

УДК 541.64:539.199

**КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА
С ЦИАНДИФЕНИЛЬНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ**

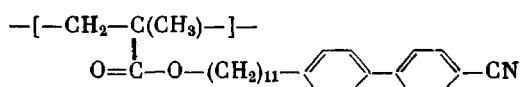
Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П.,
Костромин С. Г., Шибаев В. П.

Проведено исследование дипольных моментов циандифенилового эфира поли- ω -2-метилпропеноилоксиундециловой кислоты. Показано, что для макромолекул этого полимера характерна конформация статистического клубка с антипараллельным расположением циандифенильных радикалов. Введение циандифенильных групп в боковые цепи приводит к усилению молекулярного взаимодействия.

В настоящее время при изучении свойств ЖК-полимеров особое внимание уделяется вопросам исследования структуры индивидуальных макромолекул. Ранее при изучении диэлектрической поляризации гребнеобразных холестеринсодержащих полимеров, обладающих ЖК-свойствами, было установлено наличие определенного уровня молекулярной организации в изолированных макромолекулах. Анализ параметров диэлектрической поляризации в растворах этих полимеров позволил установить основные факторы, обусловливающие образование внутримолекулярной структуры, наличие которой в ряде случаев предопределяет и образование мезофазы в блочном состоянии [1, 2].

Развитие работ в области синтеза ЖК-полимеров с другими мезогенными группами в боковых цепях стимулирует изучение структуры этих полимеров на молекулярном уровне.

В данной работе представлены результаты исследования дипольной поляризации в растворе циандифенилового эфира поли- ω -2-метилпропеноилоксиундециловой кислоты с циандифенильной мезогенной группой в боковой цепи (ЦБ-11ПМ)



Специфика свойств этого полимера связана с наличием полярной группы на конце боковой цепи, которая является источником сильного внутри- и межмолекулярного взаимодействия, что должно определенным образом отразиться на характере подвижности и конформационном состоянии макромолекулы.

Синтез полимера ЦБ-11ПМ описан в работе [3].

Диэлектрическую поляризацию, дипольные моменты и релаксацию дипольной поляризации изучали в растворах ЦБ-11ПМ в хлороформе. Мольные концентрации растворов составляли $<1,8 \cdot 10^{-3}$ для мономера (ЦБ-11М), $<2,8 \cdot 10^{-3}$ для полимера при изучении дипольных моментов и $\sim 7,5 \cdot 10^{-3}$ для полимера при исследовании релаксации диэлектрической поляризации. Измерение параметров диэлектрической поляризации ϵ' диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь ϵ'' проводили при частотах 10^3 — 10^7 Гц в диапазоне температур 213—323 К. Конструкция диэлектрических ячеек описана в работах [4, 5]. Плотность растворов определяли в бикапиллярном пикнометре с торOIDальным резервуаром объемом $\sim 4 \text{ см}^3$ в диапазоне температур 283—323 К. Термостатирование осуществляли с точностью $\pm 0,1$ К.

Для изучения особенностей конформационных свойств и оценки внутримолекулярной корреляции диполей макромолекулы ЦБ-11ПМ были измерены дипольные моменты этого полимера. Поскольку ЦБ-11ПМ не растворяется в неполярных растворителях, для изучения диэлектрического поведения этого полимера в разбавленных растворах был выбран хлороформ. Использование полярного растворителя требует учета взаимодействия полярных звеньев полимера с растворителем, что оценивается при исследовании дипольных моментов мономера [6]. С этой целью были изучены дипольные моменты мономера ЦБ-11М в двух растворителях – бензоле и хлороформе. Дипольный момент мономера в бензоле характеризует структуру изолированного мономерного звена. В то же время величина дипольного момента мономера в хлороформе включает эффект взаимодействия мономерных звеньев с полярным растворителем. При определении дипольного момента ЦБ-11М в бензоле использовали обычную методику измерений и расчета [7]. Были измерены концентрационные зависимости ϵ' и удельного объема в бензоле v , а также определены их инкременты $\alpha = (d\epsilon/dw_2)_{w_2=0}$ и $\beta = (dv/dw_2)_{w_2=0}$, необходимые для расчета дипольного момента ($\epsilon_0 = 2,284$; $v_0 = 1,1384$; $\alpha = 6,2$, $\beta = -0,2$; $\mu = 4,76$).

В молекуле ЦБ-11М имеются две полярные группы – сложноэфирная и нитрильная, дипольные моменты которых соответственно равны 2,70 и 3,94 Д. Из векторного сложения этих величин суммарный дипольный момент всей молекулы будет соответствовать величине 4,76 Д (что совпадает с экспериментально определенной величиной μ в том случае, если предположить независимость внутреннего вращения обеих полярных групп). Это свидетельствует о том, что вращение циандифенильной группы в молекуле мономера автономно и не зависит от движения сложноэфирной группы благодаря гибкой углеводородной связке.

Учет взаимодействия мономерных звеньев с полярными молекулами растворителя проводили путем сопоставления значений дипольных моментов мономера в неполярном растворителе – бензоле и полярном – хлороформе. В этом случае расчет дипольного момента основывается на теории поляризации Фрелиха – Букингейма и проводится для бинарной системы по формуле, приведенной к бесконечному разбавлению [6]. Инкременты α и β определяли из концентрационных зависимостей этих величин в хлороформе при 313 К. Для мономера они равны $\alpha = 50,0$; $\beta = -0,730$; $\mu = 5,37$ Д и для полимера $\alpha = 29,6$; $\beta = 1,241$ и $\mu = 14,81$ Д.

Как видно, величина дипольного момента ЦБ-11М в хлороформе пре- восходит величину дипольного момента в неполярном бензоле. Из данных ИК-спектроскопии [8] известно, что молекулы хлороформа образуют водородную связь со сложноэфирной группой. Поэтому следует считать, что несколько большее значение дипольного момента ЦБ-11М в хлороформе по сравнению с дипольным моментом в бензоле характеризует наличие взаимодействия между молекулами ЦБ-11М и хлороформом и обусловлено возникновением между ними водородной связи.

Для определения взаимной корреляции диполей в макромолекулах ЦБ-11ПМ оценивали дипольный момент полимера также в хлороформе. Параметры, необходимые для расчета дипольного момента ЦБ-11ПМ в растворе, приведены выше. Значение дипольного момента на мономерное звено ЦБ-11ПМ в растворе в хлороформе при 313 К составляет 4,81 Д. Если считать в первом приближении, что условия взаимодействия мономерных звеньев полимера и мономера в хлороформе одни и те же, можно

$$\text{оценить корреляционный параметр } g = \frac{\mu_{\text{эфф}}^2}{\mu_m^2} = 0,8, \text{ который определяет}$$

конформационные свойства полимерной цепи и взаимную корреляцию диполей боковых цепей ЦБ-11ПМ. Эта величина близка значениям $g = -0,6 - 0,8$ для конформации статистических полимерных клубков [9]. То обстоятельство, что значение $g < 1$, характеризует антипараллельную ориентацию боковых полярных групп. Следует отметить, что при исследовании низкомолекулярных алкилциандифенилов в ЖК-состоянии было

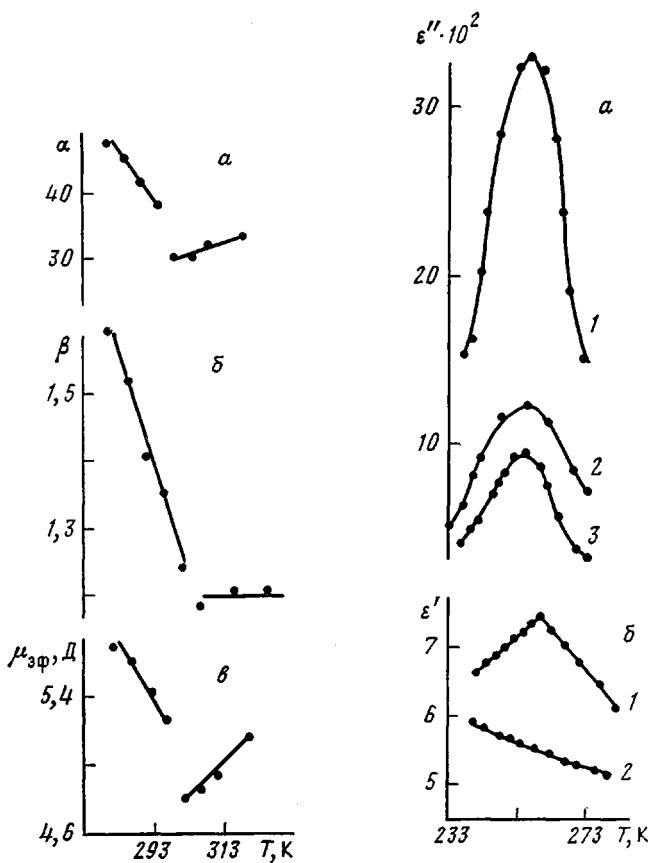


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость инкремента диэлектрической проницаемости (а), удельного объема (б) растворов ЦБ-11ПМ в хлороформе и дипольного момента (в) ЦБ-11ПМ от температуры

Рис. 2. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' (а) и диэлектрической проницаемости ϵ' (б) в растворе ЦБ-11ПМ ($\omega_2=2,56\%$) от температуры а: частота 20 (1), 50 (2) и 100 кГц (3); б: 1 – раствор полимера, 2 – хлороформ

установлено, что корреляционные параметры g этих соединений также меньше единицы [10]. Это явление характеризует антипараллельное расположение диполей в ЖК низкомолекулярных алкилциандиенилах. Аналогичная взаимная ориентация циандифенильных радикалов в боковых цепях циансодержащих полимеров свидетельствует о том, что в полимерном клубке реализуется взаимное расположение диполей, характерное для ЖК-фазы низкомолекулярного вещества близкого химического строения. Это может свидетельствовать о наличии уже на внутримолекулярном уровне определенных предпосылок для образования ЖК-фазы в полимерах подобной структуры.

Определенная информация о конформационной структуре цепи и внутримолекулярном структурировании, которое в ряде случаев предшествует образованию надмолекулярного порядка, может быть получена при исследовании температурного хода дипольного момента. На рис. 1 приведена температурная зависимость инкрементов диэлектрической проницаемости, удельного объема и дипольного момента ЦБ-11ПМ в хлороформе. Из представленных данных видно, что при 298 К эти величины резко изменяются. При этом меняется знак температурного коэффициента дипольного момента, являющийся конформационно-чувствительной характеристикой полимерной цепи. Подобное явление наблюдали ранее для ряда гребнеобразных полимеров [11] и связывали это с конформационным переходом на внутримолекулярном уровне. Наличие конформаци-

онного перехода отражает определенные структурные перестройки в цепи полимера. В гребнеобразных полимерах это явление обычно наблюдается при температурах на 30–50° выше температуры гелеобразования и является необходимым этапом структурных перестроек, предшествующих межмолекулярной агрегации в точке гелеобразования.

Температуру гелеобразования для ЦБ-11ПМ определяли как визуально, так и из диэлектрических исследований. На рис. 2 представлена зависимость диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь раствора ЦБ-11ПМ в хлороформе. При 261 К видно характерное для гелеобразования поведение диэлектрических параметров раствора: максимум диэлектрических потерь не зависит от частоты электрического поля, а в точке гелеобразования наблюдается аномальное изменение диэлектрической проницаемости.

Таким образом, для ЦБ-11ПМ, как и для других гребнеобразных полимеров, характерно наличие структурного перехода на молекулярном уровне, предшествующее образованию надмолекулярной структуры в растворе.

Известно, что при гелеобразовании межмолекулярные узлы создаются за счет взаимодействия концевых участков боковых цепей. Однако наличие конформационных переходов свидетельствует о необходимости перестроек и в основной цепи полимера. В связи с этим острота конформационного перехода указывает на то, в какой мере связаны процессы агрегирования концевых цепей с внутримолекулярными перестройками вблизи макромолекулярного хребта. Резкое изменение величины дипольного момента и его температурного коэффициента для ЦБ-11ПМ в области конформационного перехода свидетельствует о том, что взаимодействие концевых радикалов, приводящее к высокой степени молекулярного агрегирования, требует значительных перестроек и в основной цепи полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 3.
2. Shibaev V. P., Platé H. A. Advances in Polymer Sci., 1984, v. 60/61, p. 530.
3. Костромин С. Г., Шибаев В. П., Платэ Н. А. А. с. 887574 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1984, № 45, с. 137.
4. Степанова Т. П., Бурштейн Л. Л. А. с. 1023233 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1983, № 22, с. 105.
5. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Миловская Е. Б., Замойская Л. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 783.
6. Михайлов Г. П., Бурштейн Л. Л. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 7, с. 1214.
7. Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1315.
8. Смолянский А. Л., Михайлов Г. П. Оптика и спектроскопия, 1963, т. 15, № 4, с. 471.
9. Птицын О. Б., Бирштейн Т. М. Конформация макромолекул. М.: Наука, 1964, с. 194.
10. Danmur D. A., Manterfield M. R., Miller W. H., Dunleavy J. K. Molec. Cryst. Liquid. Cryst., 1978, v. 45, № 1/2; p. 127.
11. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 186.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27.VIII.1984

CONFORMATIONAL STATE OF COMB-LIKE LIQUID-CRYSTALLINE POLYMER HAVING CYANODIPHENYL SIDE GROUPS

Borisova T. I., Burshtein L. L., Stepanova T. P.,
Kostromin S. G., Shibaev V. P.

Summary

Dipole moments of cyanodiphenyl ester of poly- ω -2-methylpropeonyloxyundecyl acid have been studied. Macromolecules of this polymer are shown to have the conformation of the random coil with antiparallel disposition of cyanodiphenyl groups. Introducing of cyanodiphenyl groups into the side chains results in the increase of molecular interaction.