ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 33 1991 № 3

УДК 541.64:539.199

© 1991 г. С. В. Шилов, Т. М. Бирштейн, Б. З. Волчек, А. Н. Горюнов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ СТРОЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ

В рамках поворотно-изомерного приближения проведен расчет конформаций гибкой развязки и средних параметров порядка развязки и мезогена для ЖК-полиэфиров с мезогенами и развязками в основной цепи. Сравнение полученных результатов с данными ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа позволило сделать вывод о значительной вытянутости как мономерного звена, так и макромолекулы в целом.

Теоретическое рассмотрение вопроса о влиянии ЖК-состояния на конформационное строение макромолекул при образовании ЖК-порядка приводит к выводу о возможности их значительного увеличения жесткости [1, 2]. Ряд экспериментальных работ как на лиотропных, так и термотропных системах указывает на реальность такого предположения, однако эти работы носят в основном оценочный характер [3, 4]. Нами была предпринята попытка подойти к решению вопроса о влиянии ЖК-состояния на конформационные свойства макромолекул на основе исследования ориентационных и конформационных характеристик ряда ароматических полиэфиров с мезогенными и гибкими фрагментами в основной цепи. Выбор такого типа полимеров предопределяет места возможного изменения конформаций макромолекул. Очевидно, они должны быть локализованы в гибких фрагментах макромолекулы, так как изменение поворотно-изомерного состава мезогенных фрагментов практически не сказывается на положении оси этого фрагмента.

В качестве экспериментального метода исследования конформационного состава гибких фрагментов нами использован метод ИК-спектров поглощения в поляризованном и неполяризованном излучении. Как видно из табл. 1, гибкими развязками в исследованных полимерах служили метиленовые последовательности различной длины, конформации которых определяются последовательностью *транс-гош*-изомеров, хорошо проявляющихся в ИК-спектрах поглощения. К сожалению, в случае исследованных полиэфиров это поглощение перекрывается поглощением, вызванным колебанием групп мезогенных фрагментов, поэтому в работе оказалось возможным определить только относительное содержание *транс-гош*-изомеров в цепи. Для определения средней конформации гибкой развязки использовали вторую экспериментальную характеристику, определяемую из ИК-спектров: параметры порядка мезогенных $S_м$ и гибких $S_г$ фрагментов. Эти данные дополнялись также рентгенографическими измерениями длин мономерного звена полиэфиров в кристаллическом и ЖК-состояниях.

Наряду с экспериментальными исследованиями проводили теоретический расчет конформационных возможностей гибких развязок в свободной цепи, аналогичный предложенному в работе [5] и базирующийся на поворотно-изомерной модели. Этот расчет позволил установить корреляцию между возможными конформациями гибкой развязки, вероятностями их реализации, эффективной длиной мономерного звена, степенью взаимного упорядочения соседних мезогенных групп и звеньев гибкой развязки.

Таблица 1

Влияние химической структуры термотропных полиэфиров на параметры порядка мезогенных $S_м$ и гибких $S_г$ фрагментов

Полимер	Мезоген	Гибкая развязка	[η], дл/г	$t°_{жк}$	$t°_{из}$	$S_м$	$S_г(\theta=75°)$	$S_м$	$S_г(\theta=75°)$
						$t=20°$		$t=t_{жк}+(t_{из}-t_{жк})\cdot 0{,}3$	
PE1/10	—OCArOCArCOArCO— (O O O O)	$(CH_2)_{10}$	0,21–2,42	220	280	0,80	0,60	0,65	0,22
PE1/6	—OCArOCArCOArCO— (O O O O)	$(CH_2)_6$	1,20	250	320	0,80	0,23	0,60	≤0,10
PE2/10	—OCArOCHC=CHCOArCO— (O O O O)	$(CH_2)_{10}$	0,92	157	178	0,89	0,82	0,60	0,30
PE2/6	—OCArOCHC=CHCOArCO— (O O O O)	$(CH_2)_6$	0,92	200	230	0,89	0,30	0,60	0,15
PE2/4	—OCArOCHC=CHCOArCO— (O O O O)	$(CH_2)_4$	0,30	210	300	0,75	0,05	0,60	0,00
PE3/10	—$(OCAr)_2$OCArCO$(ArCO)_2$— (O O O O)	$(CH_2)_{10}$	0,74	265	–	0,80	0,60	0,65 *	0,25 *
PE3/6	—$(OCAr)_2$OCArCO$(ArCO)_2$— (O O O O)	$(CH_2)_6$	0,57	310	–	0,80	0,20	0,65 **	0,00 **

* Измерено при 300°.
** Измерено при 350°.

Сопоставление экспериментальных результатов для образца в целом и теоретических данных для повторяющегося внутрицепного элемента мезоген — развязка — мезоген позволило не только определить локальные конформации гибкой развязки, но и оценить общую конформацию цепей в исследованных системах.

Методика приготовления образцов для исследования, определение параметров порядка мезогенов $S_м$ в различных агрегатных состояниях были описаны ранее [6]. Параметр порядка гибких фрагментов $S_г$ определяли из данных по дихроизму R полосы 2926 $см^{-1}$ ν_{as} (CH_2) по формуле

$$S_г = \frac{R-1}{R+2}\,\frac{2}{3\cos^2\theta - 1}, \qquad (1)$$

где θ – угол между моментом перехода для данной полосы и осью *транс*-цепи. Экспериментальное значение $S_г$ характеризует среднюю степень упорядоченности векторов OC_2; $C_{n-1}O$ и C_iC_{i+2} (i=1, 2, ..., n–2, i – порядковый номер атома С в развязке, n – число метиленовых групп). Некоторая неопределенность в определении $S_г$ связана с выбором значения θ. Естественное для валентного колебания CH_2-группы значение θ=90° не подтверждается данными для ПЭ, для которого экспериментально получено θ=75° [7]. Не исключено, однако, что это значение может меняться в пределах 75–90° в зависимости от конкретного химического строения полимера.

В табл. 1 представлены химические структуры исследуемых образцов, а также значения параметров порядка $S_м$ и $S_г$, полученные ИК-спектроскопическим методом. Там же даны характеристические вязкости [η], измеренные в трифторуксусной кислоте, и температуры переходов в жидкокристаллическое $t_{жк}$ и изотропное $t_{из}$ состояние. Значение $S_г$ получено по формуле (1) при предположении θ=75° и, следовательно, представляет собой оценку сверху. Если положить θ=90°, то величина $S_г$ уменьшится в 1,25 раза. Это дает оценку $S_г$ снизу. Отметим также, что $S_м$ и $S_г$ для полимера РЕ1/10 не зависят от ММ в интервале M=(50–150)·10^3 [8] (остальные полимеры исследованы при одном значении ММ). Как видно из данных табл. 1, при 20° для всех исследуемых полимеров наблюдается высокая упорядоченность мезогенных групп. Значение $S_м$ лежит в пределах 0,80–0,89 для полиэфиров РЕ/10 и РЕ/6 и лишь для РЕ2/4 принимает несколько меньшее значение при тех же условиях ориентации $S_м$=0,75. Степень упорядоченности развязки при практически равных $S_м$ зависит от ее длины: так для РЕ/10 $S_г \approx 0{,}6$–$0{,}8$, а для РЕ/6 параметр порядка гибкой развязки значительно меньше $S_г \approx 0{,}2$–$0{,}3$; для РЕ/4 упорядоченность практически отсутствует. Таким образом, эти данные показывают, что высокая упорядоченность мезогенных групп может в зависимости от структуры развязки требовать или не требовать существенной упорядоченности последней. Во всех исследованных случаях число CH_2-групп в развязке четное, и различия в параметрах порядка не могут быть связаны с эффектом альтернирования.

В табл. 2 и 3 суммированы экспериментальные данные по температурным зависимостям $S_м$ и $S_г$ и длинам мономерного звена l для РЕ1/10 и РЕ1/6. Как видно из табл. 2, для РЕ1/10 с ростом температуры значения $S_м$ и $S_г$ убывают, однако при этом мезогенные группы остаются заметно упорядоченными и при 260°, тогда как величина $S_г$ падает до $S_г \sim 0{,}1$. Аналогичными характеристиками обладает и РЕ1/6. В табл. 2 приведены также данные ИК-спектроскопических исследований конформационного состава гибкой развязки. Видно, что количество *транс*-изомеров – $N_т$ при переходе в мезоморфное состояние падает с 80 до 60%. Ранее было показано для РЕ1/10 и РЕ1/6, что при переходе жидкий кристалл – изотропная фаза величина $N_т$ практически не меняется [8]. Следует обратить внимание на то, что приведенные в табл. 2 и 3 значения l при 20° относятся к кристаллической фазе исследуемых полимеров. Степень кристалличности РЕ1/10 ~30% [9], РЕ1/6 несколько меньше [8].

В рамках поворотно-изомерной модели нами был проведен расчет всех конформаций гибкой развязки для системы мезоген — гибкая развязка — мезоген. В качестве мезогена был выбран мезоген РЕ1/10. Возможные конформационные изменения мезогенных фрагментов не рассматривались, так как они практически не сказываются на положении оси мезогена и его длине. Расчеты приведены по схеме, предложенной в работе [5]. Все параметры модели тоже взяты из этой работы. Для каждой из возможных конформаций развязки определяли следующие характеристики пространственной структуры триады мезоген — развязка — мезоген: степень взаимной упорядоченности мезогенов, характеризуемая локальным параметром порядка мезогенов $S_{м1}$, относительно главной оси, направленной по биссектрисе угла α между ними (если α<90°) или по биссектрисе угла 180°–α (если α>90°); степень упорядоченности развязки, характеризуемую локальным параметром $S_{г1}$ векторов C_iC_{i+2} (i=1, 2, ..., n–2) и OC_2, $C_{n-1}O$ (i – номер атома С в гибкой развязке) относительно этой же оси; длину l_1 мономерной единицы, понимая под ней про-

Таблица 2

Влияние температуры на конформационные характеристики полиэфира PE1/10 ([η]=1,9 дл/г)

$t°$	$S_м$	$S_г(\theta=80°)$	N_T, %	l, Å	l_1, Å			
					$\Delta l_1=0{,}25$ Å	$\Delta l_1=0{,}5$ Å	$\Delta l_1=1$ Å	N_T, %
экспериментальные данные					расчетные данные			
20	0,80	0,52	80	32,2 [11]	31,75	32,0	32	100–80
150	0,80	0,42	80	–	31,00	31,0	31	60
200	0,79	0,35	80	–	30,75	29,5	30	60
230	0,69	0,22	60	29,7 [13]	29,50	29,5	30	60
240	0,64	0,19	60	30,5 [12], 30,1 [9]	29,25	29,5	30	60
250	0,56	0,17	60	31 [10]	29,25	29,5	30	60
260	0,50	0,11	60	–	28,75	29,0	29	60
270	0,35	0,06	60	30,1 [13]	28,75	29,0	29	60

Таблица 3

Влияние температуры на конформационные характеристики полиэфира PE1/6 ([η]=1,20 дл/г)

$t°$	$S_м$	$S_г(\theta=80°)$	l, Å	l_1, Å			
				$\Delta l_1=0{,}25$ Å	$\Delta l_1=0{,}5$ Å	$\Delta l_1=1$ Å	N_T, %
экспериментальные данные				расчетные данные			
20	0,80	0,20	27,0	25,75	26,5	26	60
240	0,80	0,18	–	25,75	26,5	26	60
270	0,60	0,09	26,5 [12]	25,00	25,0	26	60

екцию вектора структурной единицы мезоген – развязка на главную ось, количество *транс-* (T) и *гош-* ($G^{\pm}$) изомеров и их распределение по связям.

Экспериментально наблюдаемые параметры порядка $S_м$ и $S_г$ могут быть связаны с рассчитанными локальными значениями $S_{м1}$ и $S_{г1}$ следующим соотношением:

$$S_x=\langle S_{x1}\rangle S'S'', \qquad (2)$$

где $\langle S_{x1}\rangle=S_x^в$ – среднее внутримолекулярное значение локального параметра порядка для мезогенов (X≡M) и гибких развязок (X≡Г) относительно осей, выбираемых для каждой пары мезогенов; S' – параметр порядка этих осей относительно общего директора в домене; S'' – параметр порядка, характеризующий макроскопическую ориентацию доменов. Для дальнейшего существенно, что наблюдаемые значения $S_м$ и $S_г$ связаны с соответствующими внутримолекулярными $\langle S_{м1}\rangle$ и $\langle S_{г1}\rangle$ общим коэффициентом $S'S''\leqslant 1$, не зависящим от X=M или X=Г.

Рассмотрим теперь результаты конформационных расчетов полимеров, приведенных в табл. 1, сопоставляя эти результаты с экспериментальными данными.

Полимеры PE/10. На рис. 1 приведены результаты расчета конформации PE1/10. Видно, что для этого полимера можно выделить две группы состояний: первая содержит более 80% всех возможных конформаций метиленовых последовательностей и для нее длины мономерных единиц $l_1<25$ Å и степень локальной упорядоченности мезогенов невелика $S_{м1}\leqslant 0{,}5$, а упорядоченность гибкой развязки в значительной части области

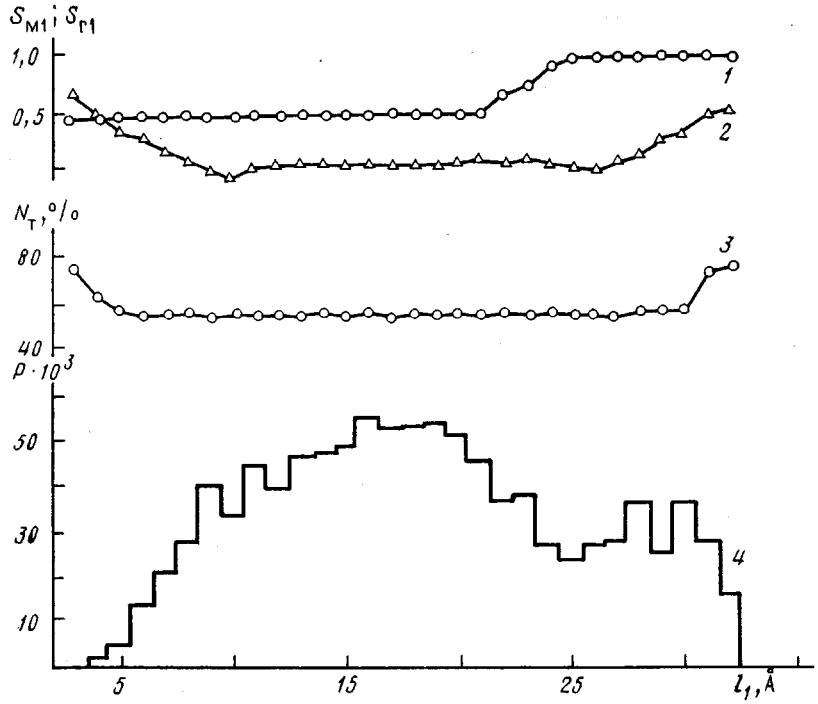

Рис. 1. Рассчитанные зависимости параметра порядка мезогена $S_{м1}$ (*1*) и гибкой развязки $S_{г1}$ (*2*); доли *транс*-изомеров относительно связей С–С развязки $N_т$ (*3*); плотности вероятности P от длины мономерной единицы l_1 для полимера РЕ1/10 (*4*); 20°

отсутствует $S_г \simeq 0$, проявляясь лишь при $l_1 < 10$ Å. Остальные 20% всех возможных конформаций имеют $l_1 > 25$ Å, $\langle S_{м1} \rangle \simeq 1$ и $S_{г1} \leqslant 0{,}65$. Учитывая экспериментальные значения для РЕ1/10 при 20° $S_м = 0{,}80$ (табл. 1 и 2) и неравенства $S_м \leqslant S_{м1}$ можно с определенностью утверждать, что в этих условиях макромолекулы содержат мономерные единицы с конформационными параметрами, характерными преимущественно для второй области состояний. В то же время в этой области $S_{м1} \simeq 1$, так что экспериментальное значение $S_м = 0{,}80$ при учете уравнения (2) дает $S'S'' = 0{,}80$. Из уравнения (2) получаем $\langle S_{г1} \rangle = S_г/0{,}80$. Как указывалось выше, экспериментальное значение $S_г$ зависит от выбора угла θ. Если принять за основу его возможные значения 90°–75°, тогда $0{,}60 \leqslant \langle S_{г1} \rangle \leqslant 0{,}75$. Независимо от выбора θ экспериментальное значение $\langle S_{г1} \rangle$ наиболее близко к значению $S_{г1} = 0{,}65$, реализующемуся при больших l_1 (близкие значения $S_{г1}$ при малых l_1 сочетаются с малой величиной $S_{м1}$). Так как угол 90° для θ мало вероятен [7], величины $\langle S_{м1} \rangle$ и $\langle S_{г1} \rangle$ при $t = 20°$ отвечают максимально возможным теоретическим значениям l_1: $32{,}00 \leqslant l_1 \leqslant 32{,}25$ Å, что совпадает с периодом идентичности $l = 32{,}2$ Å [11] для кристаллической ячейки РЕ1/10.

Уточнение экспериментального значения $\langle S_{г1} \rangle$ может быть проведено при учете конформационного состава РЕ1/10 при 20°. Согласно расчету, $32{,}00 \leqslant l_1 \leqslant 32{,}25$ отвечает *транс*-конформации всех CH_2-групп развязки (табл. 4). В то же время экспериментально показано, что доля *транс*-конформеров в РЕ1/10 ~ 80% [8]. Это несоответствие удается устранить, приняв значение θ = 80°, что дает оценку из эксперимента $\langle S_{г1} \rangle \simeq 0{,}60$. Как видно из табл. 4, при таком значении $S_{г1}$ размер мономеров немногим меньше размера полностью вытянутых и составляет $l_1 = 31{,}75$–$32{,}00$ Å. При этом, как показывает теоретический расчет (табл. 4), конформация гибкой развязки характеризуется чередованием *транс*-конформаций (около связей C_{2i-1}–C_{2i}; $i = 1, 2, \ldots 5$) и долей *транс*-изомеров от 50 до 70% около других связей, а среднее содержание *транс*-изомеров во всей развязке ~80%. Различие между рассчитанной величиной $l_1 =$

Таблица 4

Конформационный состав гибкой развязки PE1/10 для величин $l_1 \geqslant 31{,}5$ Å (расчет при 20°)

l_1, Å	$\langle S_{г1} \rangle$	Содержание *транс*-конформеров по связям, %										
		O—C_1	C_1—C_2	C_2—C_3	C_3—C_4	C_4—C_5	C_5—C_6	C_6—C_7	C_7—C_8	C_8—C_9	C_9—C_{10}	C_{10}—O
32,0–32,25	0,65	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
31,75–32,00	0,59	53	100	71	100	71	100	71	100	71	100	53
31,50–31,75	0,54	51	100	52	100	49	100	49	100	52	100	51

=31,75–32,00 и экспериментальной l=32,2 Å связано как с грубостью модели, так и с тем, что последняя определена для кристаллической ячейки. Степень кристалличности PE1/10 30–40% [8, 9], следовательно, расчет l_1 по макроскопическим параметрам порядка $S_м$ и $S_г$ дает величину l_1 как среднее значение между l_1 для кристалла и l_1 для одномерного ЖК-порядка при 20°. До сих пор, интерпретируя экспериментальные результаты, по существу, рассматривали фиксированные конформации мономерных единиц, хотя, очевидно, в ЖК-состоянии существует какое-то распределение по конформациям. Имеются две возможности такого распределения: распределение по наборам конформаций с близкими l_1, и наличие в цепи отдельных неоднородностей, т. е. появление мономерных единиц с резко отличающимися конформациями.

Как видно из рис. 1, в области длин мономера $l_1 \geqslant 25$ Å значение $S_{м1}$ практически не зависит от l_1, а $S_{г1}$ является приближенно линейной функцией l_1. Поэтому связь средних значений величин l_1, $S_{м1}$, $S_{г1}$ мало зависит от интервала усреднения Δl_1 около l_1, как это иллюстрируется данными табл. 2 для PE1/10.

В табл. 2 представлены экспериментальные значения l, $S_м$ и $S_г$ в широком температурном интервале (при определении $S_г$ принято θ=80°). Поскольку экспериментальные значения периода остаются весьма значительными ($l \simeq 30$ Å вплоть до высоких температур), можно по-прежнему полагать, что конформации мономерных единиц принадлежат в основном области $l_1 \geqslant 25$ Å (рис. 1), в которой $S_{м1} \simeq 1$. Тогда экспериментально обнаруженное убывание $S_м$ с ростом температуры может объясняться лишь убыванием параметров порядка $S'S''$ (уравнение (2)), т. е. разупорядочением макромолекул и(или) доменов. Пересчет экспериментального $S_г$ на локальный параметр порядка дает $\langle S_{г1} \rangle = S_г/S'S''$, где $S'S''$ меняется от 0,80 до 0,35 с ростом температуры (табл. 2). В табл. 2 приведены средние значения l_1, удовлетворяющие значениям $\langle S_{г1} \rangle$ и рассчитанные при усреднении по конформациям с размерами мономерных единиц в интервале $(l_1 \div l_1 + \Delta l_1)$. Видно, что такой анализ позволяет получить хорошее согласие с экспериментом. При этом, как указывалось, убывание $S_м$ с температурой связывается с разупорядочением макромолекул и доменов, как целого, а более сильное убывание $S_г$ связывается, кроме того, с уменьшением средней степени вытянутости гибкой развязки, т. е. с убыванием среднего размера мономерной единицы (табл. 2, рис. 1). Рассматриваемое выше усреднение проводилось по близким конформациям, т. е. рассматривалась практически однородная конформационная структура макромолекул. Полученный вывод о сильной вытяжке мономерных единиц означает при этом также, что макромолекула растянута как целое.

Рассмотрим теперь возможность существования неоднородностей в цепи. Согласно нашим расчетам, а также данным работ [14, 15] для систем мезоген $(CH_2)_n$ — развязка — мезоген (n — четное) реализуется бимодальное распределение по углам между мезогенами. Так, у значительной части (60–70%) конформеров величины углов между мезогенами ψ находятся в интервале $85° \leqslant \psi \leqslant 130°$, а для остальных конформеров $\psi < 20°$. Будем рассматривать конформеры, для которых $\psi > 20°$, как неод-

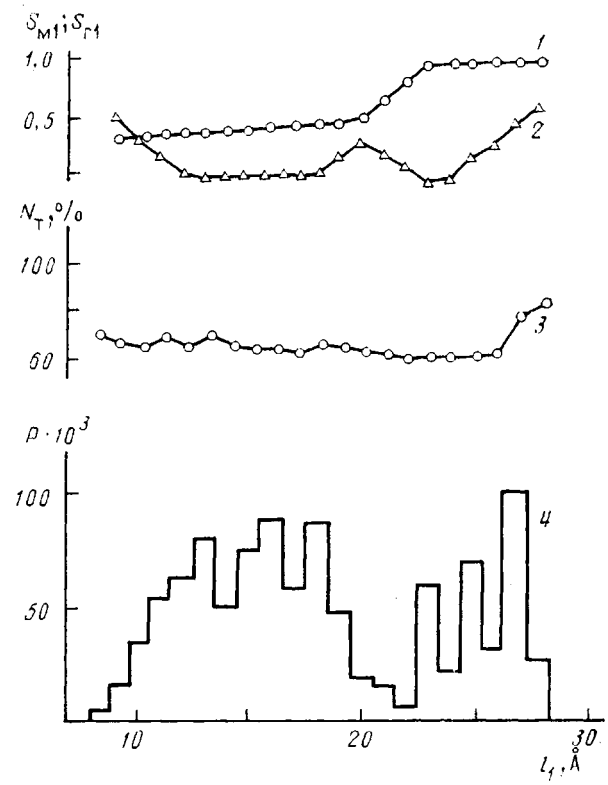

Рис. 2. Зависимости параметра порядка мезогена $S_{м1}$ (*1*) и гибкой развязки $S_{г1}$ (*2*); доли *транс*-изомеров относительно связей С–С развязки $N_т$ (*3*); плотности вероятности P от длины мономерной единицы l_1 для полимера РЕ1/6 (*4*); 20°

нородности в полимерной цепочке. По данным наших расчетов, практически все такие конформеры имеют длины $l_1<25$ Å, следовательно, появление дефектов в цепи будет приводить (рис. 1) к уменьшению величин как $S_{м1}$, так и $S_{г1}$. Если теперь предположить, что различие между экспериментально определенными параметрами порядка $S_м=0{,}80$; $S_г=0{,}52$ ($\theta=80°$) при 20° и максимально возможными теоретическими величинами $S_{м1}=1{,}0$ и $S_{г1}=0{,}65$ связано только с дефектами в цепи, то, зная функцию распределения по углам ψ, можно оценить количество таких дефектов. Грубая оценка показывает, что дефекты могут дать не более 10% мономерных звеньев в цепи, остальные же 90% мономеров должны иметь предельно вытянутую конформацию.

Приведенная оценка количества дефектов при 20° является оценкой сверху, так как она основывается на двух предположениях: $S'S''=1$, что далеко от реальности; все мономеры, не дающие дефекты, имеют конформацию, характерную для кристаллической части, хотя степень кристалличности 30–40%.

В ЖК-состоянии крайние значения периода идентичности, определенные для полиэфира РЕ1/10, составляют 29,7 Å [13] и 31,0 [10]. Если припять первое значение l, то его полное совпадение с l_1 указывает на практически полное отсутствие в цепи мономеров с резко отличающимися конформациями. При втором крайнем значении l число таких сбивок в цепи ограничено.

Полиэфиры РЕ/6. На рис. 2 приведены данные расчетов конформаций для полиэфира РЕ1/6. Как видно из рис. 1 и 2, ход параметров $S_{м1}$ и $S_{г1}$ для РЕ1/6 и РЕ1/10 качественно подобен. Так, наблюдаются две области конформаций гибкой развязки, обеспечивающие различное взаимное расположение мезогенных фрагментов: узкая область с приблизительно параллельным расположением мезогенов и более широкая область с их не-

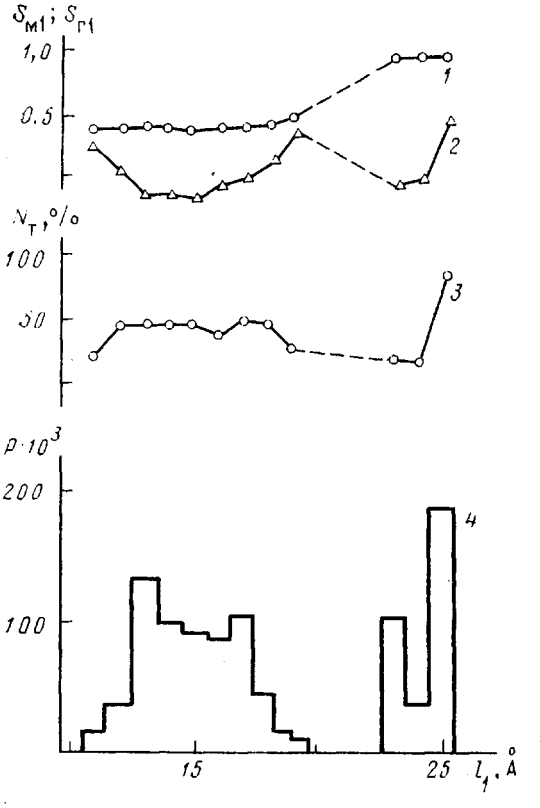

Рис. 3. Рассчитанные зависимости параметра порядка мезогена $S_{м1}$ (*1*) и гибкой развязки $S_{г1}$ (*2*); доли *транс*-изомеров относительно связей С–С развязки $N_т$ (*3*); плотности вероятности P от длины мономерной единицы l_1, для полимера РЕ1/4 (*4*); 20°

параллельным расположением. Экспериментальные величины $S_м$ для РЕ1/6 и РЕ1/10 (табл. 1) имеют близкие значения, как при 20°, так и в ЖК-состоянии. Исходя из этого, можно сказать, что мезогены РЕ1/6 также располагаются параллельно друг другу, как и у РЕ1/10. Следовательно, гибкие развязки у РЕ1/6 также имеют конформации, характерные для узкой области (рис. 2). Сравнение параметров порядка $S_г$ полиэфиров РЕ/6 и РЕ/10 показывает, что в первом полиэфире он значительно меньше (табл. 1). Объяснение этому может быть найдено при анализе рассчитанных зависимостей $S_{г1}$ от l_1, для полиэфиров с различным количеством CH_2-групп в развязке. Как видно из сравнения рис. 1 и 2, изменение длины развязки приблизительно на 1 Å практически слабо меняет значение $S_{г1}$ для РЕ1/10 и сильно уменьшает значение $S_{г1}$ для РЕ1/6.

Так как экспериментально наблюдаемые параметры порядка $\langle S_{г1} \rangle$ для РЕ/6 и РЕ/10 представляют собой средние по различным мономерным звеньям, которые при образовании ЖК-порядка могут в определенных пределах отличаться своими длинами, то в соответствии с вышесказанным такая вариабельность в длинах практически не скажется на $\langle S_{г1} \rangle$ для РЕ/10 и сильно уменьшит $\langle S_{г1} \rangle$ для РЕ/6.

В табл. 3 представлен температурный ход параметров порядка $C_м$ и $C_г$ для РЕ1/6 и определенные по этим значениям величины l_1. Как видно, при усреднении с $\Delta l_1 = 1$ Å имеется полное совпадение между величинами l и l_1. Мономерное звено при этом сильно вытянуто, также вытянута и макромолекула в целом (как и у РЕ1/10). Общность этого заключения подтверждается экспериментальными данными, полученными для РЕ2/10, РЕ3/10 и РЕ2/6, РЕ3/6 (табл. 1). Теоретический расчет конформаций полиэфира, имеющего четыре метиленовые группы в цепи (рис. 3),

и сравнение этих результатов с экспериментальными данными (табл. 1) показывает, что и в этом случае в ЖК-состоянии также реализуются вытянутые конформации мономерного звена с изменением общей асимметрии макромолекулы.

Благодарим А. И. Григорьева за рентгеноструктурный анализ РЕ1/6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Gennes P. G., Pincus P.* // Polymer Preprints. 1977. V. 18. № 1. P. 161.
2. *Warner M., Gunn J. M., Baumgartner A. B.* // J. Phys. A. 1985. V. 18. № 15. P. 3007.
3. *Flory P.* // Advances Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 11.
4. *Blumstein R. B., Blumstein A.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1988. V. 165. № 4. P. 361.
5. *Yoon D. I., Bruckner S.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 3. P. 651.
6. *Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1097.
7. *Збинден Р.* // Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., 1966. С. 317.
8. *Холмурадов Н. С.* Дис. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1983.
9. *Frosini V., De Petris S., Chellini E., Galli G., Lenz R. W.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 98. № 4. P. 223.
10. *Ober Ch. K., Jin J. I., Lenz R. W.* // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. V. 4. № 2. P. 49.
11. *Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е.* // Тез. I Всесоюз. симпоз. по ЖК-полимерам. Черноголовка, 1982. С. 112.
12. *Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 591.
13. *Шилов В. В., Дмитрук Н. В., Гойхман А. Щ., Скороходов С. С., Билибин А. Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 627.
14. *Abe A., Furuya H.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 7. P. 2982.
15. *Abe A.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 11. P. 2280.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 23.05.90

S. V. Shilov, T. M. Birshtein, B. Z. Volchek, A. N. Goryunov

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE LIQUID CRYSTALLINE STATE ON THE CONFORMATIONAL STRUCTURE OF MACROMOLECULES

Summary

Conformations of the flexible spacer and average parameters of the order of spacer and mesogenic group have been calculated in the framework of the turn-isomeric approximation for LC polyesters having the mesogenic groups and spacers in the backbone. Comparison of obtained results with the data of IR-spectroscopy and X-ray analysis permits to conclude the essential elongation both of the monomer unit and the macromolecule as a whole.