

УДК 541.64:539.2:532.77

ОБРАЗОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРЯДКА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛУЖЕСТКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Волчек Б. З., Пуркина А. В., Медведева Д. А.,
Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Власов Г. П.

Методами поляризационной микроскопии и ИК-спектроскопии изучено влияние механизма гибкости полужестких полимерных молекул на концентрационные границы образования жидкокристаллического состояния и параметры его порядка. Показано, что определяющим фактором при образовании жидкокристаллического порядка является размер жесткого участка полимерной цепи.

В настоящее время теоретически достаточно подробно рассмотрены закономерности образования жидкокристаллического порядка в концентрированных растворах жестких [1, 2] и полужестких макромолекул [3, 4]. В случае полужестких макромолекул механизм гибкости полимерной цепи определяет как границы существования жидкокристаллического состояния, так и параметр его порядка.

Ранее были изучены условия образования жидкокристаллического порядка в растворах жестких макромолекул [5]. В настоящей работе рассмотрены вопросы образования жидкокристаллического порядка в концентрированных растворах полужестких макромолекул двух типов. К первому типу относятся макромолекулы, гибкость которых обусловлена наличием постоянной кривизны полимерной цепи, начиная с определенной ее длины. В этом случае мерой жесткости цепи является ее персистентная длина a . Ко второму типу относятся макромолекулы, гибкость которых обусловлена введением локальных гибких фрагментов различной длины между жесткими участками цепи. Примером полимеров этого типа являются блок-сополимеры, содержащие жесткие и гибкие фрагменты в основной цепи. Образование таких систем рассмотрено в работе [6].

В настоящее время появилось несколько экспериментальных работ по изучению закономерностей образования жидкокристаллического порядка в концентрированных растворах полимеров с персистентным механизмом гибкости [7, 8]. Однако количественная интерпретация полученных данных и сравнение их с теоретическими затруднены, с одной стороны, тем, что значения молекулярных характеристик исследованных в этих работах полимеров неоднозначны, с другой — тем, что невозможно прямое перенесение молекулярных характеристик, полученных в разбавленных растворах, на концентрированные. Последнее обстоятельство может быть связано с возможной агрегацией исследованных полимеров в концентрированных растворах.

Отмеченные трудности в определении границ существования жидкокристаллического порядка в зависимости от молекулярных параметров для первого типа полимеров могут быть преодолены при использовании в качестве объекта исследования образцов поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ). Этот полимер может быть получен в широком интервале молекулярных масс с достаточно узким ММР. Молекулярные параметры ПБГ определены достаточно надежно [9]. Наконец, имеются способы получения ненагрегированных, молекулярных растворов этого полимера в широком диапазоне концентраций [5].

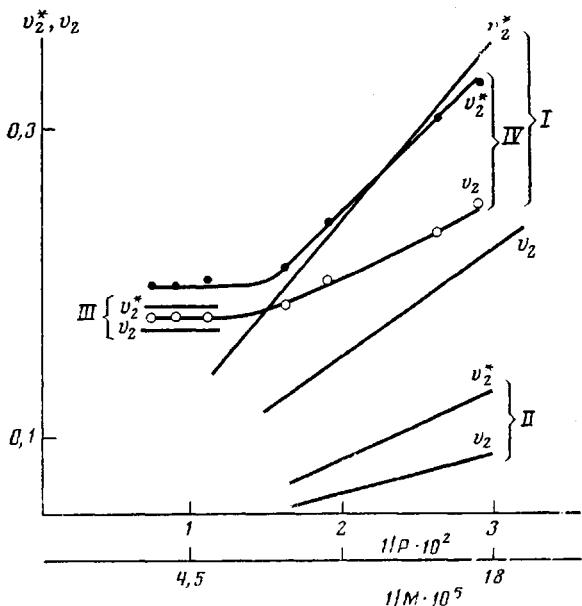


Рис. 1. Теоретические (I–III) и экспериментальные (IV) зависимости границ v_2 и v_2^* от $1/P$ ($1/M$) для раствора ПБГ в смешанном растворителе

В настоящее время хорошо разработаны способы получения блок-сополимеров типа АБ и АБА, где А – блок ПБГ, а Б – блок карбоцепного гибкого полимера, например ПММА, причем в широких пределах возможна вариация длин обоих блоков [6]. Это позволяет использовать такого типа сополимеры, содержащие жесткие и гибкие фрагменты в основной цепи, для исследования закономерностей образования ими жидкокристаллического порядка в растворах и сравнения влияния на эти закономерности механизма гибкости жесткоцепного фрагмента в случае томополимеров и блок-сополимеров.

На рис. 1 представлены теоретические зависимости концентрационных границ перехода раствора жестких стержней из изотропного в двухфазное v_2 и из двухфазного в полностью анизотропное v_2^* состояния от параметра $1/P$ (где P – асимметрия жесткого стержня)¹, полученные в рамках решеточной модели [1] (рис. 1, кривые I) и модели Онзагера – Хохлова [4] для жестких стержней (кривые II) и их предельных значений в случае персистентных цепей (кривые III). На этом же рисунке представлены экспериментально полученные зависимости v_2 и v_2^* от $1/M$ (M – молекулярная масса полимера) для молекул ПБГ в широком диапазоне M ². Видно, что начиная с $M \sim 170 \cdot 10^3$, значения границ v_2 и v_2^* перестают зависеть от M . Именно в этом интервале M поведение макромолекул ПБГ уже не описывается моделью жесткого стержня и должно рассматриваться как характерное для полужесткоцепных полимеров [9].

Принимая, что диаметр молекул ПБГ $d = 15 \text{ \AA}$ [10] и используя соотношения между v_2^* и P для решеточной модели [1], можно определить линейный размер стержня, соответствующий точке перегиба на кривой I (рис. 1). Он оказался равным 1100 \AA . Это значение хорошо совпадает со значением персистентной длины молекул ПБГ ($a = 1000 \text{ \AA}$) [9]. Аналогичный результат был получен при использовании модели [4] для персистентных цепей для случая больших M . Таким образом, как для жестких макромолекул, так и для полужестких макромолекул с персистентным механизмом гибкости границы v_2 и v_2^* во всем интервале M определяются асимметрией жесткого участка макромолекулы, независи-

¹ $P = L/d$, где L – контурная длина стержня, а d – его диаметр.

² Причины отклонения экспериментальной зависимости v_2 от теоретической для раствора жестких стержней [1] обсуждены в работе [5].

мо от ее общей конфигурации. Отметим также, что ширина двухфазной области (v_2^*/v_2) при переходе от жестких к полужестким макромолекулам сужается (от 1,4 до 1,1), что соответствует теоретическим предсказаниям [4].

Теоретически предсказана [11] и подтверждена экспериментально [12] существенная зависимость границ v_2 и v_2^* и ширины (v_2^*/v_2) двухфазной области на диаграммах смешанных растворов, содержащих макромолекулы различной асимметрии, от значений асимметрии смешиваемых компонент. Это обстоятельство было использовано для подтверждения предположения об определяющем влиянии размера жесткого участка молекулярной цепи на концентрационные границы v_2 и v_2^* в растворах полужестких молекул с персистентным механизмом гибкости. Действительно, если границы образования жидкокристаллического состояния определяются только асимметрией жесткого участка макромолекулы, то для смешанных растворов ПБГ различных ММ (относящихся к области, где контурная длина цепи больше ее персистентной длины $L>a$) не должно наблюдаться ни смещения границ v_2 и v_2^* , ни изменения ширины двухфазной области. Это положение экспериментально подтверждается фазовой диаграммой смешанного раствора, содержащего ПБГ с $M=450 \cdot 10^3$ и $250 \cdot 10^3$ ($L>a$), полученной в широком интервале соотношения смешиваемых компонент (рис. 2). Именно асимметрия жесткого участка полимерной цепи является определяющим фактором при образовании жидкокристаллического порядка в растворах полужестких макромолекул.

На зависимостях v_2 и v_2^* от $1/M$ для молекул с персистентным механизмом гибкости (рис. 1) хорошо виден переход от поведения, характерного для жестких молекул, к поведению, свойственному полужесткоцепным полимерам. Это обстоятельство открывает принципиальную возможность определения асимметрии жесткого участка для полужестких молекул любой ММ по границе образования жидкокристаллического состояния.

Важной характеристикой жидкокристаллического состояния является величина параметра порядка S макромолекул в домене относительно его директора. Теоретически было показано [4], что параметр порядка жидкокристаллического раствора макромолекул с персистентным механизмом гибкости при $L>a$ значительно ниже, чем параметр порядка в жидкокристаллическом растворе жестких стержней ($L<a$). Из анализа имеющихся литературных данных [13, 14] по определению параметра порядка в лиотропных системах следует, что одной из основных причин неоднозначности экспериментальных результатов, по-видимому, является трудность получения равновесных ориентаций таких систем. Одним из способов, позволяющих получить равновесную ориентацию полимерных жидкокристаллических систем на основе ПБГ, является спонтанная ориентация на подложках, в частности, на подложках, прозрачных в ИК-области спектра. Это позволяет использовать метод ИК-спектроскопии для определения параметра порядка [14]. Однако в случае жидкокристаллических растворов ПБГ в смешанном растворителе, содержащем органическую кислоту, которую добавляют в раствор для получения неагрегированных молекулярных растворов, спонтанная ориентация не наблюдается. Это обстоятельство не позволяет получить с использованием указанного способа ориентации значения параметра порядка для неагрегированных растворов, для которых были найдены концентрационные границы v_2 и v_2^* в зависимости от молекулярной массы ПБГ в области как жесткого, так и полужесткого поведения макромолекул.

Влияние гибкости макромолекул на параметр порядка в жидкокристаллическом растворе может быть изучено на жидкокристаллических растворах ПБГ в таких растворителях как диоксан, хлороформ, дихлорметан, в которых наблюдается спонтанная ориентация [14]. Известно, что в этих растворителях макромолекулы ПБГ агрегированы по типу «голова — хвост» или «бок — бок» даже в разбавленных растворах [15]. При этом тип агрегации ПБГ не зависит от ММ полимера и определяется

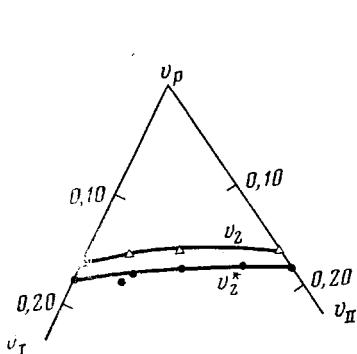


Рис. 2

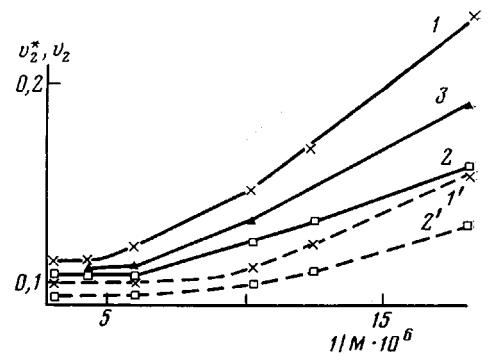


Рис. 3

Рис. 2. Фазовая диаграмма смешанного раствора ПБГ молекулярных масс $250 \cdot 10^3$ (v_1) и $450 \cdot 10^3$ (v_2)

Рис. 3. Экспериментальные зависимости границ v_2 и v_2^* от $1/M$ в растворах ПБГ в хлороформе (1), дихлорметане (2), диоксане (3). Границы v_2 (штриховая линия) приведены для растворов в хлороформе (1') и в дихлорметане (2')

только типом растворителя [16]. Поскольку существующие теории образования жидкокристаллического порядка в концентрированных полимерных растворах моделируют макромолекулы в зависимости от их жесткости или стержнями, или персистентной нитью постоянной кривизны, или свободно-сочлененной цепью жестких стержней, при определении параметра несущественно, агрегированы или неагрегированы молекулы полимера в растворе, если характер агрегации не зависит от ММ. Существенно лишь, какой из указанных моделей соответствует поведение молекулярных образований. Естественно, что вследствие агрегации макромолекул в таких растворителях наблюдается несовпадение границ v_2 и v_2^* с предсказанными теоретически при использовании молекулярных характеристик, определенных для разбавленных растворов.

На рис. 3 представлены зависимости значений v_2 и v_2^* от $1/M$ (M — молекулярная масса неагрегированных молекул ПБГ) для ряда растворителей. Видно, что приведенные зависимости подобны аналогичным для неагрегированных молекул ПБГ (рис. 1). Действительно, на всех кривых существуют участки с линейной зависимостью v_2 и v_2^* от $1/M$ в широком интервале ММ. Отсутствие же зависимости значений v_2 и v_2^* от ММ в области ее значений, больших $250 \cdot 10^3$ показывает, что величина жесткого участка агрегированных частиц перестает меняться с увеличением их контурной длины.

Как в случае неагрегированных макромолекул ПБГ переход к независимости v_2 и v_2^* от $1/M$ свидетельствует о том, что при определенных значениях ММ характер поведения агрегатов не соответствует поведению жестких частиц, а становится подобным поведению полужестких цепей (в частности, цепей с персистентным механизмом гибкости). Отметим, что изменение характера зависимости v_2^* от ММ независимо от того, агрегированы молекулы или нет, трактуется как изменение жесткости частиц и в случае анизотропных растворов поли- n -гексилизоцианата [17]. Величина жесткого участка, определенная по значению v_2^* , на перегибе рассматриваемых зависимостей (рис. 3) может отличаться от персистентной длины индивидуальных макромолекул.

В табл. 1 приведены значения параметра порядка S для агрегированных жидкокристаллических растворов ПБГ во всем исследованном интервале ММ полимера и для всех изученных растворителей. Видно, что значения S в области как «жесткого», так и «полужесткого» поведения агрегированных молекул ПБГ не зависят от жесткости частиц, образующих жидкокристаллический раствор, и оказываются равными 0,93—0,96. Следует отметить, что тип растворителя влияет на положение точки перегиба на рассматриваемых зависимостях (рис. 3), но не влияет на значения параметра порядка. Полученные экспериментальные значения S в

Таблица 1

**Значения параметра порядка S в жидкокристаллических растворах ПБГ
в различных растворителях**

$M \cdot 10^{-3}$ ПБГ	Значения S в растворителях		
	хлороформе	дихлорметане	диоксане
55	0,94	0,96	0,93
80	0,93	0,96	0,92
100	—	0,96	—
170	0,94	0,94	—
250	0,93	0,92	0,92
350	0,95	0,94	—

области полужесткого поведения выше предсказанных теоретически для полужестких цепей с персистентным механизмом гибкости [4]. Учитывая высокую чувствительность значений S к механизму гибкости макромолекул, можно предположить, что наблюдаемое несовпадение экспериментальных и теоретических значений этого параметра обусловлено тем, что персистентный механизм гибкости является не единственным механизмом гибкости рассматриваемых молекулярных образований.

Влияние на условия образования жидкокристаллического порядка включения в жесткую полимерную цепь гибких фрагментов изучали на примере блок-сополимеров ПБГ и ПММА. Теоретически предсказана возможность образования жидкокристаллического состояния в концентрированных растворах таких полимеров [18–20]. При этом гибкий блок может играть роль растворителя [18, 19], в результате чего значения v_2 и v_2^* для раствора блок-сополимера оказываются большими соответствующих значений для случая гомополимера ПБГ той же ММ. В некоторых случаях при определенных соотношениях длин блоков А и Б возможно частичное увеличение жесткости гибкого блока [19, 20]. Присутствие гибкого блока должно приводить к уменьшению ширины двухфазной области на фазовых диаграммах по сравнению с аналогичными характеристиками для случая гомополимера ПБГ с той же асимметрией жесткого участка и к некоторому уменьшению значений параметра порядка S [18]. Указанные изменения зависят от состава сополимера, что создает существенные трудности при количественных сопоставлениях экспериментальных и теоретических данных из-за необходимости получения на опыте монодисперсных по ММ и составу полимеров. Выбранные для исследования образцы блок-сополимеров удобны тем, что на этих системах в принципе возможна вариация в широком диапазоне соотношения длин обоих блоков. Однако по условиям синтеза указанных сополимеров (полимеризация блоков ПБГ ведется на блоках ПММА с молекулярно-массовым распределением $\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 3$) образующиеся образцы блок-сополимеров полидисперсны как по ММ, так и по составу.

Поэтому на данном этапе работы ограничились попыткой показать возможность образования жидкокристаллического порядка в растворах названных сополимеров, оценить влияние соединения жесткого и гибкого блоков на параметр порядка жидкокристаллических растворов и конформационное состояние гибкой связки в жидкокристаллическом состоянии.

Средний состав исследованных блок-сополимеров оценивали по ИК-спектрам поглощения (прибор Perkin – Elmer-580B): по соотношению оптических плотностей полос амид I (ПБГ), валентных колебаний эфирных групп боковой цепи ПБГ и валентных колебаний эфирных групп ПММА. Полученные образцы соответствующим подбором растворителей очищали от гомополимеров ПБГ и ПММА. Характеристики исследованных образцов приведены в табл. 2. Образование жидкокристаллической фазы в концентрированных растворах изученных сополимеров в хлороформе фиксировали методом поляризационной микроскопии (микроскоп РНМК-0,5).

Таблица 2

Характеристики изученных блок-сополимеров ПБГ – ПММА типов АБ и АБА

Образец, №	Тип сополимера	Мольное соотношение звеньев		$M \cdot 10^{-3}$ блоков	v_2 блок-сополимера	v_2^* блок-сополимера	S ПБГ в со-поли-мере	$\cdot S$ ПБГ (гомо)
		ПБГ : ПММА	ПБГ					
1	АБ	1,2 : 1	40	105	0,18	>0,25	–	–
2	АБ	0,9 : 1	40	80	0,11	>0,15	0,60	–
3	АБ	1,0 : 3	200	150	0,10	>0,185	0,45	–
4	ABA	4,0 : 1	20	175	0,10	>0,19	0,55	–
5	ABA	1,3 : 1	50	140	0,14	>0,19	–	0,93–0,96
6	АБ в исходной смеси) Фракция I (жк) Фракция II (жк) Фракция III (изотропная)	(1,7 : 1;	100	370	0,16	>0,28	–	–
		9,9 : 1	–	–	0,15	0,22	–	–
		2,8 : 1	–	–	0,18	>0,23	–	–
		0,9 : 1	–	–	–	–	–	–

Из данных табл. 2 следует, что все изученные сополимеры, независимо от места присоединения гибкого блока и соотношения длин жесткого и гибкого блоков, способны к образованию жидкокристаллического порядка. Однако в большинстве случаев в достаточно широком интервале концентраций (вплоть до предельно достижимой концентрации сополимера в растворе) наблюдалось образование двухфазных систем. Такое расширение двухфазной области по сравнению с гомополимером ПБГ не может быть связано с присоединением к ПБГ гибкого блока и, очевидно, обусловлено полидисперсностью сополимеров по составу. Действительно, полидисперсность даже гомополимера ПБГ приводит к расширению двухфазной области на фазовых диаграммах за счет увеличения несовместимости полимеров с различной асимметрией в анизотропной фазе. Из табл. 2 (образец 6) видно, что подобное явление наблюдается и для блок-сополимеров: при фракционировании двухфазных растворов происходит их разделение таким образом, что в анизотропной фазе оказываются блоки, обогащенные ПБГ, что соответствует теоретическим предсказаниям [18]. После отбора анизотропной фракции I жидкокристаллическое состояние образуется в растворе сополимера с более низким содержанием ПБГ, но и в этом случае анизотропная и изотропная фазы раствора содержат блоки различного состава (табл. 2). Методом ИК-спектроскопии при спонтанной ориентации жидкокристаллических растворов исследованных сополимеров определили параметр порядка S , относящийся к ориентации жестких блоков сополимера. Расчет значений S проводили по методике работы [14] с использованием оптических плотностей полос Амид I и Амид II в спектре ПБГ по формуле

$$\left(\frac{D_I}{D_{II}} \right)_{\text{жк}} \cdot \frac{0,5S \cdot \sin^2 \theta_{II} 1/3 (1 - S)}{0,5S \cdot \sin^2 \theta_I 1/3 (1 - S)} = \left(\frac{D_I}{D_{II}} \right)_{\text{из}},$$

где $\theta_I(\theta_{II})$ — угол между моментом перехода колебания Амид I (Амид II) и осью спирали; $(D_I/D_{II})_{\text{жк}}$ и $(D_I/D_{II})_{\text{из}}$ — отношение оптических плотностей полос Амид I и Амид II в спектре жидкокристаллического и изотропного растворов соответственно. Отношения оптических плотностей полос в спектре ПММА жидкокристаллического раствора блок-сополимера не отличаются от аналогичных в спектре изотропного раствора, что свидетельствует об отсутствии ориентации цепей гибкого блока (ПММА) в жидкокристаллическом состоянии блок-сополимера.

Из табл. 2 видно, что значения S в жидкокристаллических растворах блок-сополимера значительно ниже соответствующих для гомополимера ПБГ. Это означает, что гибкий блок в жидкокристаллическом состоянии играет роль не только растворителя, но и влияет на упорядоченность жестких блоков. Из теоретических представлений [20] следует, что сте-

пень упорядоченности полимеров с жесткими и гибкими фрагментами в основной цепи зависит от соотношения длин обоих блоков.

Важным при рассмотрении условий образования жидкокристаллического порядка в растворах рассматриваемых полимеров является вопрос о влиянии жидкокристаллического состояния на конформацию цепи гибкого блока. Конформационный состав гибкого блока (ПММА) оценивали по конформационно-чувствительным полосам в области 800–900 см⁻¹ — колебания углеродного скелета основной цепи ПММА [21]. Контуры полос поглощения в этой области в спектрах проб из жидкокристаллической и изотропной фаз двухфазного раствора сополимера практически совпадают. Это означает, что жидкокристаллическое состояние существенно не влияет на конформационный состав гибкого блока по крайней мере при соотношениях длин блоков в указанных в табл. 2 пределах. Однако это не означает, что не происходит некоторого выпрямления цепи гибкого блока, которое может быть обеспечено перераспределением поворотных изомеров вдоль цепи ПММА без изменения их соотношения [22]. В то же время такое выпрямление не может быть значительным, поскольку, по данным ИК-спектроскопии, параметр порядка гибкого блока равен нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 34, p. 73.
2. Onsager L. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, p. 627.
3. Khokhlov A., Semenov A. Physica A, 1982, v. 112, p. 605.
4. Khokhlov A., Semenov A. Physica A, 1981, v. 108, p. 546.
5. Волчек Б. З., Пуркина А. В., Лебедев Г. А., Власов Г. П., Овсянникова Л. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 841.
6. Vlasov G. P., Rudkovskaya G. D., Ovsyannikova L. A. Macromol. Chem., 1982, v. 183, № 5, p. 2635.
7. Bhadani S., Tseng S., Gray D. Polymer Preprints, 1983, v. 24, № 2, p. 264.
8. Patel G., Gilbert R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 8, p. 1231.
9. Цветков В. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 1, с. 80.
10. Kiss G., Porter R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 8, № 2, p. 361.
11. Flory P., Abe A. Macromolecules, 1979, v. 11, № 6, p. 1119.
12. Волчек Б. З., Пуркина А. В., Меркурьева А. А., Власов Г. П., Овсянникова Л. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 711.
13. Samulski T., Samulski E. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, № 1, p. 824.
14. Волчек Б. З., Грибанов А. Б., Колычев А. И., Пуркина А. В., Власов Г. П., Овсянникова Л. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 519.
15. Gupta A. Biopolymers, 1976, v. 15, № 5, p. 1543.
16. Marshal E., Marshal J. J. Chim. Phys., 1967, v. 64, p. 1607.
17. Conio G., Bianchi E., Ciferri A., Krigbaum W. R. Macromolecules, 1984, v. 17, № 4, p. 856.
18. Matheson R., Flory P. Macromolecules, 1981, v. 14, № 4, p. 954.
19. Колегов Б. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1983.
20. Vasilenko S., Shibaev V., Khokhlov A. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1982, B, 3, S. 917.
21. Dybal J., Stokr J., Schneider B. Polymer, 1983, v. 24, № 8, p. 971.
22. Волчек Б. З., Холмуратов Н. С., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 328.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20.III.1985

FORMATION OF THE LIQUID-CRYSTALLINE ORDER IN CONCENTRATED SOLUTIONS OF SEMIRIGID MACROMOLECULES

Volchek B. Z., Purkina A. V., Medvedeva D. A.,
Ovsyannikova L. A., Rudkovskaya G. D., Vlasov G. P.

Summary

The influence of the mechanism of flexibility of semirigid polymer molecules on concentrational limits of formation of liquid-crystalline state and on parameters of its order has been studied by polarization microscopy and IR-spectroscopy methods. The main factor affecting the formation of the liquid-crystalline order is shown to be the size of the rigid fragment of the polymer chain.