

ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. Т. П. Степанова, А. А. Меркурьева, В. В. Зуев,  
Л. Л. Бурштейн, Т. М. Бирштейн, С. С. Скороходов

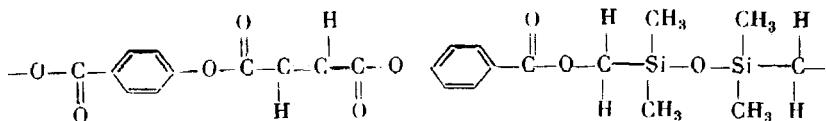
ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ВЗАИМНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ  
МЕЗОГЕННЫХ ФРАГМЕНТОВ В ЛИНЕЙНОМ  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИЭФИРЕ  
В РАСТВОРЕ

Дипольные моменты линейного ЖК-полиэфира полипентаметилен-2,4-(2,2,4,4-тетраметил)силил-3-оксифумароил-бис-4-оксибензоата (ФУБ-Si) и его низкомолекулярного аналога дидецил-фумароил-бис-4-оксибензоата (ФУБ-10) измерены в разбавленных растворах в толуоле при 20–80°. Конформационный анализ основан на трактовке линейного полиэфира как регулярного сополимера с несколькими полярными компонентами. Проведено обобщение методов конформационной статистики, базирующихся на поворотно-изомерной теории, на случай таких макромолекул. Показано, что в мезогенном фрагменте А реализуется набор плоских *цис*- и *транс*-конформаций с энергетическим барьером ~2,5 кДж/моль.

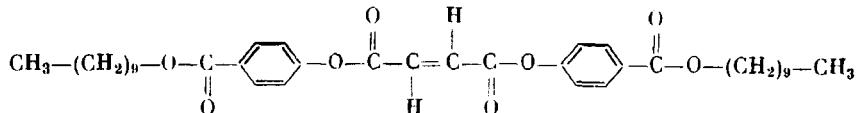
Определена температурная зависимость дипольного момента мезогена  $(\bar{\mu}_d^2)^{1/2}$ , которая хорошо согласуется с экспериментальной для ФУБ-10. Проведен расчет фактора корреляции дипольных моментов мезогенных фрагментов в цепи полимера ФУБ-Si,  $g_{\text{zf}} = (\bar{\mu}^2 - \bar{\mu}_d^2)/\bar{\mu}_d^2$   $\bar{\mu}^2$  — средние квадраты дипольных моментов полимера и гибкой связки,  $n$  — степень полимеризации). Из полученных теоретических и экспериментальных данных следует, что  $g_{\text{zf}}$  не зависит от температуры и близок к единице, что означает отсутствие корреляции в расположении мезогенных групп изолированной макромолекулы.

Образование ЖК-упорядоченности в полимерных системах в значительной мере связано с конформационными возможностями полимерных цепей. Так, для широкого класса гибкоцепных полимеров с мезогенными группами в боковых цепях было показано, что элементы структурного порядка возникают уже на уровне отдельных макромолекул [1]. В то же время экспериментальные исследования конформационных свойств линейных макромолекул с мезогенными группами в основной цепи находятся в начальной стадии.

Настоящая работа посвящена изучению конформации линейного ЖК-полиэфира полипентаметилен-2,4-(2,2,4,4-тетраметил)силил-3-оксифумароил-бис-4-оксибензоата (ФУБ-Si) в разбавленном растворе на основании экспериментального и теоретического исследований его дипольного момента. Структурная формула мономерного звена этого соединения



Исследован также дипольный момент низкомолекулярного аналога мезогенного фрагмента полиэфира ФУБ-Si со структурной формулой



дидецил-фумароил-бис-4-оксибензоат (ФУБ-10).

Макромолекула ФУБ-Si как регулярный сополимер. Дипольный момент макромолекулы. Макромолекула ФУБ-Si существенно отличается от тех макромолекул, конформации которых до сих пор определялись по данным об их дипольных моментах. Действительно, обычно рассматривались макромолекулы, содержащие одинаковые полярные группы либо в основной цепи полимера (например, полиоксиэтилен), либо в боковых привесках, связанных с основной цепью через гибкие развязки (например, ПММА). В этих случаях естественной конформационной характеристикой макромолекулы является фактор корреляции

$$g = \overline{\mu^2} / nm^2, \quad (1)$$

где  $\overline{\mu^2}$  — средний квадрат дипольного момента полимера,  $m$  — дипольный момент полярной группы, а  $n$  — количество полярных групп в цепи. Фактор корреляции характеризует взаимное расположение близких по цепи диполей; обычная величина  $g < 1$  свидетельствует о некоторой предпочтительности их антипараллельной ориентации. Как известно, сопоставление полученного экспериментального значения  $g$  с результатами поворотно-изомерной теории [2] позволяет получить информацию о локальной конформационной структуре макромолекулы [3, 4].

Что касается исследуемого нами полиэфира ФУБ-Si, то он является по существу регулярным сополимером, содержащим два полярных компонента: мезогенную группу А и силоксановую развязку В, причем взаимное расположение нескольких полярных эфирных групп в мезогенном фрагменте меняется при его внутреннем вращении. Такая сложная структура макромолекулы не позволяет трактовать экспериментальные данные в терминах единого фактора корреляции. Для определения конформационных характеристик оказываются необходимыми дополнительные экспериментальные и теоретические исследования, которые и проводятся в этой работе.

Рассмотрим макромолекулу регулярного сополимера типа  $(AB)_n$ . Пусть каждый из мономеров А и В содержит по некоторому числу полярных групп. Тогда суммарный дипольный момент макромолекулы

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^n (\vec{\mu}_A + \vec{\mu}_B), \quad (2)$$

а его средний квадрат

$$\overline{\mu^2} = n (\overline{\mu_A^2} + \overline{\mu_B^2}) + 2 \sum_{i=1}^n (\overline{\mu_A \mu_B} + \overline{\mu_B \mu_{A+1}} + \overline{\mu_A \mu_{A+1}} + \overline{\mu_B \mu_{B+1}} + \dots) \quad (3)$$

Как показывают многочисленные экспериментальные данные, корреляция между удаленными по цепи диполями невелика, что позволяет учитывать лишь взаимодействия между ближайшими группами А и В. В этом случае уравнение (3) примет вид

$$\overline{\mu^2}/n = \overline{\mu_A^2} + \overline{\mu_B^2} + 4\overline{\mu_A \mu_B} + 2\overline{\mu_A \mu_{A'}} + 2\overline{\mu_B \mu_{B'}}, \quad (4)$$

где штрихом обозначены ближайшие по цепи А и В фрагменты.

Из уравнения (4) видно, что квадрат дипольного момента сополимера определяется не только  $\overline{\mu_A^2}$  и  $\overline{\mu_B^2}$ , т. е. квадратами дипольных моментов отдельных звеньев, но и корреляцией между ними

$$\overline{\mu_A \mu_B}, \overline{\mu_A \mu_{A'}}, \overline{\mu_B \mu_{B'}}$$

В рассматриваемой макромолекуле ФУБ-Si дипольный момент силоксновой связки не зависит от условий внутреннего вращения в ней, а его величина может быть оценена из данных для низкомолекулярного аналога гексаметилдисилоксана. Значение дипольного момента, определенное в бензоле [5], гексане [6] и нами в четыреххлористом углероде, составляет  $\overline{\mu_B^2} = \mu_B^2 \approx (0,95 \text{ Д})^2$ . Следовательно, исследуя отдельно дипольные моменты мезогенного фрагмента и сополимера, можно получить информацию как о корреляции диполей внутри мезогена, так и о межзвенных корреляциях в полимере. В качестве модели полизэфира ФУБ-Si можно использовать ФУБ-10, структура которого показана выше. Синтез и свойства соединений ФУБ-Si и ФУБ-10 описаны в работе [7, 8].

Методика эксперимента подробно описана в работе [9]. Дипольные моменты определяли методом разбавленных растворов Дебая

$$\mu = 0,0128 \sqrt{(P_M - R_d) T} \quad (5)$$

Здесь  $P_M$  и  $R_d$  — молярные поляризация и рефракция, а  $T$  — абсолютная температура. Молярная поляризация может быть вычислена через удельную:  $P_M = p_{yd} M$ , где  $M$  — молекулярная масса. Удельную поляризацию  $p_{yd}$  рассчитывали по формуле

$$p_{yd} = \frac{3\alpha v_0}{(\epsilon_0 + 2)^2} + (\nu_0 + \beta) \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \quad (6)$$

В уравнении (6)  $\epsilon_0$  и  $v_0$  — диэлектрическая проницаемость и удельный объем растворов в условиях бесконечного разбавления; инкременты  $\alpha = (\partial \epsilon / \partial w_2)_{w_2=0}$  и  $\beta = (\partial \nu / \partial w_2)_{w_2=0}$  определяли из концентрационных зависимостей  $\epsilon$  и  $\nu$ . Молярную рефракцию  $R_d$  в уравнении (5) рассчитывали как сумму молярных рефракций связей [10]. Общая погрешность определения дипольного момента составляла  $\pm 0,02$  Д. Растворитель (толуол) был предварительно высушен над  $P_2O_5$  и перегонялся непосредственно перед измерениями. Концентрацию растворов определяли по выпариванию трех проб до постоянного веса.

В дополнение к экспериментальным исследованиям проведен расчет  $\overline{\mu^2}$  на основе поворотно-изомерной теории.

Дипольный момент низкомолекулярного соединения ФУБ-10, аналога мезогенного фрагмента полимера ФУБ-Si. На рис. 1 приведены исходные зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема ФУБ-10 в растворе в толуоле при фиксированных температурах. Определенные из этих зависимостей инкременты  $\alpha$ ,  $\beta$ , а также рассчитанные по формулам

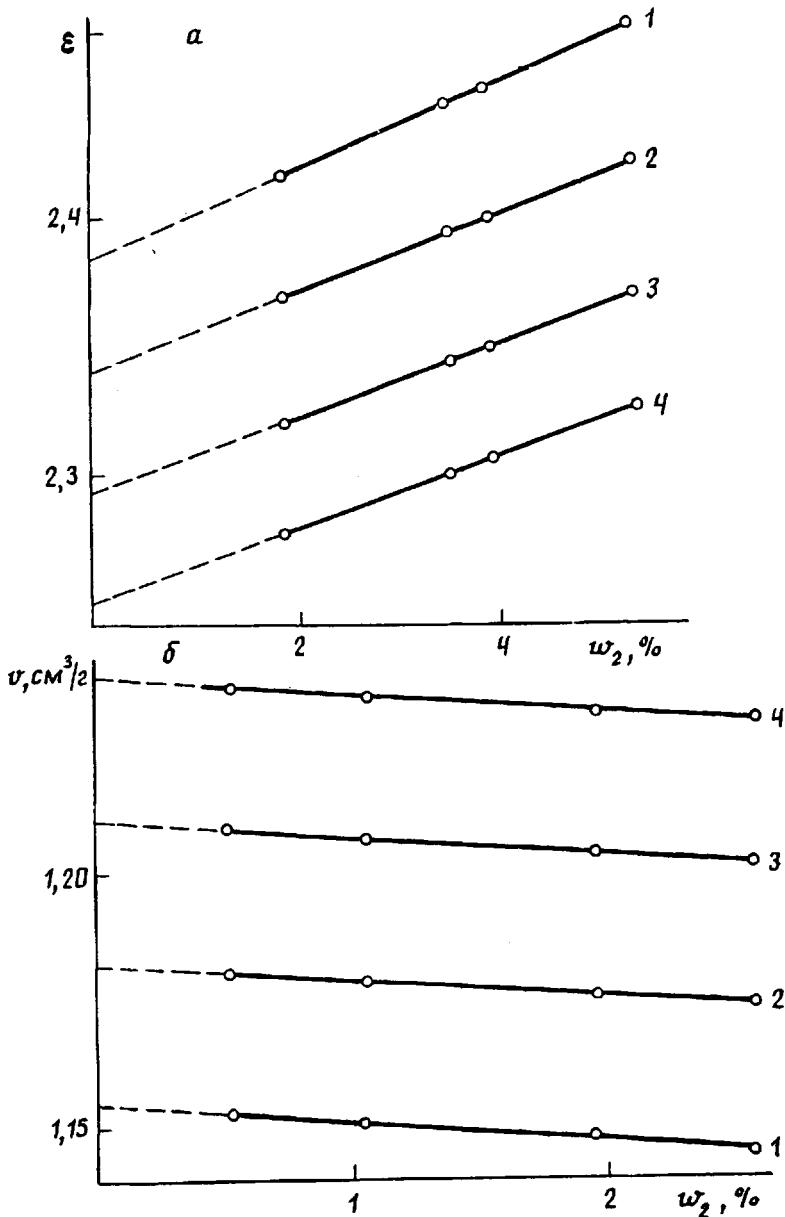


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (а) и удельных объемов  $v$  (б) растворов ФУБ-10 в толуоле от концентрации и температуры.  $T = 20$  (1),  $40$  (2),  $60$  (3) и  $80^\circ$  (4)

(5) и (6) дипольные моменты  $\mu_0$  представлены в зависимости от температуры на рис. 2. Видно, что дипольный момент молекулы ФУБ-10 в толуоле возрастает от величины 3,05 Д при  $20^\circ$  до 3,3 Д при  $90^\circ$ . Как видно из структурной формулы, молекула ФУБ-10 содержит четыре сложноэфирные группы с дипольным моментом  $m = 1,8$  Д. Полученные значения  $\mu_0$  ( $\equiv \bar{\mu}^2$ )<sup>1/2</sup> дают возможность оценить по уравнению (1) корреляцию в ориентациях диполей групп СОО в молекуле ФУБ-10. Фактор корреляции  $g$  изменяется от 0,72 при  $20^\circ$  до 0,84 при  $90^\circ$ .

Используем эти данные для анализа конформации центральной части

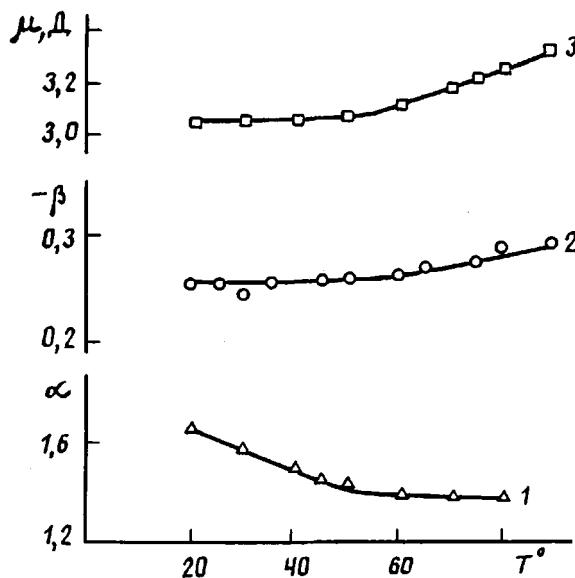


Рис. 2. Инкременты диэлектрической проницаемости  $\alpha$  (1), удельного объема  $-\beta$  (2) и дипольный момент  $\mu$  (3) ФУБ-10 в толуоле в зависимости от температуры

ФУБ-10, не включающей алифатические группы. Такой мезогенный фрагмент и входит в состав макромолекулы ФУБ-Si.

Конформации мезогенного фрагмента ФУБ-10

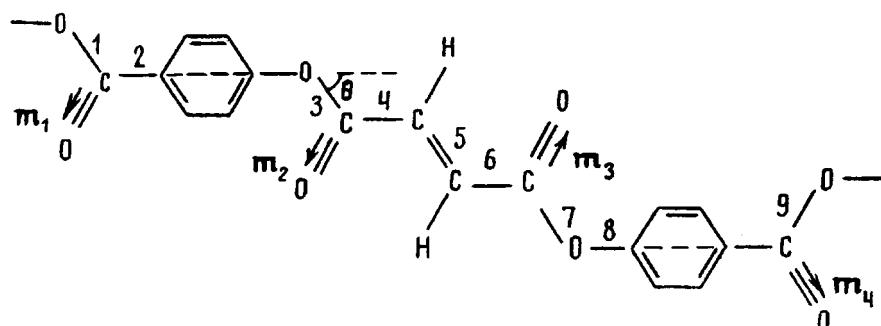
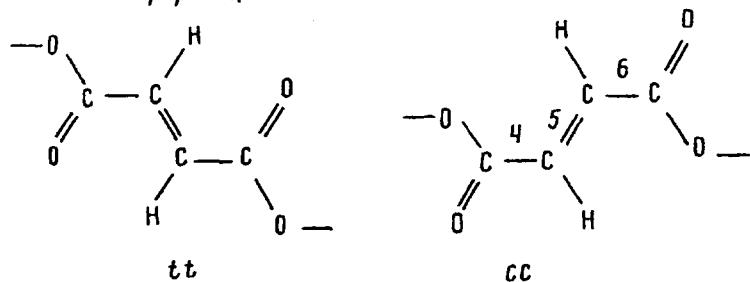


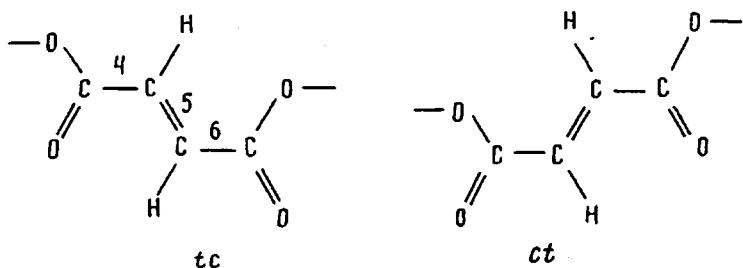
Схема 1

определяются углами вращения  $\varphi_1 \dots \varphi_8$  около связей главной цепи молекулы (в качестве связей 2 и 8 рассматриваем эффективные «связи», проходящие через бензольные кольца). Нечетные связи либо частично (связь С—О сложноэфирной группы), либо полностью (связь С=С) двойные, вращение около них отсутствует, и реализуются плоские *транс*-конформации  $\varphi_{2k-1} = 0$ ,  $k = 1 \dots 5$ . Для вращения около связей, подобных четным связям ФУБ-10, экспериментальные и теоретические данные показывают, что реализуются лишь близкие к плоским *транс*- и *цис*-конформации  $c$  (например, работа [11]). Будем рассматривать плоские конформации  $\varphi_t = 0$  и  $\varphi_c = 180^\circ$ . В результате вращений  $\varphi_4$ ,  $\varphi_6$  в центральной части фрагмента оказываются возможными две различные конформации:  $T = tt$  или  $cc$  и  $C = tc$  или  $ct$ .

### T-конформация



### C-конформация

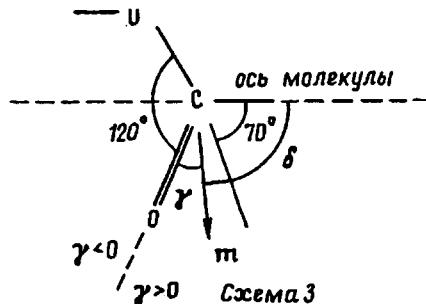


*Схема 2*

В бездипольной *T*-конформации двойные связи  $\text{C}=\text{O}$  лежат по разные стороны от оси молекулы (в *транс*-положении), в полярной *C*-конформации — по одну (в *цис*-положении). По-видимому, взаимодействие полярных связей  $\text{C}=\text{O}$  делает *T*- и *C*-конформации неравновероятными, что дает основание приписать им статистические веса 1 и  $q$  соответственно. Что касается вращений  $\varphi_2$ ,  $\varphi_8$ , то поворотные изомеры *t* и *c* равновероятны вследствие большой длины оси вращения  $\text{C}-\text{—————}-\text{O}$  [4, 11].

Таким образом, мезогенный участок оказывается жестким, полностью вытянутым в направлении четных связей, которые параллельны друг другу с точностью до небольшого отличия валентных углов в цепи. Будем полагать эти углы равными. Рассматриваемый мезогенный участок имеет всего  $2^3 = 8$  плоских конформаций, причем структура фрагмента приводит к полной компенсации составляющих дипольных моментов вдоль оси молекулы независимо от направления дипольных моментов и от углов вращения около четных связей. Суммарный дипольный момент  $\vec{\mu}$  направлен перпендикулярно оси и лежит в плоскости мезогена.

Нетрудно убедиться, что в половине всех конформаций, а именно при  $[\varphi_2, (\varphi_4, \varphi_6), \varphi_8] = tXc$  и  $cXt$ , где  $X = T$  или  $C$ , суммарный дипольный момент  $\mu = 2m \cdot \sin \delta$  ( $m$  — дипольный момент одной сложноэфирной группы,  $\delta$  — угол между  $\vec{m}$  и соседней связью  $\text{C}-\text{C}$ ). Ниже показана ориентация дипольного момента  $\vec{m}$  сложноэфирной группы.



Конформация *tCt* обладает наибольшей полярностью,  $\mu = 4m \cdot \sin \delta$ , а конформации *tTt*, *cCc* и *cTc*, напротив, бездипольны,  $\mu = 0$ . Фактор корреляции дипольных моментов для ФУБ-10 находим по уравнению (1)

$$g = \left[ \frac{1}{2} + \frac{q}{1+q} \right] \sin^2 \delta \quad (7)$$

Сопоставление этой величины с экспериментальным значением  $g$  позволяет определить статистический вес  $q$  и, следовательно, распределение по конформациям мезогенного фрагмента. К сожалению, возникает некоторая неопределенность, связанная с ориентацией дипольного момента сложноэфирной группы, т. е. со значением угла  $\delta$ . Дипольный момент сложноэфирной группы складывается из диполя связи  $C=O$  и диполей простых эфирных связей, соседних связей  $C-H$  и т. д. Поэтому он может несколько отклоняться от направления связи, причем, согласно экспериментальным данным, угол этого отклонения  $\gamma$  в различных эфирах составляет от  $-20$  до  $+20^\circ$  в зависимости от конкретной химической структуры [4, 12]. Для соединений, структура которых подобна рассматриваемой, имеем  $\gamma = 20^\circ$  у молекул c1ccccc1-C(=O)O,  $\gamma = 15^\circ$  у c1ccccc1-C(=O)OC [12]. В связи с этим

мы полагаем, что для сложноэфирных групп в ФУБ-10  $\gamma > 0$ .

Приняв в качестве исходного значение  $\gamma = 20^\circ$ , проанализируем также результаты для  $\gamma = 0$  и  $\gamma = -20^\circ$ . Как видно из схемы 3, входящий в уравнение (7) угол  $\delta$  связан с  $\gamma$  простым соотношением  $\delta = 120^\circ - \gamma$ , записанным для симметричного расположения тройки связей у  $sp^2$  углерода; отклонение от симметрии может быть учтено в  $\gamma$ .

Подставляя в уравнение (7) экспериментальное значение фактора корреляции  $g = 0,72$  при  $20^\circ$  и принимая  $\gamma = 20^\circ$ , находим отношение статистических весов *C*- и *T*-конформаций  $g \approx 0,4$ . Заторможенность вращения в мезогене позволяет интерпретировать температурную зависимость фактора корреляции — рост  $g$  с температурой. Полагая, что различие в реализации *C*- и *T*-конформаций целиком связано с разностью их энергий

$$\Delta E = E_C - E_T = -kT \ln q,$$

находим  $\Delta E \approx 2,5$  кДж/моль. На рис. 3 приведено рассчитанное при этом значении  $\Delta E$  — температурное поведение дипольного момента мезогена  $\mu$ . Видно, что результаты расчета достаточно хорошо воспроизводят экспериментальное поведение в интервале  $20-60^\circ$ .

Выше были сопоставлены экспериментальные и расчетные данные при  $\gamma = 20^\circ$ . Рассмотрим теперь, как выбор значения  $\gamma$  влияет на результаты сопоставления.

Если положить, что диполь сложноэфирной группы направлен вдоль связи  $C=O$  ( $\gamma = 0$ ), то оказывается, что измеренное значение фактора кор-

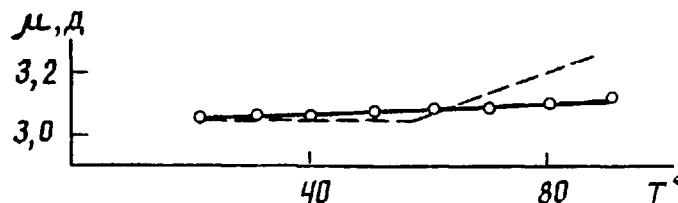


Рис. 3. Зависимость дипольного момента молекулы ФУБ-10 от температуры, сплошная кривая — теоретический расчет ( $\gamma = 20^\circ$ ), штриховая — экспериментальные данные

реляции  $g = 0,72$  при  $20^\circ$  отвечает незаторможенному вращению в мезогене, т. е. равновероятности  $C$ - и  $T$ -конформаций в его центральной части ( $q = 1$ ). В этом случае изменение температуры не должно было бы приводить к перераспределению конформаций, что не согласуется с наблюдаемой экспериментально температурной зависимостью  $\mu$ .

При дальнейшем изменении  $\gamma$  в сторону  $\gamma < 0$  для интерпретации экспериментальных данных необходимо предположить большую вероятность полярного  $C$ -изомера сравнительно с неполярным  $T$ -изомером,  $q > 1$ . Однако в случае  $\gamma = -20^\circ$  даже при полном запрете  $T$ -изомера ( $1/q \rightarrow \infty$ ) рассчитанный фактор корреляции  $g \approx 0,5$  оказывается меньше экспериментального. Таким образом, эксперимент подтверждает обоснованность выбора  $\gamma > 0$ . Полученное значение  $q = 0,4$  при  $\gamma = 20^\circ$  является минимальной оценкой, соответственно величина  $\Delta E \approx 2,5$  кДж/моль — максимальная оценка, т. е. дает при расчете наиболее выраженную температурную зависимость.

Сделанное выше предположение о чисто энергетической природе отличия статистического веса  $q$  от единицы означает, что в центральной части мезогена учитывается только корреляция вращений по углам  $\varphi_4$  и  $\varphi_6$ , но не рассматривается возможное различие статистических весов  $c$ - и  $t$ -изомеров для каждого из углов. Противоположный предельный случай заторможенных вращений без корреляции между ними дает  $q = 2p/(1 + p^2)$ , где  $p$  — статистический вес каждого  $c$ -изомера; в этом случае всегда  $q \leq 1$ , что полностью согласуется с полученными выше результатами.

Дипольный момент полиэфира ФУБ-Si. На рис. 4 представлены зависимости  $\epsilon$  и  $v_{yd}$  в растворах ФУБ-Si от концентрации и температуры. На основании этих данных были определены  $\epsilon_0$ ,  $v_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $p_{yd}$  и рассчитаны значения среднего квадрата дипольного момента полимера на мономерное звено  $\bar{\mu}^2/n$ . В дальнейшем будем пользоваться величиной

$$\mu_{\text{зф}} = (\bar{\mu}^2/n - \mu_B^2)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $\mu_B^2$  — квадрат дипольного момента силоксановой связки. Как уже отмечалось,  $\mu_B^2$  не зависит от внутримолекулярного вращения и составляет около  $(0,95 \text{ Д})^2$ . Все измеренные величины представлены в таблице и на рис. 5, из которого видно, что  $\mu_{\text{зф}}$  для ФУБ-Si, как и дипольный момент молекулы ФУБ-10, слабо зависит от температуры. Как уже обсуждалось выше, дипольный момент сополимера определяется не только диполями входящих в него фрагментов, но и корреляциями между ними (уравнение (4)). Зная дипольные моменты мезогенного участка и гибкой связки молекулы ФУБ-Si, попытаемся на основании данных о дипольном моменте всей молекулы получить информацию об их корреляциях в цепи.

Интересующий нас фрагмент исследуемой макромолекулы ФУБ-Si между

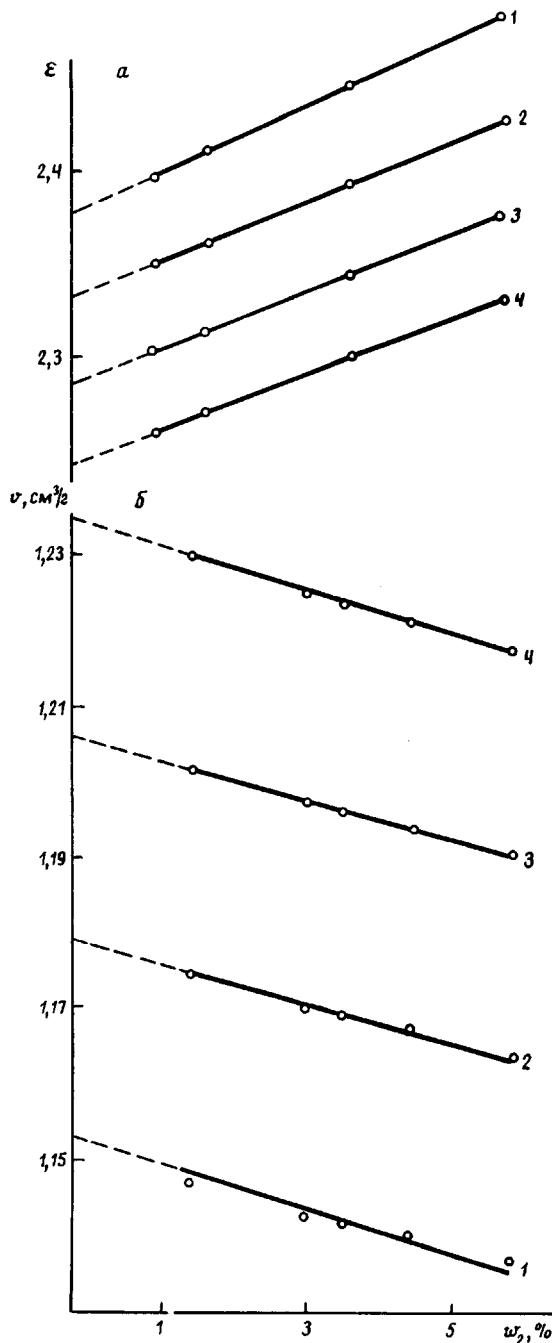


Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  (а) и удельный объем  $v$  (б) полиэфира ФУБ-Si в растворе в толуоле в зависимости от концентрации и температуры.  $T = 20$  (1), 40 (2), 60 (3) и 80° (4)

двумя мезогенными участками в плоской трансконформации ( $\theta = 70^\circ$ ,  $\theta_i = 37^\circ$ ;  $\varphi_{s\pm} = 120^\circ$ ) диполи сложноэфирных групп направлены по C=O связям ( $\gamma = 0$ );  $|\vec{m}_1| = |\vec{m}_1'| = 1,8 \text{ Д}$ ;  $|\vec{m}_4| = |\vec{m}_5| = 1,5 \text{ Д}$ ) приведен ниже.

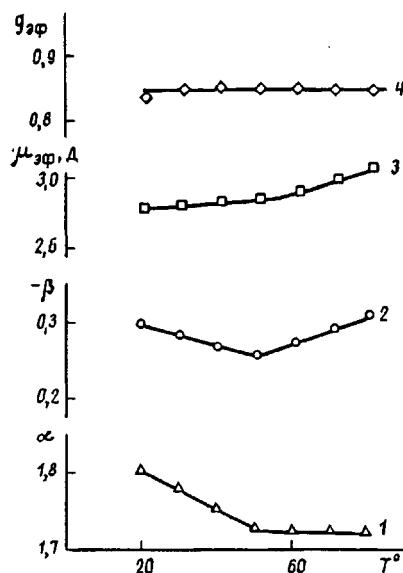


Рис. 5. Инкременты диэлектрической проницаемости  $\alpha$  (1), удельного объема  $\beta$  (2), дипольный момент мезогенного фрагмента  $\mu_{\text{эфф}}$  (3) в полиэфире ФУБ-Si и его параметр корреляции  $g_{\text{эфф}}$  (4) в толуоле в зависимости от температуры

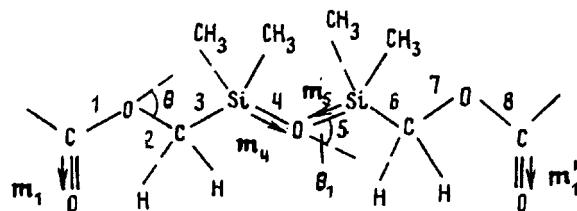


Схема 4

Вследствие удаленности по цепи полярных групп в соседних гибких связях  $B$  и  $B'$  корреляциями между ними можно пренебречь, т. е.  
Диэлектрическая поляризация мезогенного фрагмента (А) в полиэфире ФУБ-Si  
в растворе в толуоле

| $T^{\circ}$ | $\epsilon_0$ | $\nu_0, \text{ см}^3/\text{г}$ | $\alpha$ | $-\beta$ | $P_{\text{уд}}, \text{ см}^3$ | $(P_A)_{\text{уд}}, \text{ см}^3$ | $(P_A)_M, \text{ см}^3$ |
|-------------|--------------|--------------------------------|----------|----------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| 20          | 2,384        | 1,1533                         | 1,82     | 0,300    | 0,5970                        | 0,6950                            | 246,01                  |
| 25          | 2,372        | 1,1600                         | 1,78     | 0,293    | 0,5961                        | 0,6937                            | 245,57                  |
| 30          | 2,362        | 1,1660                         | 1,73     | 0,287    | 0,5925                        | 0,6884                            | 243,70                  |
| 35          | 2,349        | 1,1724                         | 1,68     | 0,280    | 0,5892                        | 0,6836                            | 242,00                  |
| 40          | 2,339        | 1,1790                         | 1,63     | 0,273    | 0,5858                        | 0,6787                            | 240,26                  |
| 45          | 2,328        | 1,1855                         | 1,58     | 0,265    | 0,5824                        | 0,6738                            | 238,53                  |
| 50          | 2,317        | 1,1922                         | 1,52     | 0,260    | 0,5761                        | 0,6646                            | 235,27                  |
| 55          | 2,305        | 1,1990                         | 1,52     | 0,270    | 0,5766                        | 0,6654                            | 235,54                  |
| 60          | 2,293        | 1,2060                         | 1,52     | 0,280    | 0,5773                        | 0,6636                            | 235,89                  |
| 65          | 2,282        | 1,2155                         | 1,52     | 0,287    | 0,5789                        | 0,6687                            | 236,72                  |
| 70          | 2,271        | 1,2200                         | 1,52     | 0,296    | 0,5780                        | 0,6702                            | 237,25                  |
| 75          | 2,260        | 1,2275                         | 1,52     | 0,303    | 0,5819                        | 0,6730                            | 238,24                  |
| 80          | 2,249        | 1,2365                         | 1,52     | 0,313    | 0,5828                        | 0,6743                            | 238,711                 |

считать  $\overline{\vec{m}_B \vec{m}_{B'}}$  = 0. По той же причине можно предположить, что корреляции между мезогенным фрагментом А и соседними с ним фрагментами В и А' прежде всего определяются корреляциями между ближайшими диполями  $\vec{m}_1$  и  $\vec{m}_4$ ,  $\vec{m}_5$ ,  $\vec{m}_1'$  соответственно. Тогда

$$\overline{\vec{m}_A \vec{m}_B} \approx \overline{\vec{m}_1 \vec{m}_4} + \overline{\vec{m}_1 \vec{m}_5} \text{ и } \overline{\vec{m}_A \vec{m}_{A'}} \approx \overline{\vec{m}_1 \vec{m}_1'},$$

а уравнение (4) имеет вид

$$\overline{\mu^2}/n \approx \overline{\mu_A^2} + \overline{\mu_B^2} + 4 [\overline{\vec{m}_1 \vec{m}_4} + \overline{\vec{m}_1 \vec{m}_5}] + 2\overline{\vec{m}_1 \vec{m}_1'} \quad (9)$$

Для вычисления средних значений скалярных произведений в уравнении (8) воспользуемся традиционным методом конформационной статистики [3, 4]. Для каждой связи цепи определим локальную систему координат: ось  $x_i$  направлена вдоль связи  $i$ , ось  $y_i$  лежит в плоскости связей  $i-1$  и  $i$ , а ее положительное направление выбрано так, чтобы проекция  $y_i$  на  $x_{i-1}$  была положительной; направление  $z_i$  соответствует правой системе координат. Тогда матрица вращения  $T_i$ , преобразующая вектор, который выражен в локальной системе координат  $i+1$ , в вектор в системе координат  $i$ , имеет вид

$$T = \begin{bmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i & 0 \\ \sin \theta_i \cos \varphi_i & -\cos \theta_i \cos \varphi_i & \sin \varphi_i \\ \sin \theta_i \sin \varphi_i & -\cos \theta_i \sin \varphi_i & -\cos \varphi_i \end{bmatrix} \quad (10)$$

Здесь  $\theta_i$  — угол, дополнительный к валентному, а  $\varphi_i$  — угол вращения относительно  $i$ -й связи. В рассматриваемой цепи все валентные углы, кроме  $\angle SiOSi$ , можно считать тетраэдрическими, т. е.  $\theta_i = 70^\circ$ . Для дополнительного к валентному углу  $\angle SiOSi$  примем значение  $\theta_4 \approx 37^\circ$ . Вращение возможно относительно всех связей, кроме 1 и 8. Будем считать, что  $\varphi_{i\pm} = \pm 120^\circ$ .

Матрицы статистических весов для связей 1, 2 и 3 по аналогии с ПЭТФ [4] можно выразить следующим образом:

$$U_1 = 1 \quad (11)$$

$$U_2 = [1 \ \sigma_\kappa \ \sigma_\kappa] \quad (12)$$

$$U_3 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma_\eta & \sigma_\eta \\ 1 & \sigma_\eta & \omega_{\eta\kappa} \\ 1 & \sigma_\eta \omega_{\eta\kappa} & \sigma_\eta \end{bmatrix} \quad (13)$$

Для ПЭТФ  $\sigma_\kappa \approx 0,5$ ;  $\sigma_\eta \approx 1,5 - 2,0$  и  $\omega_{\eta\kappa} \approx 0,1$ . В нашем случае, по-видимому, следует предположить большие значения  $\sigma_\kappa$  и  $\sigma_\eta$  из-за диполь-дипольного отталкивания между  $\vec{m}_1$  и диполем развязки.

Для связи 4 можно воспользоваться аналогией с ПДМС [4] и записать матрицу  $U_4$  как

$$U_4 = \begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & 0 \\ 1 & 0 & \sigma \end{bmatrix}, \quad (14)$$

где  $\sigma \approx 0,3$ .

Если допустить независимое усреднение матрицы  $T_4$ , то вследствие

симметрии рассматриваемого участка цепи относительно центральной группы Si—O—Si будем иметь

$$\overline{\vec{m}_i \vec{m}'_i} = -\vec{M}^T \langle T_4 \rangle \vec{M} \quad (15)$$

Здесь вектор  $\vec{M}$  есть вектор дипольного момента  $\vec{m}_i$  в системе координат 4-й связи:

$$\vec{M}^T = \vec{m}_i^T \langle T_1 T_2 T_3 \rangle \quad (16)$$

Так как вектор  $M$  выражен в 4-й локальной системе координат, то

$$\overline{\vec{m}_i \vec{m}_4} = \vec{M}_i^T \vec{m}_4 \quad (17)$$

$$\overline{\vec{m}_i \vec{m}_5} = \vec{M}^T \langle T_4 \rangle \vec{m}_5 \quad (18)$$

Согласно обычной схеме усреднения матриц  $T_i$  [4], получаем следующие значения  $\overline{\vec{m}_i \vec{m}'_i}$ ,  $\overline{\vec{m}_i \vec{m}_4}$  и  $\overline{\vec{m}_i \vec{m}_5}$  при  $\sigma_\eta = 2,5$ ;  $\sigma_\kappa = 0,7$ ;  $\sigma = 0,3$  и  $\omega_{\eta\kappa} = 0,1$ :

$$\overline{\vec{m}_i \vec{m}'_i} = \begin{cases} -0,04 m_i^2, & \gamma = 0 \\ -0,01 m_i^2, & \gamma = 20^\circ \end{cases} \quad (19)$$

$$\overline{\vec{m}_i \vec{m}_4} = \begin{cases} -0,29 m_i m_4, & \gamma = 0 \\ -0,19 m_i m_4, & \gamma = 20^\circ \end{cases} \quad (20)$$

$$\overline{\vec{m}_i \vec{m}_5} = \begin{cases} 0,28 m_i m_4, & \gamma = 0 \\ 0,13 m_i m_4, & \gamma = 20^\circ \end{cases} \quad (21)$$

Тогда, согласно уравнению (9),

$$\bar{\mu}^2/n - \mu_B^2 = \begin{cases} 9,0, & \gamma = 0 \\ 8,7, & \gamma = 20^\circ \end{cases} \quad (22)$$

и, следовательно (соотношение (8)),

$$\mu_{\text{зф}} = \begin{cases} 3,0, & \gamma = 0 \\ 2,95, & \gamma = 20^\circ \end{cases} \quad (23)$$

Из уравнений (19), (20) видно, что корреляционные слагаемые вносят очень незначительный вклад в дипольный момент полимера и, следовательно, в величину  $\mu_{\text{зф}}$ .

Таким образом, температурная зависимость  $\mu_{\text{зф}}$  должна определяться прежде всего температурной зависимостью дипольного момента мезогенного фрагмента  $\mu_A$ , а величина  $g_{\text{зф}} = (\mu_{\text{зф}})^2 / \mu_A^2$  оставаться практически постоянной в рассматриваемом интервале температур, что полностью соответствует экспериментальным данным (рис. 5). Несмотря на некоторое численное отличие теоретически рассчитанного (уравнение (23)) и измеренного экспериментально значений  $\mu_{\text{зф}}$ , в целом результаты теоретического расчета неплохо соответствуют экспериментальным данным, что дает возможность сделать ряд принципиальных выводов о конформационной структуре цепи.

Внутрицепные корреляции диполей в полизэфире ФУБ-Si. Исследование дипольных моментов полизэфира ФУБ-Si и модели его мезогенного фрагмента ФУБ-10 вместе с конформационным анализом этих систем на основе по-

воротно-изомерной теории позволяет сделать ряд выводов о конформации цепи ФУБ-Si.

Мезогенный фрагмент не является абсолютно жестким. В нем реализуется набор плоских (или почти плоских) конформаций с *цис*-*транс*-изомерией относительно всех четных связей (схема 1). При этом вращение по углам  $\varphi_2, \varphi_8$  незаторможено, т. е. *цис*- и *транс*-изомеры равновероятны, а вращения  $\varphi_4, \varphi_6$  в центральной части мезогена заторможены так, что статистический вес полярной *C*-конформации ( $\varphi_4, \varphi_6 = tc$  или *ct*) составляет  $q = 0,4$  от статистического веса неполярной *T*-конформации ( $\varphi_4, \varphi_6 = tt$  или *cc*) (схема 2).

В результате из всего набора  $2^3 = 8$  конформаций (или  $2^4 = 16$  конформаций, если учитывать, что каждая из «сложных» *C*- и *T*-конформаций представляется совокупностью двух конформаций) малая доля (~7% от общего числа) обладает наибольшим суммарным дипольным моментом  $\mu = -4 \sin \delta \cdot m_0 \approx 5,7$  Д, ~50% всех конформаций — суммарный дипольный момент  $\mu = 2 \sin \delta \cdot m_0 \approx 2,8$  Д и ~43% конформаций бездипольны,  $\mu \approx 0$ . (Для равновероятных *C*- и *T*-конформаций ( $q = 1$ ) мы имели бы 12,5; 50 и 37,5% соответственно.) Суммарный дипольный момент мезогена во всех полярных конформациях ( $\mu \neq 0$ ) лежит в плоскости мезогена и перпендикулярен направлению цепи.

Конформации участков цепи полимера ФУБ-Si, включающих мезогенный фрагмент и гибкую силоксановую развязку или два мезогенных фрагмента, разделенных гибкой развязкой, хорошо описываются на основе стандартных энергетических параметров для связей рассматриваемого типа. В разбавленном растворе на уровне изолированной макромолекулы ФУБ-Si не обнаруживается какой-либо специфической корреляции в расположении мезогенных групп. Это отличает рассматриваемый полимер с мезогенными группами вдоль цепи от полимеров с боковыми мезогенными группами, для которых уже в разбавленном растворе наблюдалось подстраивание мезогенных групп в макромолекулярном клубке [1, 13, 14].

Дальнейшие исследования конформационных свойств макромолекул с мезогенными группами в основной цепи при широком варьировании их структуры необходимы для получения детальной информации о взаимоупорядочении мезогенных фрагментов на молекулярном и межмолекулярном уровнях в процессе образования ЖК-состояния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П.//Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 3.
2. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., 1959.
3. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М., 1964.
4. Флори П. Статистическая механика цепных макромолекул. М.: 1971.
5. Ситтер C. W. N., Melnikoff A., Vogel A. I.//J. Chem. Soc. A. 1966. № 3. Р. 246.
6. Гундарев А. А., Наметкин Н. С., Топчев А. В.//Докл. АН СССР. 1958. Т. 121. № 6. С. 1031.
7. Зуев В. В., Смирнова Г. С., Тарасова И. Н., Скороходов С. С.//Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 874.
8. Bilibin A. Ju., Zuev V. V., Shorokhodov S. S.//Makromol. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 9. Р. 601.
9. Степанова Т. П., Бурштейн Л. Л., Борисова Т. И., Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С.//Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2587.
10. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.; Л., 1955.
11. Lautenschläger P., Brickman J., van Ruiten J., Meier R. J.//Macromolecules. 1991. V. 24. № 6. Р. 1284.
12. Smyth C. P. Dielectric Behaviour and Structure. New York, 1955.

13. Бирштейн Т. М., Меркурьева А. А., Горюнов А. Н./Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 802.
14. Бирштейн Т. М., Меркурьева А. А., Горюнов А. Н./Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 124.

Институт высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук,  
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
17.02.92

T. P. Stepanova, A. A. Merkur'eva, V. V. Zuev, L. L. Burshtein,  
T. M. Birshtein, S. S. Skorokhodov

DIPOLE MOMENT AND MUTUAL ORIENTATION  
OF MESOGENIC FRAGMENTS IN LINEAR LIQUID  
CRYSTALLINE POLYESTER IN SOLUTION

S u m m a r y

Dipole moments of linear LC polyester — polypentamethylene-2,4-(2,2,4,4-tetramethyl)silyl-3-oxyfumaroyl-*bis*-4-oxybenzoate (FUB-Si) and its low-molecular analog — dodecyl-fumaroyl-*bis*-4-oxybenzoate (FUB-10) have been measured in dilute solutions in toluene at 20–80°. Methods of the conformational statistics based on the rotational isomers theory were applied to linear polyester considered as a regular copolymer with several polar components. In the mesogenic fragment A the set of plane *cis*- and *trans*-conformations with the ~2.5 kJ/mol energetic barrier was shown to be realized. The temperature dependence of the dipole moment of a mesogen  $(\bar{\mu}_A^2)^{1/2}$  was determined well coinciding with experimental one for FUB-10. The correlation factor of dipole moments of mesogenic fragments in the FUR-Si chain  $g_{ef} = (\bar{\mu}^2 - n\bar{\mu}_B^2)/n\bar{\mu}_A^2$  was calculated ( $\bar{\mu}^2$  and  $\bar{\mu}_B^2$  are the average squares of dipole moments of a polymer and of a flexible spacer,  $n$  is a degree of polymerization). From obtained theoretical and experimental data the independence of  $g_{ef}$  on temperature and its proximity to unity and as a result the absence of the correlation in the disposition of mesogenic groups of the isolated macromolecule were concluded.