

УДК 541.64:539 (199+2)

Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, Д. А. Медведева

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЗМ ГИБКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ

На основании изучения экспериментальных зависимостей параметра порядка и концентрационных границ образования лиотропного ЖК-порядка в растворах полужесткоцепочных полимеров от ММ сделан вывод об отличии механизма гибкости исследованных макромолекул от «стандартного» персистентного механизма.

В настоящее время теоретически достаточно полно рассмотрен вопрос о влиянии механизма гибкости макромолекул на основные характеристики ЖК-состояния в растворах полимеров: концентрационные границы v_2 и v_2^* образования ЖК-состояния, параметр порядка S , ширину узкой двухфазной области на фазовой диаграмме системы. Рассмотрение проводили в рамках решеточной модели [1–4] и вироильного разложения [5, 6]. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные в основном относятся к зависимости концентрационных границ v_2 и v_2^* и отношения v_2^*/v_2 в лиотропных растворах полужестких макромолекул, таких, как ароматические ПА, полипептиды, полизоцианаты, целлюлоза и ее производные. Для этих молекул обычно постулируется персистентный механизм гибкости.

В зависимости от пристрастия авторов экспериментальные данные трактуются в пользу той или иной теоретической модели. Такая неопределенность в трактовке — следствие ряда объективных причин. В частности, к ним следует отнести то, что качественно оба теоретических подхода предсказывают практически одинаковую зависимость этих параметров от ММ при значительных количественных расхождениях. При этом точность экспериментального определения значений v_2 и v_2^* во многом зависит от степени равновесности исследуемых лиотропных растворов, полидисперсности образцов, а также методов определения v_2 и S . В ряде случаев сравнение экспериментальных и теоретических данных затруднено из-за невозможности перенесения значений молекулярных параметров, определенных для разбавленных растворов, на концентрированные. Наконец, как видно из рис. 1, *a*, на котором приведены зависимости v_2 от длины цепи (полученные в рамках как различных теоретических представлений, так и различных возможных механизмов гибкости полужестких макромолекул), сопоставление экспериментальных и теоретических данных возможно, если известен реальный механизм гибкости макромолекул.

На рис. 1, *b* приведены теоретические зависимости параметра порядка S от длины цепи для моделей жесткого стержня, персистентной¹ и свободносочлененных цепей, рассчитанные как в решеточном (кривые 1–3 [4]), так и в вироильном приближении (кривые 4, 5 [5]). Видно, что как в том, так и в другом случаях значения S для персистентной модели

¹ В решеточном приближении используется модель персистентной цепи с ограниченной кривизной, характеризующаяся двумя параметрами: длиной L_c , на которой невозможен поворот цепи назад, и упругостью на изгиб (параметр T/\tilde{T}). Последний параметр характеризует температурный коэффициент изменения размеров цепи. При предельных значениях этого параметра (∞ и 0) модель приближается соответственно либо к свободносочлененной, либо к «стандартной» персистентной.

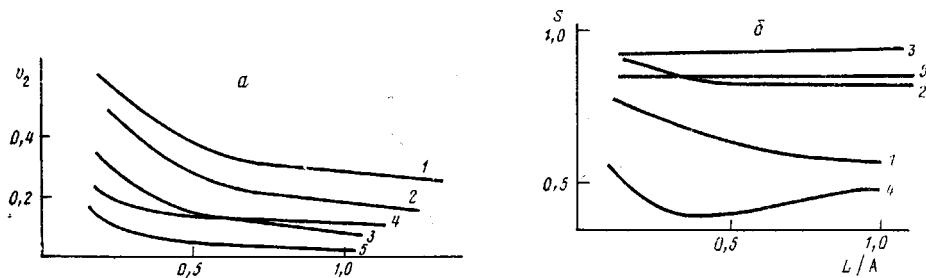


Рис. 1. Зависимости v_2 (а) и параметра порядка S (б) от длины цепи в решеточной модели (1–3) и в вириальном разложении (4, 5): 1, 4 – персистентная цепь; 2 – свободносклоненная цепь; 3, 5 – стержень

отличаются от аналогичных для моделей жесткого стержня и свободносклоненной цепи как по абсолютным значениям S , так и по характеру зависимости S от длины цепи: быстрым падением значений S в области малых длин цепи (до 0,3 сегмента Кунга A), особенно при использовании вириального разложения. Поэтому можно надеяться, что при сравнении теоретических и экспериментальных результатов по значениям S удастся, с одной стороны, отделить стандартную персистентную модель от других моделей, с другой – определить реальный механизм гибкости макромолекул.

К настоящему времени сведения по значениям S в ЖК-растворах полужесткоцепных полимеров, макромолекулы которых рассматриваются как персистентные, немногочисленны (табл. 1), а данные по зависимости S от ММ вообще отсутствуют. Из таблицы видно, что экспериментальные значения S существенно выше теоретических для персистентной модели². Так как ММ полимеров, приведенных в таблице, соответствуют одному и более сегментам, значения S должны сравниваться с теоретическими при $L \rightarrow \infty$ (длина цепи).

Для получения зависимости S от ММ в качестве объекта исследования был выбран поли- γ -бензил- L -глутамат (ПБГ), представитель класса макромолекул с персистентным механизмом гибкости, молекулярные параметры которого хорошо известны [10]. Исследовали фракционированные образцы ПБГ, полученные конденсацией соответствующего N-карбоксиангидрида в бензоле с триэтиламином в качестве инициатора [11]. Гастворители – хлороформ и трифтормукусную кислоту (ТФУК) очищали и перегоняли непосредственно перед приготовлением раствора. Образцы готовили в запаянных ампулах и выдерживали их 7–10 сут. Интервал исследований ММ $3,7 \cdot 10^{-2}$ – $4,8 \cdot 10^5$. Концентрационные границы v_2 и v_2^* в растворах ПБГ в смешанном растворителе, содержащем ТФУК, соответствующие появлению анизотропной фазы и переходу системы в полностью анизотропное состояние, определяли с помощью поляризационного микроскопа. Значения параметра порядка S молекул ПБГ в анизотропных растворах вблизи границы v_2^* рассчитаны по данным поляризованных ИК-спектров (прибор «Perkin – Elmer», модель 580B). Условия ориентации образцов будут описаны ниже.

Для ЖК-растворов ПБГ в некоторых нейтральных растворителях нами было обнаружено явление гомеотропной ориентации на подложках NaCl или KBr [12]. Значения S при такой ориентации были определены методом ИК-спектроскопии. При определении значений S этим методом нужно знать углы между моментами перехода колебаний, выбранных для расчета, и осью спирали, которые для геометрии α -спирали ПБГ известны достаточно точно³. Более того, используя значения S , рассчитанные по одной полосе, можно получить значения углов моментов перехода с осью

² Экспериментальные значения могут отличаться от равновесных только в меньшую сторону из-за отсутствия четкого критерия получения полной ориентации системы.

³ В случае гомеотропной ориентации для оценки значений S использовали отношение полос Амид I и Амид II или Амид I и Амид A в спектрах ориентированного и неориентированного образцов. В случае других типов ориентации расчет значений S проводили по дихроизму полос Амид I, Амид II или Амид A, значения углов моментов перехода этих колебаний с осью спирали ПБГ принимали, согласно данным работы [13], 34, 75 и 28° соответственно.

Таблица 1

Значения параметра порядка S в ЖК-растворах некоторых полужесткоцепенных полимеров

Полимер	S	Метод определения	Литера-тура
Поли- <i>n</i> -бензамид	0,76–0,83	ИК-дихроизм	[7]
Поли- γ -бензил- <i>L</i> -глутамат	0,6–0,8	Магнитная восприимчи- вость, рентген	[8]
Гидроксипропилцеллюлоза	0,8 (ДМСО) 0,56 (вода)	Рефрактометрия	[9]
Полиоктилизоцианат	0,8	ИК-дихроизм	[10]

Таблица 2

Значения параметра порядка S в ЖК-растворах ПБГ в различных растворителях

$M \cdot 10^{-3}$	Хлороформ	Значения S в растворителях		
		дихлорметан	диоксан	смешанный растворитель
55	0,94	0,96	0,93	0,78
80	0,93	0,96	0,92	—
120	—	0,96	—	0,83
200	0,94	0,94	—	0,95
250	0,93	0,92	0,92	—
320	0,93	0,94	—	0,83
480	—	—	—	0,72

спирали для других колебаний. Совпадение их с известными значениями может служить критерием точности расчетов S . Полученные нами значения S приведены в табл. 2. Видно, что и для ПБГ они существенно больше теоретических для персистентной модели.

Известно, что в указанных растворителях (дихлорметан, диоксан, хлороформ) макромолекулы ПБГ в той или иной степени агрегированы, что в принципе может изменить как механизм гибкости, так и саму гибкость частиц, образующих ЖК-порядок в рассматриваемых условиях. Поэтому изучили зависимость параметра порядка ЖК-растворов ПБГ от ММ в безагрегатных условиях, которые реализуются в смешанном растворителе, содержащем добавки ТФУК [14]. Присутствие ТФУК в используемых количествах не приводит к изменению жесткости макромолекул ПБГ, что подтверждается как прямыми измерениями ориентационных характеристик набухших в ТФУК образцов ПБГ [15], так и исследованиями диги-магнитной анизотропии молекул ПБГ в смешанном растворителе, содержащем ТФУК [16]. Последние свидетельствуют только о разупорядочении вторичной структуры боковых цепей ПБГ при используемых концентрациях кислоты без изменения конформации основной цепи. Если в нейтральных растворителях всегда наблюдалась гомеотропная ориентация молекулы ПБГ относительно стенок кюветы, то в смешанном растворителе типы ориентации были различны.

Для самых низкомолекулярных из исследованных образцов с $M = 5,7 \cdot 10^4$ и $1,2 \cdot 10^5$ наблюдали гомеотропную ориентацию. Для образцов других ММ наблюдали как плоскую⁴, так и одноосную ориентацию; последняя с достаточно произвольным расположением оси, зависящим от условий приготовления образца и направления начальной ориентации, возникающего при сборке кюветы. Интересна значительная зависимость ориентационных характеристик от времени (рис. 2). Увеличение значений S после снятия механического напряжения, связанного со сборкой кюветы,

⁴ Плоская ориентация, которая характеризуется отсутствием дихроизма в ИК-спектре, но в то же время изменением относительных интенсивностей полос различной поляризации, может быть объяснена ориентацией осей холестерических спиралей ПБГ перпендикулярно стенкам кюветы [17].

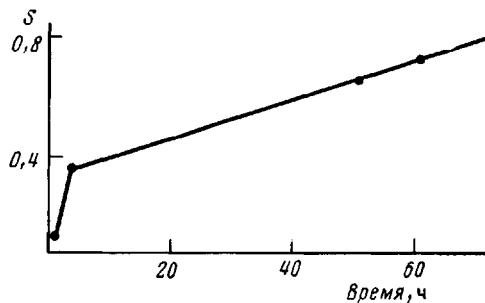


Рис. 2. Кинетика изменения значения S в ЖК-растворе ПБГ с $M=2 \cdot 10^4$ в смешанном растворителе (безагрегатные условия)

по-видимому, можно объяснить ростом ЖК-доменов в выделенном направлении. Это явление может быть связано с полидоменной структурой и неравновесностью ЖК-состояния.

Аналогичный эффект наблюдали при отжиге частично кристаллических полимеров [18]. На кинетику ориентации рассматриваемых ЖК-систем для полимеров ряда ММ оказывает влияние приложение перпендикулярно стеклам кюветы магнитного поля ~ 2 Тл, а также понижение до 10° температуры раствора, что, очевидно, связано с изменением размеров доменов вследствие изменения характера взаимодействия полимер — кислота. Отметим, что внешние поля не оказывают влияния на максимально достижимые значения параметра порядка.

В табл. 2 приведены значения S , полученные нами для растворов ПБГ в безагрегатных условиях. Поскольку полученные экспериментальные значения S могут быть только меньше равновесных, очевидно, что и в безагрегатных системах значения параметра порядка существенно пре-восходят предсказанные теоретически для макромолекул с персистентным механизмом гибкости как в вириальном, так и решеточном приближении (при $T/\bar{T} \rightarrow 0$). Особенno важно, что с персистентным механизмом гибкости не согласуется отсутствие зависимости S от контурной длины макромолекулы. В частности, не наблюдается значительного падения S при длине цепи $L \sim 0,1$ Å. Это, по-видимому, означает, что реальный механизм гибкости ПБГ не может быть описан «стандартным» персистентным механизмом. Исходя из абсолютных значений параметра порядка S и его изменения в зависимости от ММ и используя теоретические предсказания, можно предположить, что реальная макромолекула ПБГ может быть описана моделью либо жесткого стержня, либо свободносочлененной цепи, либо механизм ее гибкости близок к предложенному в работе [4] для персистентной цепи с ограниченной кривизной (для случая $T/\bar{T} \rightarrow \infty$).

Характер зависимости S в растворах ПБГ от длины цепи, а именно линейная зависимость S до значений $L \sim 0,5$ Å и практический отсутствие зависимости от L при дальнейшем росте длины цепи свидетельствуют о том, что во всем исследованном интервале ММ макромолекула ПБГ не может быть описана моделью жесткого стержня. По-видимому, таким же неизменным будет и представление цепи этого полимера в виде свободно-сочлененной цепи из-за однородности ее химического строения.

Таким образом, наиболее вероятной моделью, которая могла бы объяснить как ориентационные характеристики ПБГ в ЖК-состоянии, так и зависимость концентрационных границ v_2 и v_2^* от длины цепи, является модель персистентной цепи с ограниченной кривизной [4]. При этом в случае ПБГ размер участка цепи, на котором сохраняется практическая прямолинейность, составляет $\sim 0,5$ Å. Сделав предположение о механизме гибкости цепи, на основании абсолютных значений v_2 и S можно оценить адекватность имеющихся теоретических подходов к описанию образования ЖК-состояния в растворах полимеров. Видно, что при длине цепи макромолекулы, на которой ее можно аппроксимировать жестким стержнем, такие характеристики ЖК-состояния, как v_2 , v_2^* и S хорошо укладываются

в решеточную модель и значительно отступают от соответствующих теоретических значений, получаемых при использовании виртуального разложения. Количественные различия между виртуальным и решеточным приближениями, вероятно, могут быть объяснены тем, что в первом случае не учитывается вклад размеров растворителя, которые в реальных системах не пренебрежимо малы по сравнению с поперечными размерами цепи [19].

Исходя из значений параметров порядка (табл. 2) и характера зависимости его от ММ ряда других полужесткоклеточных полимеров, таких, как ароматические ПА [20], полизоцианаты [21], целлюлоза и ее производные [22], по-видимому, следует заключить, что и в этих системах механизм гибкости молекулярных цепей отличен от стандартного персистентного и скорее близок к модели персистентной цепи с ограниченной кривизной. При этом длина цепи, с которой достигается пологий участок зазависимости v_2 от ММ, будет определяться конкретным химическим строением макромолекулы.

Практически важно, что при таком механизме гибкости значения параметра порядка ЖК-системы на границе v_2' будут значительно выше, чем предельные для «стандартного» персистентного механизма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1979. V. 54. № 34. P. 289.
2. Flory P. // Advances in Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 11.
3. Matheson R., Flory P. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 954.
4. Ronca G., Yoon D. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 1. P. 373.
5. Khokhlov A., Semenov A. // J. Phys. A. 1982. V. 112. P. 605.
6. Khokhlov A., Semenov A. // J. Phys. A. 1981. V. 108. P. 546.
7. Sartirana M., Marsano E., Bianchi E., Ciferri A. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. P. 1176.
8. Duke R., DuPre D., Samulski E. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2748.
9. Suto S., Kimura S., Karasawa M. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 33. № 8. P. 3019.
10. Волчек Б. З., Медведева Д. А., Пуркина А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 364.
11. Block H. Poly- γ -benzyl-L-glutamate and Other Glutamic Acid Containing Polymers. N. Y., 1983. P. 595.
12. Волчек Б. З., Грибанов А. В., Кольцов А. И., Нуркина А. В., Власов Г. П., Овсянников Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 519.
13. Tsuboi M. // J. Polymer Sci. 1962. V. 59. P. 139.
14. Volchek B. Z., Purkina A. V., Vlasov G. P., Ovsjannikova L. A. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 73. № 4. P. 283.
15. Волчек Б. З., Пуркина А. В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 3. С. 551.
16. Duke R., DuPre D., Hines W., Samulski E. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 11. P. 3094.
17. Захаренков А. И., Шлиомис М. И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1984. Т. 86. № 4. С. 1309.
18. Волчек Б. З., Ходжумрадов И. С., Пуркина А. В., Вилибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1505.
19. Прямыцын В. А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР. 1987.
20. Папков С. П., Кулличихин В. Г. // Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., 1977. С. 97.
21. Conio G., Bianchi E., Ciferri A., Krigbaum W. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 856.
22. Bhadani S., Tseng S., Gray D. // Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 264.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.06.88

B. Z. Volchek, A. V. Purkina, D. A. Medvedeva

LIQUID CRYSTALLINE STATE AND MECHANISM OF FLEXIBILITY OF MACROMOLECULES

Summary

On the basis of experimental dependences of the order parameter and concentration limits of formation of the liotropic LC order in solutions of semirigid polymers on MM the conclusion is made about the difference of the mechanism of flexibility of macromolecules under study from the «standard» persistent one.