

УДК 541.64:539.199:536.7

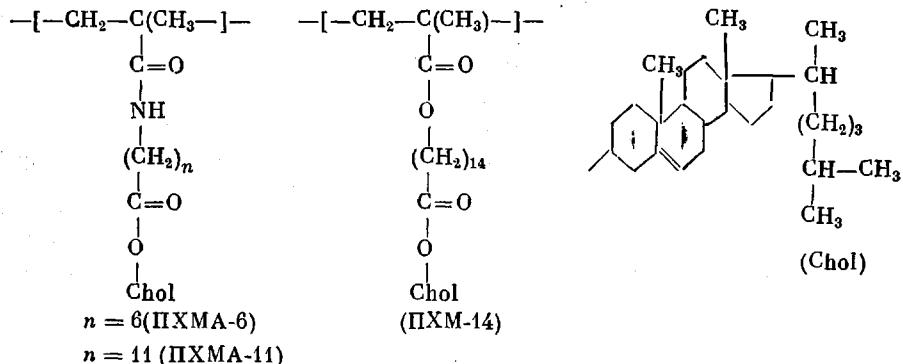
**МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ И МЕЗОФАЗНЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРАХ**

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

Изучены температурно-частотные зависимости $\tan \delta$ для полимеров холестериновых эфиров N-метакрилоил- ω -амино- и ω -оксикарбоновых кислот, содержащих мезогенные холестериновые группы на конце бокового привеска. Показано, что для этих полимеров полярная группа (амидная или сложноэфирная) в основании боковой цепи существенным образом определяет динамическое поведение макромолекул, создавая благоприятные или неблагоприятные условия для реализации жидкокристаллического состояния полимеров. Показаны возможности дизелектрического метода для обнаружения полиморфных структурных переходов в мезофазе и при переходе в изотропное состояние.

Исследование молекулярной подвижности и релаксационного поведения жидкокристаллических полимеров представляет существенный научный интерес как с точки зрения изучения механизма движения отдельных фрагментов макромолекул [1, 2], так и в связи с недавно обнаруженной способностью этих полимеров к ориентации под действием электрического и магнитного полей [3, 4]. Для понимания механизма и кинетики структурных превращений, протекающих в жидкокристаллических полимерах под воздействием внешних полей, необходимо детальное изучение релаксационного поведения этих полимеров, которое только лишь начинается [5, 6].

Цель данной работы — исследование молекулярного движения склонных к образованию жидкокристаллической структуры гребнеобразных холестеринсодержащих полимеров — N-метакрилоил- ω -аминокарбоновых кислот (ПХМА) и ω -метакрилоилоксикарбоновых кислот (ПХМ) [7, 8].



Главное внимание уделено подвижности мезогенных (холестериновых) и смежных с ними полярных групп, связывающих основные цепи с мезогенным фрагментом.

Молекулярную подвижность изучали диэлектрическим методом с привлечением метода ЯМР. Диэлектрические измерения проводили в диапазоне частот 0,06–300 кГц с помощью прибора ГР-9701 при 270–450 К. Образцами служили пленки толщиной 30–50 мкм и диаметром 20–40 мм, изготовленные прессованием или выпариванием растворителей из растворов полимеров с последующей сушкой в вакууме. Измерения проводили в атмосфере высущенного воздуха. Времена спин-решеточной релаксации измеряли на импульсном спектрометре ЯМР при частоте резонанса 18,6 мГц. Синтез полимеров описан в работах [7, 8].

Сопоставление количественных характеристик дипольной релаксации в выбранных для исследования полимерах (в первую очередь – температур релаксационных переходов) дает возможность определить, каким образом замена амидной группы в основании боковой цепи на сложноэфирную оказывается на молекулярной подвижности и жидкокристаллическом состоянии полимеров. Амидные группы не только более полярны по сравнению со сложноэфирными (их дипольные моменты равны 3,8 и 1,8 Д соответственно), но, что особенно важно, способны образовывать водородные связи. Образование сетки водородных связей ведет к заторможенности движения основных цепей и накладывает определенные ограничения на упаковку мезогенных групп [9–11].

Боковая цепь ПХМА-*n* и ПХМ-*n* содержит вторую полярную «сложнозифирную» группу, которая соединяет холестериновый радикал с остальной частью боковой цепи. Обе полярные группы разделены достаточно протяженной линейной последовательностью групп CH₂, поэтому их поляризация должна осуществляться независимым образом [12]. Соответственно на температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь tg δ следует ожидать появления нескольких областей диэлектрической дисперсии. Их происхождение может быть приписано подвижности той или иной полярной группы, что облегчает молекулярную интерпретацию релаксационных переходов.

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости tg δ для образцов ПХМА-6, ПХМА-11 и ПХМ-14.

Для ПХМА-11 в интервале 330–360 К имеется две области tg δ_{макс}. Первая носит релаксационный характер; соответствующая зависимость lg f_{макс} от 1/T носит прямолинейный характер (рис. 3, кривая 1). Рассчитанная по наклону кривой 1 (рис. 3) энергия активации и оцененная экстраполяцией этой зависимости к 1 Гц температура перехода представлена в таблице.

Для выяснения молекулярного происхождения наблюдаемого процесса диэлектрические измерения были дополнены изучением температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации T₁ ПХМА-11 (рис. 4, кривая 1). Эта зависимость имеет несколько областей T₁_{мин}. Высокотемпературную область (450 К), как правило, связывают с α-переходом. Область T₁_{мин} при 375 К хорошо коррелирует с положением рассматриваемого процесса релаксации дипольной поляризации, что следует из совпаде-

Энергия активации ΔU и температуры диэлектрических переходов в холестеринодержащих полимерах и низкомолекулярных моделях – холестерилпелargonате (ХП) и холестерилстеарате (ХС)

Соединение	T, К	ΔU, кДж/моль	T, К	T, К	ΔU, кДж/моль	T, К	
	стеклообразное состояние			α-переход		высокоэластическое и вязкотекущее состояние	
	p	p	c	p	p	c	p
ПХМА-6	–	–	360	–	–	–	–
ПХМА-11	323	360	355	–	–	453	385
ПХМ-14	310	190	–	323	155	423	–
ХП	–	–	348	–	–	–	–
ХС	–	–	348	–	–	–	–

Примечание. p – релаксационный переход, c – структурный переход.

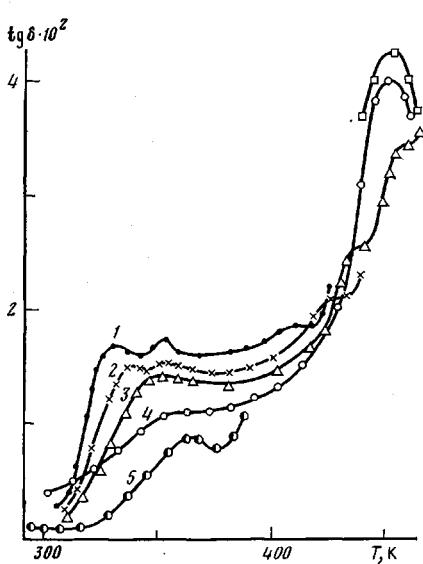


Рис. 1

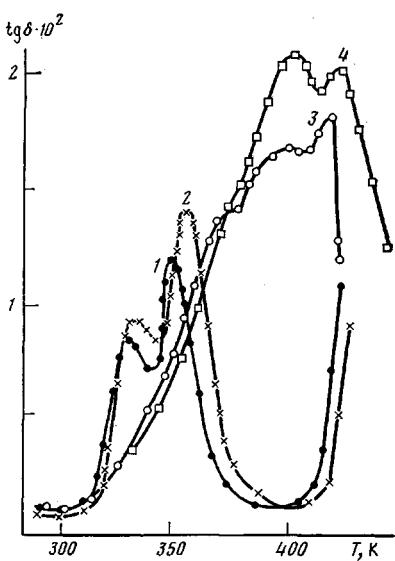


Рис. 2

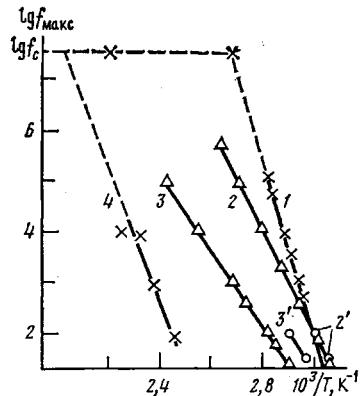


Рис. 3

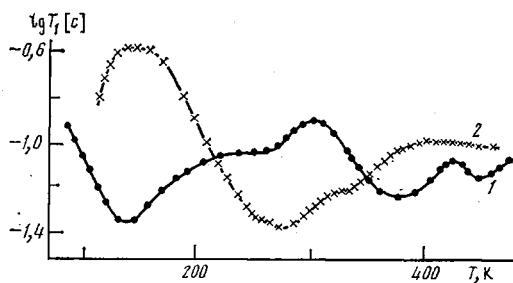


Рис. 4

Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для ПХМА-11 (1–4, 6) и ПХМА-6 (5) при частотах 0,1 (1, 5), 1 (2), 10 (3), 100 (4), и 300 кГц (6)

Рис. 2. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для ПХМ-14 при частотах 0,06 (1), 0,1 (2), 100 (3), и 300 кГц (4)

Рис. 3. Зависимости $\lg f_{\max}$ от обратной температуры для двух релаксационных процессов в ПХМА-11 (1, 4) и ПХМ-14 (2, 3); ПХМ-14, пластифицированный бензолом (2', 3'); f_c – частота корреляции

Рис. 4. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации для ПХМА-11 (1) и метилового эфира поли-N-метакрилоил-ω-аминолауриновой кислоты (2)

ния величин времени корреляции протонов τ_c и дипольной релаксации (рис. 3, кривая 1). Значение частоты корреляции $f_c = 1/2\pi\tau_c$ точно ложится на прямолинейную зависимость $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$, построенную по диэлектрическим данным. Частота корреляции и частота релаксации связаны соотношением $f_{\max}/f_c = 0,628$. Существенно также отметить, что область T_{\min} при 375 К отсутствует у метилового эфира поли-N-метакрилоил-ω-аминолауриновой кислоты, в котором холестериновая группа заменена на CH_3 -группу по сравнению с ПХМА-11 (рис. 4, кривые 1 и 2). На основании вышеприведенных данных можно заключить, что протонная маг-

литная релаксация и диэлектрическая релаксация обусловлены подвижностью одной и той же кинетической единицы — холестериновой группы в совокупности со смежной полярной COO-группой, и, возможно, несколькими соседними CH₂-группами.

Характерное отличие данного релаксационного процесса — необычно высокое для локального движения значение энергии активации. Это связано, по-видимому, с большим объемом кинетической единицы, включающей холестериновый радикал, и, возможно, кооперативностью процесса поляризации.

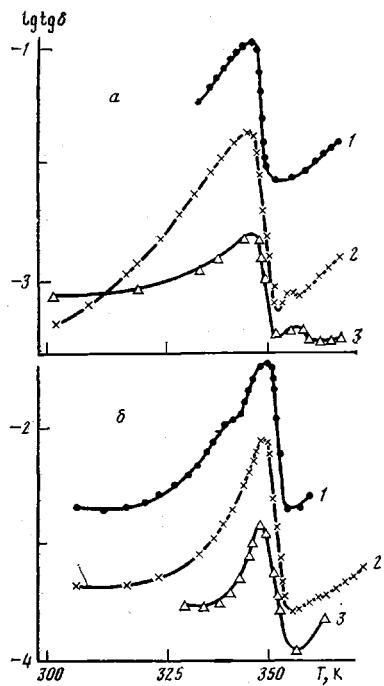


Рис. 5

Рис. 5. Температурные зависимости $\lg \tg \delta$ для ХП (а) и ХС (б) при частотах 0,1 (1), 1 (2) и 10 кГц (3)

Рис. 6. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации для ХП (1) и ХС (2)

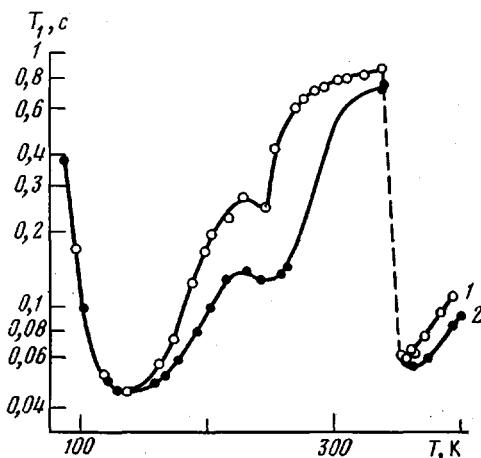


Рис. 6

Температура второй области $\tg \delta_{\max}$, наблюдавшаяся нами в ПХМА-6 и ПХМА-11, не зависит от частоты приложенного электрического поля и составляет 355–360 К. Для идентификации данного перехода были изучены низкомолекулярные холестеринсодержащие соединения, моделирующие структуру концевого фрагмента боковых цепей ПХМА-6 и ПХМА-11 — холестерилпеларгонат и холестерилстеарат: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}-\text{Chol}$ ($n=7$ (ХП) и 16 (ХС)). Для ХП и ХС наблюдали характерную для структурного перехода независимость температуры $\tg \delta_{\max}$ от частоты. Причем температура пика $\tg \delta_{\max}$ не зависит от длины метиленовой последовательности и составляет 348 К для обеих моделей (рис. 5). Следовательно, данный переход связан именно с разупорядочением холестериновых групп. В этом же температурном интервале наблюдали резкое падение времени спин-решеточной релаксации (рис. 6). Характер кривых 1 и 2 однозначно указывает на изменение подвижности протонов холестериновых групп в результате изменения структуры. Исходя из этого, структурный переход в холестеринсодержащих полимерах при 355–360 К можно также связать с переупаковкой мезогенных групп. В полимерах эта перестройка происходит при более высоких температурах, что может быть обусловлено влиянием полимерной цепочки и водородных связей, прощающих боковые цепи. Следует подчеркнуть, что переход локали-

зован в пределах боковых цепей и не затрагивает основной цепи молекулы, так как осуществляется в стеклообразном состоянии. Холестериновые радикалы практически неполярны, наличие же области $\text{tg } \delta_{\max}$, сопровождающей их пространственную перестройку, указывает на совместное с ними движение прилегающей полярной группы COO.

Обнаружение структурного перехода в полимерах диэлектрическим методом означает, что при определенной температуре происходит резкое изменение времен релаксации поляризации соответствующих кинетических единиц. Картина диэлектрического поглощения при этом имеет релаксационную природу: вблизи температуры перехода кривая $\text{tg } \delta(T)$ проявляет рост с типичной для релаксационного процесса зависимостью от частоты. При некоторой температуре рост прерывается структурной трансформацией, если последняя изменяет времена релаксации достаточно большого числа групп, участвующих в данном релаксационном процессе. Эта температура становится температурой кажущегося пика $\text{tg } \delta$ (кажущегося, так как его положение обусловлено не закономерностями релаксации дипольной поляризации, а явлениями, происходящими в самом полимере). Очевидно, что такого рода кажущиеся пики должны наблюдаться при структурных переходах любого типа, если они сопровождаются изменением дипольного момента или подвижности, участвующей в соответствующем релаксационном процессе полярной группы.

Для ПХМ-14 при 330–400 К наблюдали две области релаксации дипольной поляризации (рис. 2). Температуры переходов при 1 Гц и энергии активации этих процессов, определенные из зависимости $\lg f_{\max}$ от $1/T$ (рис. 3, кривые 2, 3), приведены в таблице. Молекулярная интерпретация этих двух близкостоящих процессов требовала отнесения одного из них к α -переходу.

С целью решения этого вопроса был исследован образец ПХМ-14, пластифицированный бензолом (содержание бензола 15 вес. %). Как известно, пластификация — надежный способ идентификации перехода, обусловленного сегментальной подвижностью: в этом случае область α -перехода сдвигается к низким температурам. Как видно из рис. 3, при пластификации первый релаксационный процесс не изменяет своего положения (кривые 2 и 2'), а второй смещается к низким температурам и занимает положение кривой 3'. На этом основании именно второй релаксационный процесс может рассматриваться как α -переход. Значение T_c , определенное диэлектрическим методом, совпадает с T_c , определенной методом дифференциальной сканирующей калориметрии и составляет 323 К [8].

Релаксационный переход в ПХМ-14 при 310 К (1 Гц) локализуется вблизи рассмотренного выше процесса в ПХМА-11, связанного с подвижностью холестериновых и смежных с ними сложноэфирных групп. При этом наибольшее расхождение во временах релаксации при высоких температурах не превышает одного порядка (рис. 3, кривые 1 и 2). Учитывая аналогию структуры концевого участка боковой цепи, а также независимость их локального движения от строения остальной части монозвена, можно высказать предположение об идентичности кинетических единиц и механизма движения в ПХМА-11 и ПХМ-14, ответственного за ориентационную поляризацию. Как следует из сопоставления этих кривых и данных таблицы, энергия активации рассматриваемого процесса в ПХМА-11 выше в ~ 2 раза. Источник указанного торможения в движении холестериновых радикалов в ПХМА-11 по сравнению с ПХМ-14 должен быть приписан влиянию амидных групп. Затрудненность взаимной подстройки холестериновых групп в ПХМА-11 приводит к тому, что для проявления жидкокристаллических свойств в ПХМА-11 требуются определенные условия приготовления образцов [7, 9]. Для ПХМ-14 жидкокристаллическое состояние реализуется независимо от условий препарирования образцов [8]. Из этого можно заключить, что условия образования жидкокристаллической фазы в данного рода системах определяются не только термодинамическими, но и кинетическими свойствами, т. е. подвижностью боковых цепей, несущих мезогенную группу.

По-видимому, сильно взаимодействующие группы, в данном случае амидные, можно рассматривать как фактор, тормозящий структурообразование не только для исследуемых здесь систем, но и для полимеров других классов, в частности, содержащих мезогенные группировки в основной цепи.

Обращает на себя внимание следующий факт: релаксационный процесс, обусловленный подвижностью кинетических единиц, включающих холестериновые группы, наблюдается в преддверии структурного перехода. В ПХМА-11 это структурный переход при 355–360 К, рассмотренный выше, а в ПХМ-14, согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии [8], при 327 К существует мезофазный переход смектик I – смектик II. По-видимому, релаксационный процесс, в результате которого происходит дополнительная подстройка холестериновых радикалов, является необходимым условием последующего структурного перехода в пределах мезофазы.

Структурный переход в ПХМА-11 и ПХМ-14 при 453 и 423 К соответственно мы связываем с переходом мезофаза – изотропный расплав, так как температура пика $\text{tg } \delta$ совпадает с температурой просветления, определенной оптическими методами [7, 8]. Таким образом, показано, что диэлектрический метод фиксирует исчезновение структурной упорядоченности в расположении холестериновых радикалов. Соответствующий процесс в ПХМА-6 наблюдать не удалось из-за высоких потерь вследствие электропроводности материала.

В ПХМА-11 в высокоэластическом состоянии, как и в исследованных ранее полимерах с амидными группами в боковой цепи (полиоктадецилакрил- и метакриламид) [13, 14], в области температур 400–430 К при частотах звукового диапазона наблюдали релаксационный процесс (рис. 1), температурно-частотные координаты которого представлены кривой 4 на рис. 3. Механизм этого процесса еще не ясен, но, как и в случае полиоктадецилакрил- метакриламида, происхождение его следует связать с присутствием в молекуле амидной группы.

Таким образом, на примере изученных холестеринсодержащих полимеров показана возможность применения метода дипольной поляризации для изучения структурных переходов, связанных с полиморфными превращениями или плавлением мезофазы. Специфика диэлектрического метода, состоящая в исследовании взаимодействий и движения полярных групп, облегчает идентификацию элементов монозвена, участвующих в образовании структурного порядка. Изучение релаксационных процессов, предшествующих или сопровождающих структурные перестройки мезофазного характера, выявляет необходимые кинетические предпосылки для реализации жидкокристаллического состояния того или иного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., Химия, 1980.
2. Шибаев В. П., Платэ Н. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, № 2, с. 230.
3. Tal'roze R. V., Kostromin S. G., Shibaev V. P., Platé N. A., Kresse H., Sauer K., Demus D. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1981, B. 2, № 3, S. 305.
4. Piskunov M. V., Kostromin S. G., Stroganov L. B., Shibaev V. P., Platé N. A. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1982, B. 2, № 4, S. 443.
5. Kresse H., Tal'roze R. V. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1981, B. 2, № 3, S. 369.
6. Kresse H., Kostromin S. G., Shibaev V. P. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1982, B. 3, № 6, S. 509.
7. Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 1412.
8. Шибаев В. П., Харитонов А. В., Фрейдзон Я. С., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1849.
9. Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Кустова Н. Н., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1083.
10. Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Агранович И. М., Паутов В. Д., Ануфриева Е. В., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2601.
11. Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 3.

12. Борисова Т. И., Михайлов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1961, т. 3, № 12, с. 1779.
13. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Шибаев В. П., Моисеенко В. М., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1218.
14. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1669.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27.I.1983

MOLECULAR MOTION AND INTERPHASE TRANSITIONS
IN COMB-LIKE CHOLESTEROL-CONTAINING POLYMERS

Borisova T. I., Burshtein L. L., Nikonorova N. A.,
Freidzon Ya. S., Shibaev V. P., Plate N. A.

S u m m a r y

The temperature-frequency dependences of $\text{tg } \delta$ for polymers of cholesterol esters of N-methacryloyl- ω -amino- and ω -oxycarboxylic acids containing mesogenic cholesterol groups at the end of a side fragment have been studied. The dynamic behaviour of macromolecules of these polymers is shown to depend essentially on the polar group (amide or ester) in the base of the side chain providing suitable or non-suitable conditions for realization of liquid-crystalline state. The possibilities of the dielectric method for detection of polymorphous transitions in mesophase and at transition into isotropic state are shown.