

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:537.226

© 1990 г. Т. И. Борисова, Л. Л. Буштейн, В. П. Малиновская,  
Т. П. Степанова, Б. Крюке

**ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ВЗАИМНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ  
ПОЛЯРНЫХ МЕЗОГЕННЫХ ФРАГМЕНТОВ  
В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

Исследовали дипольные моменты  $\mu_{\text{эф}}$  ряда гребнеобразных полимеров с фенилбензоатными группами в боковых цепях и их низкомолекулярных аналогов  $\mu_0$ . Определены корреляционные параметры  $g = \mu_{\text{эф}}^2 / \mu_0^2$ , характеризующие преимущественную ориентацию полярных боковых цепей в растворах гребнеобразных полимеров. Для исследованных полимеров независимо от структуры основной цепи  $g > 1$  в том случае, если мезогенная группа отделена от основной цепи гибкой развязкой. Непосредственное присоединение фенилбензоатной группы к основной цепи приводит к  $g < 1$ . Для гребнеобразных полимеров независимо от структуры мезогенного фрагмента собпадение корреляционных параметров полимеров в растворе с корреляционными параметрами низкомолекулярных ЖК-соединений имеет место только при гибком присоединении мезогенного фрагмента к основной полимерной цепи.

В настоящее время в связи с интенсивно проводимым изучением природы ЖК-состояния полимеров возникает вопрос о взаимной ориентации мезогенных фрагментов на внутримолекулярном (в пределах макромолекулярного клубка) и межмолекулярном уровнях.

Одним из методов изучения взаимной ориентации молекул в жидкостях является исследование дипольных моментов. По величине корреляционного параметра  $g$  оценивается относительная преимущественная ориентация полярных молекул друг относительно друга [1]

$$g = \mu_{\text{эф}}^2 / \mu_0^2 = (1 + Z \overline{\cos \gamma}),$$

где  $\mu_{\text{эф}}$  — дипольный момент в конденсированной фазе;  $\mu_0$  — дипольный момент в изолированной молекуле;  $Z$  — координационное число;  $\overline{\cos \gamma}$  — средний косинус угла между направлением дипольных моментов соседних молекул.

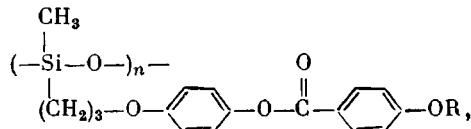
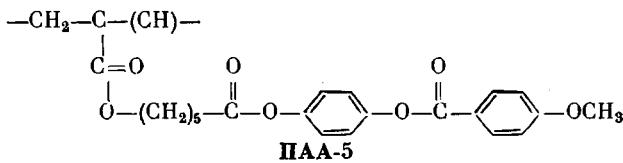
Исследование корреляционных параметров проводили как для обычных жидкостей и полимеров, так и для низкомолекулярных ЖК-соединений, для которых взаимная ориентация осей и дипольных моментов молекул непосредственно связана с образованием мезофазы.

При исследовании корреляционных параметров в растворах полимеров можно получить информацию о взаимной корреляции полярных мезогенных групп в полимерном клубке на внутримолекулярном уровне. В то же время сопоставление этих данных со значениями корреляционных параметров для низкомолекулярных веществ в ЖК-состоянии позволяет оценить, в какой мере взаимная ориентация мезогенных фрагментов

в полимерах соответствует преимущественной ориентации аналогичных молекул в ЖК-состоянии.

В данной работе приведены результаты исследования в растворе дипольных моментов ряда гребнеобразных ЖК-полимеров с мезогенными группами в боковых цепях.

Исследовали следующие полимеры:



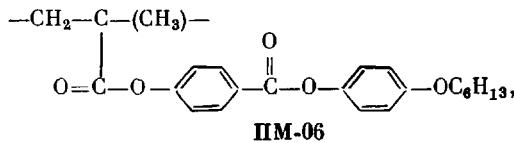
где R=CH<sub>3</sub> (ПС-6), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (ПС-9).

ПС-6: n=36, T<sub>c</sub>=25°, S<sub>A</sub> 112° I

ПС-9: T<sub>c</sub>=75°, S<sub>B</sub> 115° S<sub>A</sub> 176° I

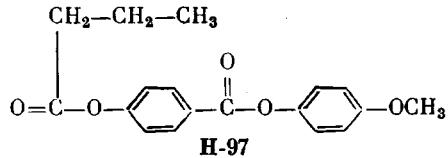
Синтез и свойства полимеров описаны в работах [2, 3]. Как видно, эти полимеры различаются строением основной цепи, в то время как их боковые мезогенные группы весьма близки по своему строению.

Сопоставляя значения корреляционных параметров для этих полимеров, можно оценить влияние строения основной цепи на взаимную ориентацию мезогенных групп. С другой стороны, сопоставляя значения g для указанных полимеров со значениями g для полимера, не содержащего развязки между основной цепью и мезогенной группой



можно оценить влияние развязки на характер молекулярной организации макромолекулы гребнеобразных ЖК-полимеров.

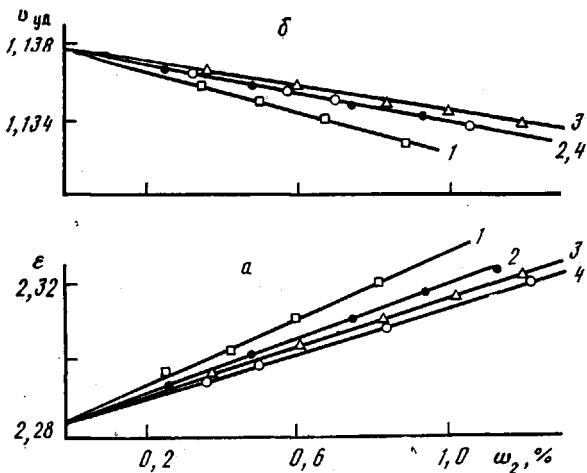
Дипольный момент полимера ПМ-06 был определен ранее [4]. Для оценки корреляционного параметра в полимере ПМ-06 без развязки в данной работе был определен дипольный момент низкомолекулярного аналога этого полимера (ЖК-соединение)



Для расчета корреляционного параметра g для полимера ПАА-5 определяли дипольный момент мономера АА-5. Дипольные моменты полимеров и их низкомолекулярных аналогов изучали в растворах в бензole и в толуоле по методу Дебая. Методика измерения описана в работе [5]. Расчет дипольного момента проводили по формулам

$$\mu=0,0128\{(P_{2\infty}-R)T\}^{1/2}$$

$$P_{2\infty}=\frac{3\alpha v_0}{(\epsilon_0+2)^2}M+(v_0+\beta)\frac{\epsilon_0-1}{\epsilon_0+2}M,$$



Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и удельного объема (б) от весовой концентрации для ПАА-5 (1), АА-5 (2), ПС-6 (3) и Н-97 (4). Растворитель – бензол

где  $\mu$  – дипольный момент;  $R$  – мольная рефракция;  $P_{2\infty}$  – мольная поляризация;  $\epsilon_0$  и  $v_0$  – диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении. Значения  $\alpha = (d\epsilon/d\omega_2)_{\omega_2=0}$  и  $\beta = (dv/d\omega_2)_{\omega_2=0}$  определяли из зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема от весовой концентрации в растворе  $\omega_2$ . Зависимость диэлектрической проницаемости и удельного объема от концентрации была линейной (рисунок), что позволило определить значения инкрементов диэлектрической проницаемости  $\alpha$  и удельного объема  $\beta$  для полимеров и их низкомолекулярных аналогов. Из этих данных определяли значения  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon_0$  и  $v_0$ , необходимые для расчета дипольных моментов. Мольную рефракцию рассчитывали по рефракциям связей. Точность определения дипольного момента составляла  $\pm 0,02$  Д.

В табл. 1 приведены значения параметров  $\alpha$ ,  $\beta$  и дипольные моменты для полимеров и их низкомолекулярных аналогов, а в табл. 2 представлены значения корреляционного параметра  $g$  для полимеров и одного из низкомолекулярных жидкких кристаллов.

Для полимера ПАА-5 значение дипольного момента изолированного мономерного звена  $\mu_0$  соответствовало дипольному моменту мономера (АА-5). Для ПМ-06 для  $\mu_0$  было получено значение дипольного момента Н-97. Дипольный момент  $\mu_0$  для полимеров с силоксановой основной цепью ПС-6 и ПС-9 рассчитывали, исходя из предположения о независимости вращения фенилбензоатного фрагмента относительно силоксановой цепи. Для расчета были взяты дипольный момент низкомолекулярного фенилбензоата ( $\mu=2,55$  Д) [6] и дипольный момент гексаметилдисилоксана, который можно принять в качестве соединения, моделирующего полярную структуру силоксанового фрагмента мономерного звена ( $\mu=0,8$  Д) [7]. Исходя из этого величина дипольного момента  $\mu_0=2,6$  Д.

Из табл. 2 следует, что для всех полимеров с гибким присоединением фенилбензоатных фрагментов к основной цепи (ПАА-5, ПС-6, ПС-9) независимо от структуры основной цепи (акрилатная или силоксаловая)  $g>1$ . Это свидетельствует о том, что на уровне макромолекулярного клубка имеет место такое взаимное расположение фенилбензоатных групп, при котором реализуется преимущественно параллельное направление дипольных моментов фрагментов боковых цепей. Чтобы оценить, имеется ли соответствие во взаимной ориентации полярных групп в клубке в полимерах данного строения и в аналогичном низкомолекулярном веществе в ЖК-состоянии, следует сопоставить значения корреляцион-

Таблица 1

Дипольные моменты полимеров и низкомолекулярных аналогов  
(Растворитель — бензол)

| Вещество | $T^\circ$ | $\alpha$ | $-\beta$ | $\mu, \text{Д}$ | Вещество     | $T^\circ$ | $\alpha$ | $-\beta$ | $\mu, \text{Д}$ |
|----------|-----------|----------|----------|-----------------|--------------|-----------|----------|----------|-----------------|
| ПАА-5    | 20        | 4,33     | 0,67     | 3,72            | ПС-9 *       | 20        | 2,2      | 0,35     | 2,8             |
| ПС-6     | 20        | 3,00     | 0,365    | 2,96            | AA-5<br>H-97 | 40        | 2,0      | 0,30     | 3,0             |
|          | 40        | 2,70     | 0,40     | 2,95            |              | 20        | 3,6      | 0,38     | 3,54            |
|          |           |          |          |                 |              | 20        | 2,8      | 0,375    | 2,67            |

\* Измерения проведены в толуоле.

Таблица 2

Корреляционные параметры в полимерах с фенилбензоатными мезогенными фрагментами в боковых цепях

| Вещество   | Структурная формула | $g$ |
|--|---------------------|-----|
| ПАА-5  |                     | 1,1 |
| ПС-6   |                     | 1,3 |
| Низкомолекулярный ЖК ( $\mu_{\text{eff}}=2,8 \text{ Д}$<br>$T=83$<br>$\mu_0=2,55 \text{ Д}$ [6]) |                     | 1,2 |
| ПМ-06  |                     | 0,8 |

ных параметров и для полимеров ПАА-5, ПС-6, ПС-9 с корреляционным параметром одного из низкомолекулярных фенилбензоатов в ЖК-фазе. С этой целью были использованы данные работы [8]. Дипольный момент фенилбензоата, структурная формула которого приведена в табл. 2, был рассчитан по формуле Онзагера [1], исходя из значений диэлектрической проницаемости плотности и показателя преломления [8]. Видно, что в полимерах с фенилбензоатными группами с гибкой связью (ПАА-5, ПС-6, ПС-9) значения корреляционных параметров близки к  $g$  для низкомолекулярных фенилбензоатов в ЖК-состоянии. Во всех случаях  $g > 1$  и составляет  $\sim 1,1-1,3$ .

В то же время для полимера, в котором мезогенный фрагмент прямо присоединен к основной цепи (ПМ-06), характер взаимной ориентации фенилбензоатных групп иной. В этом случае в отличие от полимеров с гибкой связью и низкомолекулярного фенилбензоата, для которых  $g > 1$ , для полимера ПМ-06  $g < 1$ , что свидетельствует о преимущественном антипараллельном направлении дипольных моментов. Основная полимерная цепь в этом случае препятствует взаимной ориентации полярных групп, характерной для соответствующих низкомолекулярных аналогов. Отделение мезогенной группы от основной цепи в полимерах ПАА-5, ПС-6 и ПС-9 гибкой связью позволяет реализовать в пределах макромолекулярного клубка преимущественную ориентацию полярных групп, характерную для низкомолекулярных ЖК-соединений.

Следует отметить, что наблюдаемое явление не связано со специфической химической структуры фенилбензоатного фрагмента. Анализ корреляционных параметров в растворах полимеров с другой химической структурой мезогенного фрагмента (циандифенил [9], холестерин [10]) показывает, что в этих полимерах тоже имеет место примерное совпадение  $g$  с корреляционными параметрами низкомолекулярных аналогов в ЖК-состоянии [11, 12]. Это свидетельствует о том, что в случае гребнеобразных полимеров с гибким присоединением мезогенной группы к основной цепи независимо от химического строения (циандифенил, холестериновый эфир, фенилбензоат) уже на уровне макромолекулярного клубка закладываются предпосылки для такого взаимного расположения полярных групп, которое характерно для ЖК-состояния в низкомолекулярном веществе.

В связи с этим можно предположить различный механизм упорядочения мезогенных групп при образовании ЖК-структуры в полимерах с различным присоединением к цепи одного и того же мезогенного фрагмента. В полимерах с гибкой развязкой образование элементов структурного порядка может быть реализовано на внутримолекулярном уровне. В то же время в полимерах с непосредственным присоединением мезогенного фрагмента к основной цепи образование ЖК-фазы должно проходить за счет межмолекулярного упорядочения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Böttcher C. J. Theory of Polarization.* N. Y., 1952.
2. *Фрейдзон Я. С., Бойко Н. И., Шибаев В. П., Платэ Н. А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1462.
3. *Krücke B., Zaschke H., Kostromin S. G., Shibaev V. P.* // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 11. S. 639; *Krücke B., Schlossarek M., Zaschke H.* // Acta Polymerica. 1988. V. 39. № 11. Р. 607.
4. *Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Константинов И. И.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 821.
5. *Степанова Т. П., Бурштейн Л. Л., Борисова Т. И., Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2587.
6. *Kresse H.* // Fortschr. Phys. 1982. B. 30. № 10. S. 507.
7. Справочник по дипольным моментам. М., 1971.
8. *Kresse H., Denrees D., Krinzner C.* // Z. phys. Chem. 1975. B. 256. № 1. S. 7.
9. *Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Костромин С. Г., Шибаев В. П.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1031.
10. *Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Харитонов А. В., Шибаев В. П.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 451.
11. *Danmır D. A., Manterfield M. R.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1978. V. 45. № 1/2. Р. 127.
12. *Evans M., Mountran R., Price A.* // Faraday Trans. II. 1975. № 11. Р. 1854.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
09.06.89