

УДК 541.64:539.199

© 1991 г. Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, С. В. Шилов,
А. Ю. Билибин, А. А. Теньковцев

**ВЛИЯНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ
НА КОНФОРМАЦИЮ ЦЕПЕЙ ТЕРМОТРОПНЫХ ПОЛИЭФИРОВ.
ВОЗМОЖНОСТЬ КОНФОРМАЦИОННОЙ ИЗОМЕРИИ
В МЕЗОГЕННОМ ФРАГМЕНТЕ**

Изучено влияние образования ЖК-порядка на конформационное строение ряда термотропных полиэфиров, содержащих мезогенные и гибкие фрагменты в основной цепи с конформационно-лабильными звеньями в мезогенных фрагментах. В ЖК-состоянии исследованных полимеров в мезогенных фрагментах реализуются конформеры, обеспечивающие наибольшую асимметрию мезогенного фрагмента и всей цепи в целом.

Способность к образованию ЖК-порядка во многом определяется асимметрией формы молекул. Именно значительная асимметрия макромолекул жесткоцепных полимеров приводит к тому, что их расплавы и растворы обладают анизотропными свойствами даже в отсутствие сильных межмолекулярных взаимодействий. К настоящему времени синтезированы гибкоцепные полимеры нескольких классов (персистентная длина цепи $\sim 10\text{--}50 \text{ \AA}$), обладающие способностью к образованию ЖК-порядка в расплаве. К ним относятся как полиэфиры с жесткими мезогенами, соединенными гибкими развязками в основной цепи [1], так и синтезированные сравнительно недавно полиэфиры с конформационно-лабильными группировками в мезогенных фрагментах [2, 3]. Теоретически вопрос влияния ЖК-порядка на конформационный состав макромолекул был рассмотрен в ряде работ [4–6], в которых было выдвинуто предположение о повышении жесткости макромолекул в ЖК-состоянии. Степень повышения жесткости связана как с механизмом гибкости макромолекул, так и со степенью порядка системы. Ранее проведенное исследование полиэфиров с жесткими мезогенами, соединенными гибкими развязками [7], показало, что при образовании ЖК-порядка происходит изменение конформационного состава гибкого фрагмента, увеличивающее асимметрию макромолекулы в целом.

В настоящей работе исследовали влияние ЖК-состояния на конформации макромолекул, причем имела место возможность конформационной изомерии в мезогенном фрагменте вследствие введения в него звеньев 1,4-транс-циклогександикарбоновой кислоты (ЦДК) или бифенила (БФ) с мета-присоединением (табл. 1).

Синтез таких полифиолов описан ранее [3]. В зависимости от температуры и агрегатного состояния в таких звеньях возможны конформационные переходы. Так, для 1,4-транс-ЦДК при высоких температурах ($\sim 300^\circ$) возможен переход в цис-форму, равновесное содержание которой $\sim 27\%$ [8]; конформация фрагмента БФ (угол между плоскостями колец) зависит от фазово-агрегатного состояния [9]. Энергетические различия между рассматриваемыми конформациями этого фрагмента невелики, и поэтому в изотропном расплаве и растворе, по-видимому, возможна реализация всех возможных конформаций.

Из рис. 1 видно, что переход от транс- к цис-форме в ЦДК и переход плоской 3,5'-конформации БФ к другой плоской 3,3'-конформации должны приводить к значительным изменениям асимметрии *A* мезогенных

Таблица 1

Температуры фазовых переходов исследованных полимеров

Обозначение	Мезоген *	Спейсер	$T_{пл}$	$T_{из}$
П-1	I	$(CH_2)_6$	175	280
П-2	I		200	350
П-3	II		430	>430
П-4 П-5 П-6	III	$(CH_2)_4$ $(CH_2)_6$ $(CH_2)_8$	105 95 80	170 165 120

* I — $\text{CO} \bigcirclearrowleft \text{C}_6\text{H}_4 \text{COO} \bigcirclearrowright \text{C}_6\text{H}_4 \text{COO} \bigcirclearrowleft \text{C}_6\text{H}_4 \text{COO}$, II — $\text{OCO} \bigcirclearrowleft \text{C}_6\text{H}_4 \text{OCO} \bigcirclearrowright \text{C}_6\text{H}_4 \text{OCO} \bigcirclearrowleft \text{C}_6\text{H}_4 \text{OCO}$,



фрагментов. Поэтому полиэфиры с такими фрагментами являются хорошими моделями для экспериментальной проверки положения о влиянии ЖК-состояния на конформационный состав макромолекулы.

Исследования конформационного состава проводили методом ИК-спектроскопии в поляризованном и неполяризованном излучении. По условиям синтеза звенья ЦДК в полимерах П-1 и П-2 (табл. 1) находятся полностью в *транс*-форме, что подтверждается данными ИК-спектроскопии, а для полимера П-1 — и ЯМР-спектрами. Как видно из табл. 1, переход П-1 в изотропное состояние происходит при 280° , т. е. ниже температуры перехода *транс-цикло*-ЦДК в случае мономера. Это позволяет оценить возможное влияние на стабильность *транс*-конфигурации ЦДК включения такого звена в полимерную цепь. Как следует из данных ИК-спектров расплавов П-1, такое включение не оказывается на температуре перехода ЦДК из *транс*- в *цикло*-конфигурацию по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Такой вывод следует из того, что ни ЖК-, ни изотропный расплавы П-1 ниже 300° не содержат, по данным ИК-спектров, *цикло*-конформеров. Однако дальнейшее прогревание изотропного расплава П-1 при 310° (в течение 30 мин) приводит к появлению *цикло*-формы ($\sim 30\%$), что соответствует равновесным значениям соотношения *транс-цикло* для низкомолекулярных соединений, содержащих ЦДК.

В отличие от П-1 полимер П-2 переходит в изотропный расплав только при 350° , т. е. существенно выше температуры *транс-цикло*-перехода в ЦДК. Влияние ЖК-состояния на конформацию ЦДК может быть прослежено при сравнении температур конформационного перехода в звеньях ЦДК в полимерах П-1 и П-2. Если, как уже отмечалось, в изотропном расплаве П-1 при 310° через 30 мин достигается равновесное содержание *цикло*-изомера, то в ЖК-расплаве П-2 при той же температуре и

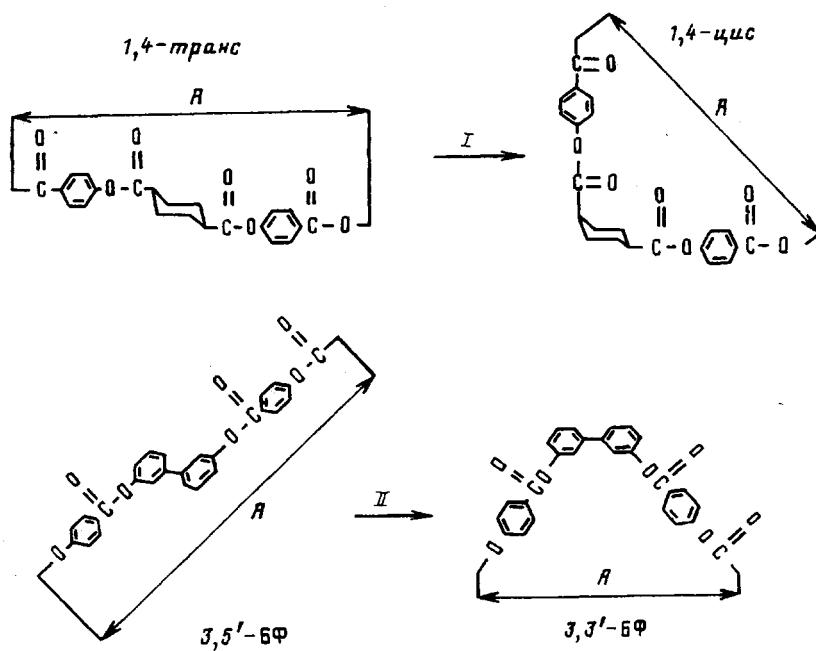


Рис. 1. Схематическое представление изменений асимметрии мезогенного звена при конформационном превращении: I – переход 1,4-транс – 1,4-цис в полимерах П-1 и П-2; II – из конформации 3,5' звена БФ к конформации 3,3' в полимерах П-2, П-4, П-5 и П-6

длительности прогревания, по данным ИК-спектров, нет еще и следов цис-изомера. Переход транс-формы ЦДК в цис-форму в этом полимере наступает только при 350° , когда наблюдается и переход этого полимера в изотропный расплав. Поскольку именно в транс-форме ЦДК достигается наиболее асимметричная форма мезогенного фрагмента (рис. 1), повышение температуры транс-цис-перехода для звеньев ЦДК на $\sim 40^\circ$ в случае ЖК-расплава П-2 по сравнению с температурой этого перехода для изотропного расплава, а также связь транс-цис-перехода в ЦДК с фазовым переходом полимера П-2 из ЖК- в изотропное состояние свидетельствуют о влиянии ЖК-состояния на стабилизацию тех конформеров, которые обеспечивают наибольшую асимметрию мезогенного фрагмента.

В отличие от переходов в ЦДК изменение конформации в БФ (переход 3,5' – 3,3') не сопровождается частотными изменениями в спектре. Однако конформационные изменения в этом фрагменте могут быть обнаружены при исследовании спектров ориентированных образцов в поляризованном излучении, поскольку их результатом может быть определение средней конформации молекулярной цепи [10]. Связь между ориентационными и конформационными характеристиками в случае образования ЖК-порядка в гибкоцепных полимерах облегчается тем, что такой порядок предполагает необходимость определенного расположения конформеров на достаточно протяженных участках цепи. В частности, для полимеров, содержащих фрагмент БФ, в ЖК-состоянии в принципе возможны конформации цепи, в которых этот фрагмент имеет либо плоскую 3,5', либо плоскую 3,3'-структуру, либо в цепи присутствует регулярная комбинация обоих конформеров (рис. 2). На этом же рисунке представлена структурная формула полимера П-2. Видно, что конформация полимерной цепи (и соответственно фрагмента БФ) в этом случае может быть охарактеризована углом α между осью мезогенного фрагмента (линией, соединяющей атомы кислорода сложноэфирных групп оксибензойной кислоты) и осью полимерной цепи. При стандартных значениях длин связей и валентных углов для полимера П-2 в предпо-

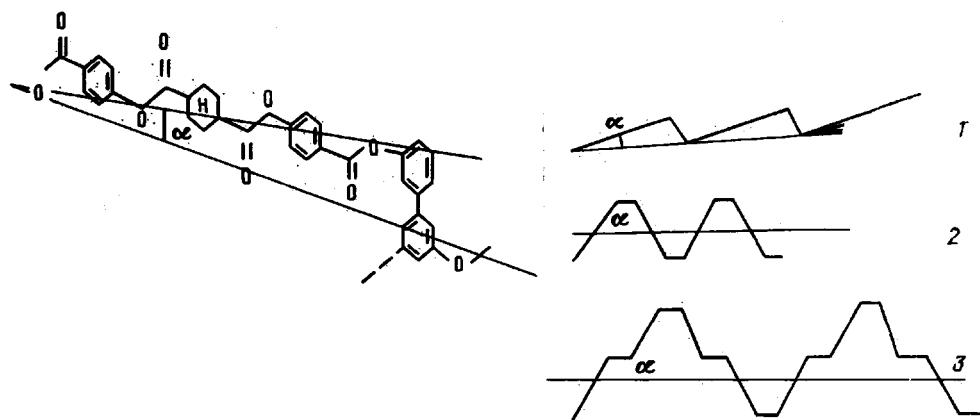


Рис. 2. Схематическое представление двух предельных вариантов цепи П-2

ложении полностью вытянутой цепи в случае плоских конформаций БФ значения угла α составляют соответственно $8,4$ и 60° . Экспериментально искомый угол α может быть определен из значений дихроизма R полос колебаний любых групп, относящихся к мезогенному фрагменту. Действительно, в предположении одноосной ориентации

$$R = \frac{f \cos^2 \theta + \frac{1}{3}(1-f)}{0,5f \sin^2 \theta + \frac{1}{3}(1-f)}, \quad (1)$$

где θ – угол между моментом перехода рассматриваемого колебания и осью молекулы, f – функция (параметр) ориентации. Угол θ в свою очередь складывается из угла между моментом перехода данного колебания и осью фрагмента β и угла между мезогенным фрагментом и осью молекулы α , т. е.

$$\theta = \alpha + \beta \quad (2)$$

По данным поляризованных спектров, пределы изменений угла θ могут быть определены по известной методике [10]. Для полимера П-2 использовали полосы 1020 см^{-1} , наиболее дихроичная полоса, соответствующая валентным колебаниям $v_{\text{с-о-с}}$ и 1600 см^{-1} ($v_{\text{с-с}}$ бензольного кольца). Необходимые для расчета угла α значения β были получены из поляризованных спектров сильно ориентированных образцов соответствующих модельных полимеров, для которых значения $\alpha=0$. Так, для П-2 использовали в качестве модели полимер П-1, в цепи которого вместо БФ была метиленовая последовательность и $\alpha=0$. Учитывая, что для термотропных полиэфиров значения функции ориентации f не могут быть $>0,9$ [11], и определив $f_{\min}=0,7$ (по наиболее дихроичной полосе 1020 см^{-1} , $R=8$), нашли пределы изменения углов $\beta_{1020}=0-22,6^\circ$ и $\beta_{1600}=8-23,9^\circ$ ($R=7,3$). Использование этих значений β дало возможность определить пределы угла α в случае полимера П-2 по соотношениям (1) и (2), предполагая, что значения параметра порядка лежат в интервале $0,7-0,9$. Получили, что значения α лежат в интервале $8-20^\circ$, т. е. отличаются от значения $8,4^\circ$, соответствующего α для цепи со 100%-ным содержанием конформера 3,5'. Отличия экспериментальных значений α от расчетных могут быть либо следствием отличия конформации БФ от плоской 3,5'-структуре, либо обусловлены присутствием в цепи наряду с 3,5'-звеньями БФ с конформацией 3,3', которые можно рассматривать как «кинки» в цепи. Доля таких «кинков» (конформера 3,3') была рассчитана по методике, предложенной нами ранее [12] с использованием значений соответствующих колебаний (например, 1020 см^{-1}). Получили, что в случае полимера П-2 доля звеньев с конформацией 3,3'-БФ не превышает 10%.

Таким образом, включение в полимерную цепь фрагментов БФ с *мста*-присоединением приводит к тому, что в блоке и в ЖК-состоянии преиму-

щественной для этих звеньев является конформация 3,5', т. е. такая, которая обеспечивает наибольшую асимметрию как на уровне мономера, так и на уровне всей цепи в целом. Полученные результаты свидетельствуют о значительном повышении жесткости макромолекул П-2 в блочном и ЖК-состояниях. Следует отметить, что конформация типа представленной на рис. 2 для полимера П-2 также должна быть отвергнута, поскольку в ней доля конформера 3,3' должна быть $>25\%$ и $\alpha=60^\circ$.

Подобная описанной выше методика расчета средней конформации макромолекул была применена для определения возможных конформаций звеньев БФ для полимера П-3 (табл. 1). Для определения в этом случае углов β для полос, используемых для расчета, 1600 и 1020 см⁻¹, были взяты значения дихроизма указанных полос в спектрах высокоориентированных образцов полидекаметилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоата (ПДОБ), в котором ось мезогенного фрагмента и ось молекулы совпадают ($\alpha=0$). Для ПДОБ удалось достичь более высоких, чем для полимера П-1, значений ориентации ($R_{1020}=14,4$ и $R_{1600}=11$) и поэтому пределы возможных значений β для полос 1600 и 1020 см⁻¹ получились более узкими: 8–19 и 0–16° соответственно. Тогда для полимера П-3 пределы значений угла α , рассчитанные по дихроизму, соответствующему полосе 1600 см⁻¹, оказались 10–18°. Отсюда следует, что доля конформера 3,3'-БФ в этом полимере составляет от 7 до 20%. Можно полагать, что верхнее значение (20%), очевидно, является завышенным из-за технической невозможности получить высокоориентированные образцы П-3: температура плавления полимера 430°. Поэтому значения дихроизма полос, используемых для расчетов, сравнительно низки, из-за чего точность определения углов уменьшается. Однако и в случае П-3 можно считать, что конформация 3,5'-БФ является преимущественной для блочного состояния этого полимера.

Таким образом, для двух типов конформационно-лабильных группировок, включенных в цепь ароматических полиэфиров, образование ЖК-порядка приводит к тому, что в рассматриваемых звеньях реализуется конформация, обеспечивающая наибольшую асимметрию содержащих их фрагментов, и жесткость макромолекулы возрастает. Аналогичное явление наблюдалось в случае полиэфиров с мезогенными и гибкими фрагментами в основной цепи, в которых конформационно-лабильными были только гибкие фрагменты [7].

Общие закономерности влияния ЖК-порядка на конформации образующих его макромолекул проявляются и при исследовании комбинированных полиэфиров, в которых конформационные изменения, приводящие к изменению асимметрии цепи, возможны как в мезогенном, так и в гибком фрагментах (табл. 1, полимеры П-4 – П-6). Конформационные характеристики различных фрагментов цепи этих полимеров оценивали на основании дихроизма полос колебаний групп, входящих как в мезогенный, так и в гибкий фрагменты. На рис. 3 представлена цепь П-4, причем предполагается, что конформационный состав метиленовых последова-

Таблица 2

Конформационные параметры исследованных полиэфиров

Полимер	Пределы значений углов, °С			Расчетное значение α		Доля звеньев 3,3', %
	β_{1600}	β_{1020}	$\alpha_{\text{эксп}}$	3,5'	3,3'	
П-1	8–23,9	0–22,6	0	0	0	0
П-2	8–23,9	0–22,6	4–9,7	8,4	60	8–10
ПДОБ	8–19	0–16	0	0	0	0
П-3	8–19	0–16	19–23	9	60	7–20
П-4	8–19	0–16	17–20	9,5	60	15
П-5	8–19	0–16	8,5–9	8,5	60	2
П-6	8–19	0–16	8–12,4	8	60	8

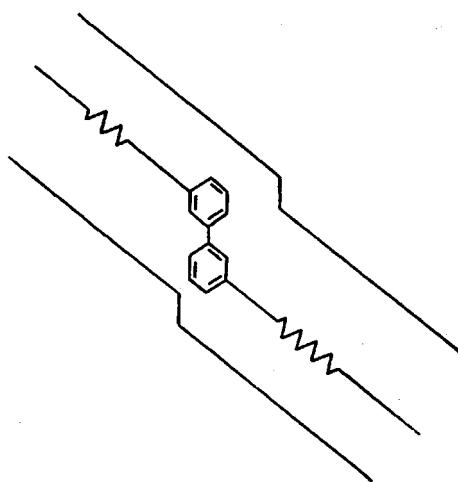


Рис. 3. Схематическое представление цепей полимеров типа II-4, II-5 и II-6

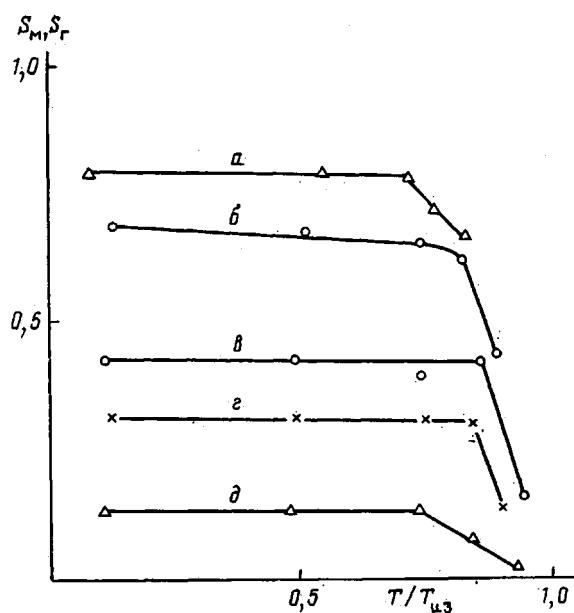


Рис. 4. Температурные зависимости параметров порядка S_m , S_r для ПДОБ, S_m (а); II-5, S_m (б); II-2, S_m (в), II-5, S_r (г), ПДОБ, S_r (д)

тельностей такой, который обеспечивает соосность мезогенных фрагментов. Видно, что тогда конфигурация цепи определяется только конформацией фрагмента БФ. Значения угла α в таких полимерах зависят как от конформации БФ, так и от длины развязки. В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные значения α для исследованных полимеров, а также доля конформера 3, 3'. Видно, что во всех случаях преимущественной является конформация 3,5-БФ, которая обеспечивает и наибольшую асимметрию цепи.

Рассмотрим, насколько справедливо предположение о том, что конформационный состав метиленовых последовательностей обеспечивает соосность мезогенных, содержащих БФ, и гибких фрагментов молекулы. Как уже отмечалось, средняя конформация цепи и ее фрагментов может быть определена из данных поляризованных спектров ориентированных образцов и охарактеризована значениями углов θ . Проведенные расчеты показали, что средние значения угла θ_{2920} между моментом перехода валент-

ных колебаний СН₂-групп гибкого фрагмента и осью цепи для полимеров с БФ в мезогенном звене (полимеры П-4 – П-6) отличаются от аналогичных значений θ_{2920} в ПДОБ, мезогенное звено которого не содержит БФ, на тот же угол α , что и соответствующие значения углов θ_{1660} (угол между моментом перехода валентных колебаний С–С бензольного кольца и осью цепи) в случае ПДОБ и полимеров П-4 – П-6. Таким образом, можно считать, что присутствие в цепи БФ не приводит к изменению угла между мезогенным и гибким фрагментами о цепи по сравнению с полимерами близкого строения, но без этого фрагмента. Это означает, что в полимерах П-4 – П-6 в ЖК-состоянии действительно имеет место соосность мезогенного и гибкого фрагментов, как и в ПДОБ. В последнем полимере такая соосность обеспечивается конформацией гибкого фрагмента, в которой каждая четная связь С–С в метиленовой последовательности находится в транс-форме [13]. Поэтому можно полагать, что сохранение соосности мезогенного и гибкого фрагментов в случае П-4 – П-6 обусловлено такой же, как в ПДОБ, конформацией метиленовой связки.

На рис. 4 представлена температурная зависимость параметров порядка мезогенного S_m и гибкого S_r фрагментов молекулы

$$S = \frac{R-1}{R+2} (1 - 1,5 \sin^2 \theta)^{-1}$$

для исследованных полимеров и для сравнения аналогичные зависимости для ПДОБ. Видно, что в то время как для ПДОБ значения S_m и S_r начинают падать практически сразу после перехода в ЖК-состояние, для полимеров, имеющих в цепи звенья БФ, значения S_m и S_r остаются почти неизменными вплоть до температуры, соответствующей переходу в изотропное состояние. Одним из возможных объяснений этого факта является особенность укладки молекул (рис. 3) по типу склоненных смектиков [14]. Неизменность S_r при различных температурах и достаточно большие значения отношения S_r/S_m даже в полиэфирах с короткими развязками (4 и 6 СН₂-групп) могут быть объяснены необходимостью довольно жесткой фиксации длин участков цепи, соединенных звеньями БФ. В то же время для полиэфира с тем же мезогеном, как в ПДОБ, но с 6 метильными группами в развязке значение S_r в ЖК-состоянии практически равно нулю, что объясняется возможностью совмещения в ЖК-состоянии молекул с вариацией длин гибкого участка в пределах 1–1,5 Å при сохранении высоких значений параметра порядка мезогенов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biswas A., Blakwell I. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. P. 3146.
2. Percec V., Yourd R. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 3379.
3. Билибин А. Ю., Теньковцев А. А., Степанова А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 61.
4. De Gennes P., Pincus P. // Polymer Preprints. 1977. V. 18. P. 161.
5. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И., Меркурьева А. А., Прямыцын В. А. // Тез. XXII конф. по высокомолек. соед. Алма-Ата, 1985. С. 157.
6. Русаков В. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: Ин-т механики сплошных сред, 1987. С. 162.
7. Волчек Б. З., Холмуродов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 924.
8. Kwolek S., Luise R. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1789.
9. Schmid E., Brosa B. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 6267.
10. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., 1966.
11. Цукрук В. В., Шилов В. В. Структура полимерных жидкких кристаллов. М., 1990. С. 106.
12. Волчек Б. З., Холмуродов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1097.
13. Shilov S. V., Corjupov A. N. // Thes. 9 Tagung Polymer Physik. Potsdam, 1989. S. 115.
14. Де Женн П. Физика жидкких кристаллов. М., 1977. С. 28.