

© 1991 г. А. И. Кольцов, Х. Рот, Б. М. Шабельс

ОРИЕНТАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Исследовали процессы ориентации в магнитном поле ЖК-растворов поли- γ -бензил-L-глутамата различной ММ в дихлорметане. Количественным критерием служила величина расщепления дублетного сигнала ЯМР протонов дихлорметана. Достигнутая молекулярная ориентация тем совершеннее, чем ниже ММ полимера.

ЖК-растворы поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) — удобная модельная система при экспериментальном исследовании закономерностей поведения полимерных жидких кристаллов. Много публикаций посвящено ориентации ЖК-растворов ПБГ в магнитном и электрических полях [1—4], исследовали также другие жесткоцепные полимеры — поли- γ -этил-L-глутамат [5], поли-n-бензамид [6], поли-n-фенилентерефталамид [7, 8]. Однако должного внимания экспериментальному изучению влияния ММ полимера на ориентацию его в магнитном поле до сих пор не уделяли. (Ориентация ЖК-растворов ПБГ разной ММ в тонком слое изучена методом ИК-спектроскопии [9].) В настоящей работе сопоставляются данные ЯМР по ориентации в магнитном поле и молекулярной упорядоченности ЖК-растворов ПБГ различной ММ.

Исследованы пять нефракционированных образцов ПБГ. ММ, определенные вискозиметрически [10], по уравнению

$$[\eta] = 6,7 \cdot 10^{-8} M^{1,42},$$

были равны 50, 100, 200, 330 и $450 \cdot 10^3$. N-Карбоксиангидрид γ -бензил-L-глутамата получали по методу Фулера [11]. Полимеризацию проводили в 1,4-диоксане, используя триэтиламин как инициатор [12]. Все образцы переосаждали из 1,4-диоксана в метанол и сушили в вакууме. Приготовлены 11%-ные (по весу) растворы ПБГ в дихлорметане. Растворы помещали в цилиндрические ампулы внутренним диаметром 4,5 мм, используемые при получении спектров ЯМР¹. Ориентацию образцов проводили при 20° в магнитном поле напряженностью 2,1 Тл спектрометра ЯМР СХР-100, на котором регистрировали спектры ЯМР протонов.

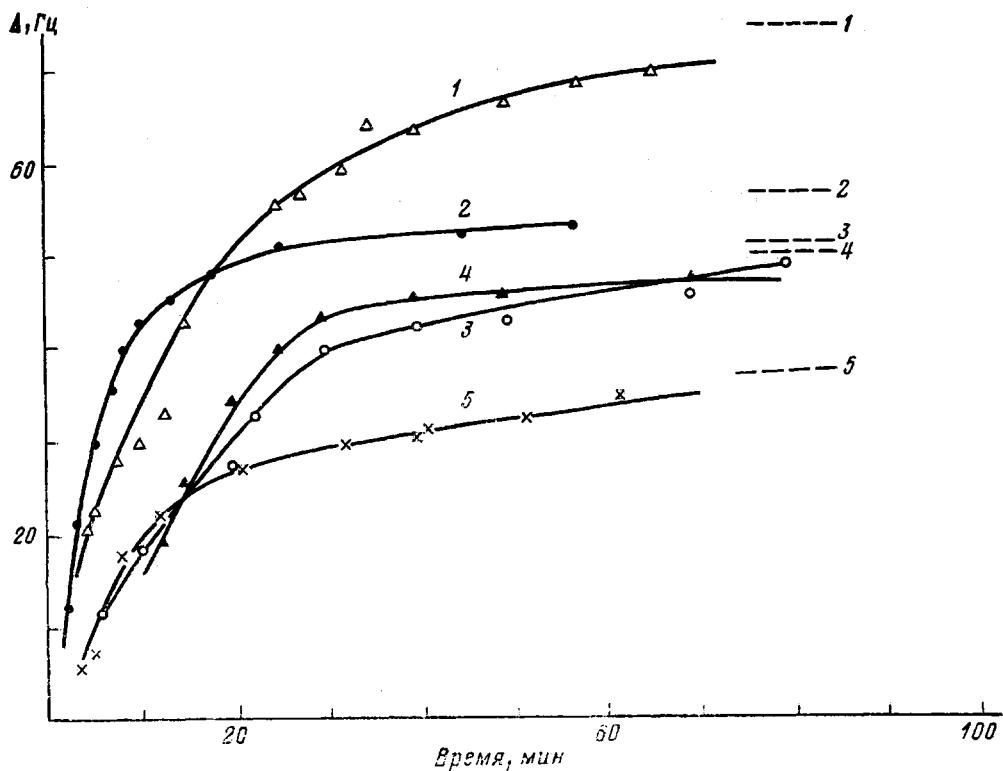
Сначала образцы выдерживали в магнитном поле не менее 2 ч. За это время беспорядочно расположенные домены, образующие макроскопически изотропный² раствор, ориентируются магнитным полем. Как и в работах [1—8], ориентация контролируется по спектрам ЯМР протонов растворителя — дихлорметана, молекулы которого ориентируются вслед за макромолекулами полимера. (Сигналы ЯМР полимера сильно уширены.)

Сначала сигнал ЯМР синглете, имеющий ширину на половине высоты ~30 Гц и не меняется при повороте ампулы. Со временем сигнал расщепляется в дублет, расщепление растет и за ~100 мин достигает стационарного значения, соответствующего ориентации спиральных макромолекул ПБГ преимущественно параллельно магнитному полю. Расщепление закономерно изменяется при повороте ампулы [1]. Ширина компонента дублета ~20—30 Гц (50 Гц для образца с $M=5 \cdot 10^3$). Центральный синглет, наблюдавшийся в растворах, где часть молекул растворителя не ориентирована [1], отсутствует для всех образцов.

Далее ампулу поворачивали на 90° (так что макромолекулы оказывались перпендикулярными магнитному полю) и по спектрам ЯМР на-

¹ Благодарим А. В. Добродумова, снявшего часть спектров.

² Возможно, что изотропия имеет место только в плоскости, перпендикулярной оси ампулы.



Зависимость расщепления Δ дублетного сигнала ЯМР протонов дихлорметана в ЖК-растворах ПБГ от времени пребывания в магнитном поле (2,1 Тл) после поворота на 90° предварительно ориентированного вдоль магнитного поля раствора. Справа штриховыми линиями показаны величины Δ , достигнутые в результате предварительной длительной (>150 мин) выдержки свежеприготовленных растворов ПБГ в том же магнитном поле. Для образцов $M \cdot 10^{-3} = 50$ (1), 100 (2), 200 (3), 330 (4) и 450 (5)

блюдали переориентацию ЖК-растворов относительно ампулы к параллельному расположению макромолекул магнитному полю. Соответствующие зависимости расщепления дублетного сигнала ЯМР от времени приведены на рисунке. За ~ 100 мин достигается практическое совпадение дублетных сигналов с таковыми, наблюдаемыми после длительной предварительной ориентации раствора. (В первые минуты после поворота ампулы величина расщепления, равная при $t=0$ половине стационарной величины [1, 4], проходит через минимум и далее монотонно возрастает.)

Из рисунка следует, что по кинетике переориентации ЖК-раствора ПБГ различной ММ различаются не сильно, причем трудно заметить какую-либо тенденцию. Иная картина наблюдается для стационарного расщепления сигнала ЯМР. Оно оказывается тем большим, чем ниже ММ. Поскольку величина расщепления пропорциональна фактору ориентации молекул растворителя [1], из представленных данных следует, что фактор ориентации возрастает при снижении ММ. Учитывая, что ориентация молекул растворителя определяется ориентацией макромолекул [1, 3], можно заключить, что чем короче спиральные макромолекулы ПБГ, тем совершеннее их ориентация вдоль магнитного поля.

Этот эффект можно объяснить, исходя из персистентной модели полимерной цепи как искривленного стержня. Изогнутость длинных макромолекул большой ММ мешает их укладке параллельно полю. Более короткие макромолекулы с несущественной изогнутостью лучше ориентируются вдоль магнитного поля. Описанные экспериментальные результаты находятся в качественном согласии с предсказаниями теоретических расчетов упорядоченности жесткоцепных макромолекул различной ММ [13, 14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobajima S.* // J. Phys. Soc. Japan. 1967. V. 23. P. 1070.
2. *Gill D., Klein M. P., Kotowycz G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 6870.
3. *Orwoll R. D., Vold R. L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 5335.
4. *Iizuka E.* // J. Phys. Soc. Japan. 1973. V. 34. P. 1054.
5. *Iizuka E.* // Advances Polymer Sci. 1976. V. 20. P. 79.
6. *Кольцов А. И., Бельникович Н. Г., Грибанов А. В., Папков С. П., Френкель С. Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 9. С. 645.
7. *Грибанов А. В., Бельникович Н. Г., Кольцов А. И., Френкель С. Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 440.
8. *Roth H., Decker V., Roth H.-K., Koltsov A. I., Gribanov A. V.* // Faserforsch. und Textiltechn. 1978. В. 29. S. 142.
9. *Волчек Б. З., Пуркина А. В., Медведева Д. А.* // Синтез, структура и свойства полимеров/Под ред. Котона М. М. М., 1989. С. 92.
10. *Рудковская Г. Д., Шабельс Б. М., Барановская И. А., Ульянова Н. Н., Любина С. Я., Безрукова М. А., Власов Г. П., Эспин В. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 133.
11. *Fuller W. D., Verlander M. S., Goodman M.* // Biopolymers. 1976. V. 15. № 9. P. 1869.
12. *Edelson M., Blout G. R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 3948.
13. *Khokhlov A., Semenov A.* // Physica. A. 1982. V. 112. P. 605.
14. *Ronca G., Yoon D.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 373.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
05.11.90

УДК 541.64 : 543.422.25

© 1991 г. В. В. Волынец, М. Г. Соловьева, О. П. Яблонский,
Н. А. Кошель, Б. С. Туров

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ОЛИГОПЕНТЕНИЛЕНОВ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

Методом ЯМР ^{13}C определен диадный состав эпоксидированных олигопентениленов разного строения и функциональности. Выявлены различия в реакционной способности пентениленовых звеньев в процессе гидропероксидного эпоксидирования в зависимости от характера расположения их в цепи олигомера, связанные главным образом с конфигурационными и конформационными особенностями макромолекулы олигопентенилена.

В литературе имеются довольно противоречивые сведения относительно характера влияния эпоксигрупп на активность соседних двойных связей в процессе надкислотного эпоксидирования диеновых полимеров. Так, в работах [1, 2] на основе анализа триадного состава эпоксиполимеров было определено близкое к случайному распределение эпоксидированных и мономерных звеньев в эпокси-*цис*-полибутадиене и эпокси-*транс*-полиизопрене. Это позволило сделать вывод о том, что двойная связь олефиновых атомов углерода полибутадиена и полизопрена является в достаточной степени изолированной, и введение эпоксидной группы не влияет на место протекания последующей реакции.

В то же время в работе [3] установлен отрицательный индукционный эффект кислорода эпоксигруппы на соседнюю двойную связь при эпоксидировании *транс*-полиизопрена, что приводит к альтернативному распределению прореагировавших исходных звеньев.

Представляло интерес определить с помощью метода ЯМР ^{13}C микроструктуру эпоксидированных олигопентениленов (ОП) с целью установления способности пентениленовых звеньев в различных диадных сочетаниях к гидропероксидному эпоксидированию.