фиксирует ориентацию молекул растворителя вблизи полимерных жидкокристаллических доменов. Однако количественная оценка ориентации молекул растворителя в этом случае затруднена [7]. Информацию о степени ориентации макромолекул полимера под действием внешних полей в принципе можно получить на основании данных, полученных методом ИК-спектроскопии [6]. Однако осложняющим обстоятельством при таких оценках является так называемый «пристенный эффект» ориентации [8], который может исказить как картину зависимости степени ориентации молекул от величины внешнего поля, так и само распределение молекул в пространстве, поскольку известно, что ориентирующее действие подложки на низкомолекулярных жидких кристаллах проявляется в толщинах до 100 нм. Так как все известные в настоящее время жидкокристаллические поли-

мерные системы образованы макромолекулами с полярными группами, а концентрации полимерных растворов, необходимые для образования жидкого кристалла, составляют $\sim 10\text{--}24$ (вес./об.) %, толщины кювет, применяемые при исследовании этих систем методом ИК-спектроскопии, равны $\sim 10\text{--}100$ нм. Все это вместе взятое определяет возможность сильного «пристенного эффекта» в таких системах. Учитывая, что ориентирующее действие подложки в случае низкомолекулярных жидких кристаллов оказывается гораздо большим, чем действие каких-либо других внешних полей, мы предприняли попытку изучения ориентирующего действия подложек, прозрачных в ИК-области спектра, с целью определения строения жидкокристаллических полимерных доменов, в частности взаимной степени ориентации молекул полимера и растворителя.

Исследовали нефракционированные образцы ПБГ молекулярной массы $(75\text{--}300)\cdot10^3$, полученные конденсацией соответствующего ε -карбоксиангидрида в бензole с триэтиламином в качестве инициатора. Для удаления следов воды (с поверхности) ПБГ перед растворением сушили над P_2O_5 в течение 3–4 час. при 50° . Растворители – дихлорметан, дифторхлоруксусную кислоту очищали и перегоняли непосредственно перед приготовлением раствора. Спектры ПМР регистрировали на приборе C-60 HL фирмы JEOL. ИК-спектры поглощения регистрировали на приборе UR-20. Образцы готовили в ампулах диаметром 5 мм и выдерживали в них 7–30 дней.

На рис. 1 приведен ИК-спектр поглощения концентрированного раствора ПБГ в кювете из KBr толщиной 11 нм. Расщепление сигналов протонов ДХМ и вид расщепленных компонент, полученных методом ЯМР (рис. 2), указывает на то, что исследуемый раствор ПБГ является гомогенным и на-

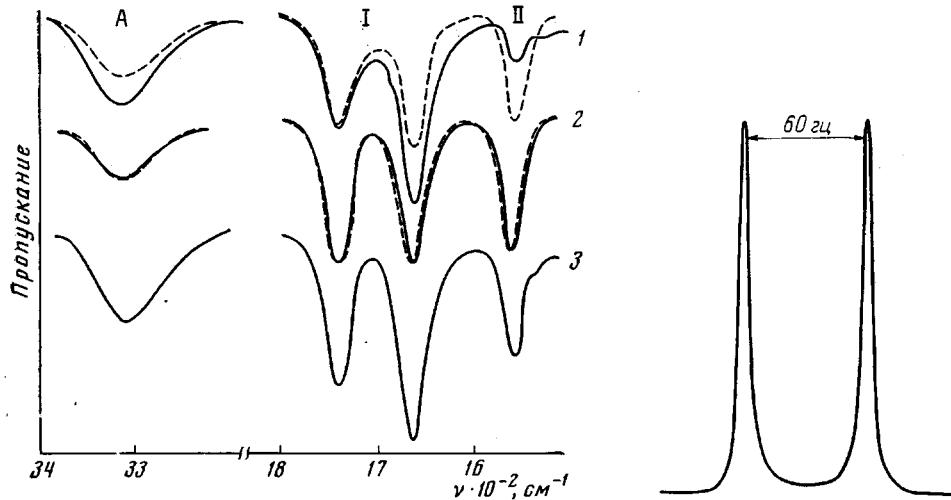


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры поглощения раствора ПБГ (32 вес.(об.)%) сразу после заполнения кюветы (1), через 40 час. после заполнения (2) и в кювете, обработанной диметилдихлорсиланом (3); полосы поглощения: А – амид А, I – Амид I, II – Амид II; сплошные линии – параллельная, пунктир – перпендикулярная ориентация

Рис. 2. Расщепление сигналов протонов ДХМ в ЯМР-спектре раствора ПБГ в ДХМ

ходится в жидкокристаллическом состоянии. Как видно из рис. 1 (спектры 1, 2), со временем ИК-спектр этого раствора претерпевает существенные изменения: дихроизм полос поглощения Амид I, Амид II и Амид А исчезает; происходят значительные изменения в интенсивностях ряда колебаний. Первоначальный дихроизм, наблюдаемый в образце после помешания его в кювету, объясняется действием механического поля, обусловленного перемещением раствора при его заливке в кювету. Этот дихроизм может быть вызван как ориентацией отдельных жесткоцепных молекул

ПБГ, так и жидкокристаллических доменов. Известно, что дихроизм в ИК-спектрах поглощения ПБГ при действии механического поля наблюдался даже в достаточно разбавленных растворах [9]. Уменьшение и последующее исчезновение дихроизма связано или с броуновским движением молекул, или с переориентацией макромолекул, происходящей в результате «пристенного эффекта». На рис. 3 приведены значения оптических плотностей полос Амид I, Амид A и Амид II (с учетом поправки, связанной с дихроизмом поглощения полос [10]) в зависимости от времени выдерживания раствора в кювете. Учитывая, что ни толщина кювет, ни конформационное строение поли- γ -бензил-L-глутамата не меняются во времени, уменьшение оптических плотностей полос Амид I и Амид A может быть объяснено такой ориентацией молекулярных цепей ПБГ, когда направления моментов перехода этих колебаний выходят из плоскости образца. Это в свою очередь означает, что часть молекулярных цепей ПБГ ориентируется перпендикулярно поверхности кюветы. Такая ориентация жидкокристаллических доменов ПБГ подтверждается и тем, что интенсивность полос Амид I и Амид A возрастает при наклоне поверхностей кюветы к направлению падающего луча. (В этом случае в качестве кюветы были использованы две прямоугольные призмы из NaCl с углом 20°.)

Отмеченный эффект, заключающийся в ориентации макромолекул ПБГ перпендикулярно стенкам кюветы, не наблюдается, если поверхности кюветы обработаны диметилдихлорсиланом. В этом случае отношение оптических плотностей полос Амид I и Амид II такое же, как в спектре разбавленного раствора (рис. 1, спектр 3). Таким образом, для жидкокристаллических полимерных растворов, так же как для низкомолекулярных жидких кристаллов, наблюдается «пристенный эффект» ориентации. Однако в случае низкомолекулярных жидких кристаллов молекулярную ориентацию, фиксируемую по дихроизму в ИК-спектрах, наблюдали лишь при специальной обработке пластин кюветы [11], и эта ориентация была далека от совершенства [12]. При ориентации же полимерных жидкокристаллических доменов мы использовали кюветы из NaCl, KBr, CaF₂ без дополнительной обработки пластин. Ориентирующее действие перечисленных материалов было одинаковым.

Степень ориентации молекулярных цепей ПБГ под действием стенок кюветы определяли из следующего выражения *:

$$\left(\frac{D_{\text{AMI}}}{D_{\text{AMII}}} \right)_{\text{оп}} \frac{1/2 \sin^2 \theta_{\text{AMI}} + C}{1/2 \sin^2 \theta_{\text{AMII}} + C} = \left(\frac{D_{\text{AMI}}}{D_{\text{AMII}}} \right)_{\text{неор}}, \quad (1)$$

где $C = 1/3(1-f)/f$, f – степень ориентации молекулярных цепей ПБГ; $\theta_{\text{AMI}}(\theta_{\text{AMII}})$ – угол между моментом перехода колебания Амид I (Амид II) и осью спирали; $(D_{\text{AMI}}/D_{\text{AMII}})_{\text{оп}}$ и $\left(\frac{D_{\text{AMI}}}{D_{\text{AMII}}} \right)_{\text{неор}}$ – отношение оптических плотностей полос Амид I и Амид II в спектре ориентированного и неориентированного образцов соответственно.

На рис. 4 представлена зависимость f молекулярных цепей ПБГ от времени нахождения раствора в кювете. Как видно, предельное значение $f=0,95$. Это означает, что жидкокристаллические полимерные домены ориентированы практически полностью, и мы имеем дело с «моноокристаллом» ПБГ, в котором оси полимерных молекул расположены перпендикулярно стенкам кюветы.

Из рис. 5 видно, что максимальная степень ориентации достигается при концентрации полимера 9 вес. (об.) %, что для данной молекулярной массы полимера соответствует «критической концентрации» в уравнении Флори [13].

* В формуле (1) использовали отношение оптических плотностей двух полос поглощения вследствие трудности измерения толщины образцов.

Кинетика ориентации жидкокристаллических полимерных систем под влиянием «пристенного эффекта» сильно отличается от кинетики ориентации низкомолекулярных жидких кристаллов. В то время как низкомолекулярные жидкокристаллические системы ориентируются практически мгновенно, время ориентации высокомолекулярных жидких кристаллов существенно больше.

Так, в случае жидкокристаллических растворов ПБГ время достижения полной ориентации изменялось от 2–3 мин. до 100 час. В настоящее время

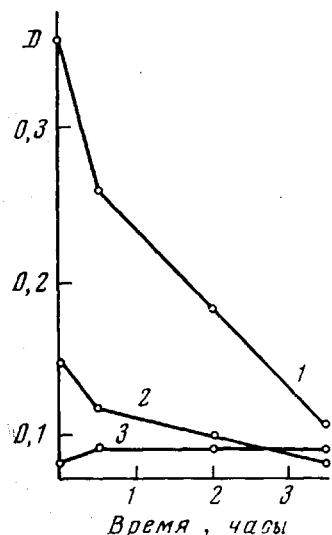


Рис. 3

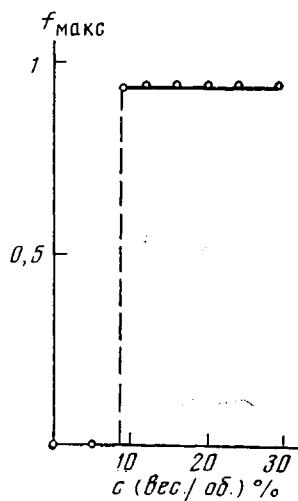


Рис. 5

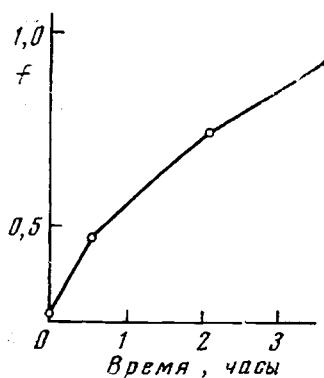


Рис. 4

Рис. 3. Изменение оптической плотности полос Амид А (1), Амид II (2) и Амид I (3) в ИК-спектре раствора ПБГ ($M=300 \cdot 10^3$) от времени

Рис. 4. Зависимость степени ориентации f макромолекул ПБГ ($M=300 \cdot 10^3$) от времени

Рис. 5. Зависимость максимальной степени ориентации f_{\max} макромолекул ПБГ ($M=120 \cdot 10^3$) от концентрации полимера c

трудно оценить все факторы, влияющие на кинетику ориентации жидкокристаллических доменов за счет «пристенного эффекта». Одной из причин этого является невозможность точно характеризовать состояние поверхности пластин. Однако можно указать некоторые основные факторы, влияющие на кинетику ориентации. Одним из основных является вязкость жидкокристаллических полимерных растворов. Так, для полностью анизотропного раствора время полной ориентации зависит от молекулярной массы образца. Для образцов с $M=81 \cdot 10^3$ полная ориентация достигается за 10 мин., для образцов с $M=140 \cdot 10^3$ — за 60 мин. и для образцов с $M=300 \cdot 10^3$ — за 120 мин. (концентрация полимера в растворах 24 (вес./об.) %, пластины из NaCl, толщина кюветы ~ 14 нм). Вторым фактором, влияющим на кинетику ориентации, является толщина кюветы. Например, для растворов ПБГ в дихлорметане ($M=81 \cdot 10^3$, концентрация

полимера 30 (вес./об.) %) при толщинах кюветы 7–8 нм ориентация практически не наблюдается, увеличение толщины кюветы до 14–15 нм приводит к тому, что ориентация макромолекул ПБГ происходит за 10–15 мин. Отсутствие ориентационного эффекта при малых толщинах, вероятно, связано с соизмеримостью одного из размеров жидкокристаллического домена с толщиной кюветы. Еще одним фактором, влияющим на скорость ориентации, является состав растворителя. Как было показано нами [7], жидкокристаллическое состояние ПБГ существует и в смешанном растворителе, содержащем сильную органическую кислоту (например, система дихлорметан – дифторхлоруксусная кислота). Для таких систем было установлено, что в присутствии уже небольшого количества кислоты (~1%) значительно уменьшается время ориентации жидкокристаллического раствора. Это явление может быть связано с уменьшением размеров жидкокристаллических доменов ПБГ за счет разрушения агрегатов молекул ПБГ типа голова – хвост. Такие агрегаты наблюдались даже в разбавленных растворах ПБГ в ДХМ [14].

Возможность получения полностью ориентированных жидкокристаллических полимерных доменов и исследования их ориентации методом ИК-спектроскопии впервые позволила оценить степень ориентации как полимерных цепей, так и молекул растворителя. Нами был исследован жидкокристаллический раствор ПБГ в ДХМ. Степень ориентации ДХМ оценивали по полосе поглощения валентного колебания C–Cl (ν_{C-Cl}). Если предположить, что молекулы ДХМ взаимодействуют с макромолекулами ПБГ в основном по диполь–дипольному механизму и направление дипольного момента ДХМ совпадает с направлением колебательного момента перехода ν_{C-Cl} , то оцененная по формуле (2) степень ориентации молекул ДХМ составляет ~0,15–0,2 в зависимости от концентрации полимера в растворе (20–32 (вес./об.) %)

$$\left(\frac{D_p}{D_n}\right)_{op} \frac{(1+3C_1)(1/2 \sin^2 \theta_2 + C_2)}{(1+3C_2)(1/2 \sin^2 \theta_1 + C_1)} = \left(\frac{D_p}{D_n}\right)_{neop}, \quad (2)$$

где D_p и D_n – оптическая плотность какой-нибудь полосы растворителя и полимера соответственно; индекс 1 относится к растворителю, 2 – к полимеру.

Сравнение ориентации молекул ПБГ и ДХМ подтверждает положение о том, что основная часть молекул растворителя в жидкокристаллических полимерных системах ориентируется слабо [7]. В жидкокристаллических системах ПБГ – смешанный растворитель (дихлорметан – дифторхлоруксусная кислота) наблюдается ориентация связанный дифторхлоруксусной кислоты в зависимости от концентрации ее в растворе (при постоянной концентрации ПБГ 24 (вес./об.) %). Величина отношения D_p/D_n для полосы 1780 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям C=O карбоксильных групп связанный кислоты, меняется от 0,13 до 1,0 в интервале концентраций кислоты 1–17 об. %. Однако количественная интерпретация в данном случае затруднена тем, что связывание кислоты с полимером происходит по двум центрам, по-разному ориентированным относительно оси цепи [15], а полоса связанный кислоты – одна.

Возможность получения полностью ориентированного образца позволила нам прямым образом определить направления моментов перехода основных колебаний ПБГ, которые ранее определялись из модельных соединений [16]. Полученные данные для ряда полос поглощения ПБГ приведены ниже.

Колебание	Амид I	Амид II	Амид A	Валентное C=O эфирной группы
$\theta^*, \text{град.}$				
рассчитанные лит. данные [17]	34	75	25	50

* Углы моментов перехода колебаний к оси цепи ПБГ.

Получение полностью ориентированного образца ПБГ дает возможность решать и обратную задачу — определение параметров вторичной структуры полимера.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Robinson, Trans. Faraday Soc., 52, 571, 1956.
2. В. А. Платонов, Г. Д. Литовченко, В. Г. Куличихин, Т. А. Белоусова, Н. С. Поп-салкин, В. Д. Калмыкова, М. В. Шаблыгин, С. П. Папков, Химич. волокна, 1975, № 4, 36.
3. Г. Д. Литовченко, Г. С. Соколова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Ж. прикл. спектроскопии, 20, 455, 1974.
4. Sh. Sabajima, J. Phys. Soc. Japan, 23, 1070, 1967.
5. E. Iizuka, Biochim. et biophys. acta, 243, 1, 1971.
6. В. А. Платонов, О. А. Ханчик, Т. А. Белоусова, Высокомолек. соед., Б17, 726, 1975.
7. Б. З. Волчек, А. В. Грибанов, А. И. Колыцов, А. В. Пуркина, Г. П. Власов, Л. А. Овсянникова, Высокомолек. соед., А19, 321, 1977.
8. В. Н. Цветков, Уч. зап. Лен. пед. ин-та им. Герцена, т. X, 1938.
9. E. R. Blout, E. Shechter, Biopolymers, 1, 565, 1963.
10. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, Ж. техн. физики, 25, 2486, 1955.
11. P. Chatelain, Bull. Soc. trans. mineral et crystallogr., 66, 105, 1943.
12. М. М. Кусаков, В. Л. Ходжаева, М. В. Шишкина, И. И. Константинов, Кристаллография, 14, 485, 1969.
13. P. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956.
14. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Filipovich, J. Polymer Sci., 38, 73, 1959.
15. Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, Высокомолек. соед., А11, 1563, 1969.
16. I. Sandeman, Proc. Roy. Soc., A232, 105, 1955.
17. M. Tsuboi, J. Polymer Sci., 59, 139, 1962.