

УДК 541.64.539.199

КОНФОРМАЦИИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С МЕЗОГЕНАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

© 1993 г. Т. М. Бирштейн, Б. З. Волчек, А. А. Меркульева, С. В. Шилов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Конформации макромолекул с жесткими мезогенами и гибкими развязками в основной цепи зависят прежде всего от набора конформаций двух мезогенов, соединенных гибкой развязкой. Конформационный анализ таких "димеров" с $(\text{CH}_2)_n$ -развязками ($n = 5 - 10$) был выполнен в поворотно-изомерном приближении. Сравнение полученных результатов с данными ИК-спектроскопии и рентгеновского исследования ряда полизифиров показывает, что в ЖК-состоянии как димеры, так и макромолекулы в целом находятся в сильно вытянутом состоянии. Проведено теоретическое исследование конформационных перестроек при ЖК-упорядочении димеров с различными дискретными конформационными состояниями. Показано, что в результате изменения набора конформаций для димера возрастает скачок параметра порядка в точке фазового перехода.

ВВЕДЕНИЕ

Конформации макромолекул с жесткими мезогенами и гибкими развязками в основной цепи зависят в первую очередь от набора конформаций "димеров", которые содержат две мезогенные группы, разделенные гибкой развязкой. Очевидно, что в ЖК-состоянии конформация развязки должна обеспечивать возможность удачной взаимной ориентации соседних мезогенных фрагментов. Иными словами, не все конформации развязки, реализующиеся в изотропной системе, могут быть представлены и в ЖК-состоянии. В то же время можно утверждать, что в полимерной цепи, деформируемой молекулярным полем соседних цепей, отбираются только те конформации развязок, которые существовали с большим или меньшим весом в свободных цепях. Таким образом, конформации развязок в ЖК-состоянии представлены в наборе конформаций свободных цепей. Это позволяет, исследуя конформации полимерных цепей в ЖК-состоянии, исходить из конформационного анализа свободных полимерных цепей или их модельных элементов – димеров.

Представленная работа состоит из двух частей. В первой части, базирующейся на результатах работ [1, 2], определены конформации полиметиленовых развязок в широком ряду полизифиров. Для этого экспериментально исследован параметр порядка мезогенов и развязок для ряда полизифиров методом ИК-спектроскопии в поляризованном свете; в рамках поворотно-изомерной теории проведен анализ конформационных возможностей развязок в свободных цепях; отобраны те из конформаций развязок, которые согласуются с данными эксперимента.

Как следует из результатов этого исследования, действие молекулярного поля в ЖК-состоя-

нии существенно обедняет конформационный набор, сохраняя лишь достаточно вытянутые конформации элементов – димеров.

Во второй части работы проведено прямое исследование влияния молекулярного поля на изменение набора конформаций. Исследована простейшая модель димера из жестких элементов, причем различным конформациям димера отвечают разные валентные углы. Молекулярное поле моделируется в обычном среднеполевом приближении Майера–Заупе. Рассмотрен переход из изотропного в анизотропное состояние и показано, что перестройка конформаций димеров сопровождается ростом параметра порядка в точке перехода.

ЛОКАЛЬНЫЕ КОНФОРМАЦИИ ЦЕПЕЙ

Экспериментально исследовали конформационное строение полизифиров (ТОБ- n)



где $n = 5 - 10$. Характеристики этих полимеров даны в работе [2]. Были синтезированы и исследованы также образцы с дейтерированными ближайшими к мезогену метиленовыми группами.

Конформации гибкого фрагмента определяли методом ИК-спектроскопии в поляризованном и неполяризованном излучении. Соотношение транс : гош-изомеров в развязке в зависимости от температуры определялось по соотношению оптических плотностей полос деформационных колебаний групп CH_2 (полоса 1470 для транс- и 1460 для гош-конформации) для полимеров, содержащих дейтерированные метиленовые группы в развязке в α -положении. Для таких полимеров анализ поглощения в области 1490 - 1420 cm^{-1}

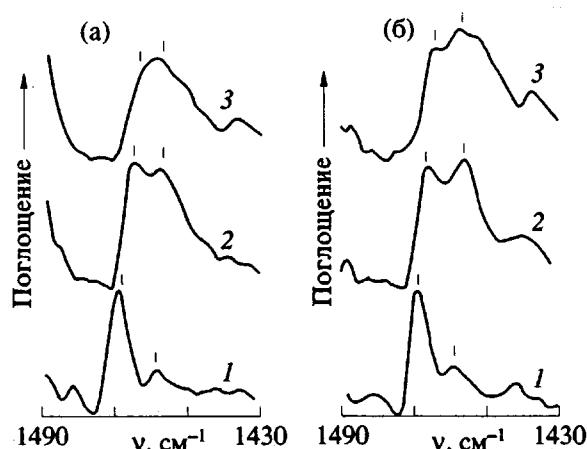


Рис. 1. Спектры полимера с $\text{CD}_2(\text{CH}_2)_8\text{CD}_2$ (а) и $\text{CD}_2(\text{CH}_2)_7\text{CD}_2$ развязкой (б). 1 – частично кристаллическое состояние, 2 – ЖК-расплав, 3 – изотропный расплав. Спектры деконволюированы с целью увеличения разрешения.

значительно упрощается, поскольку в этом случае наблюдаются только две полосы, которые можно связать с *транс*- или *гош*-конформациями (для полимеров с недейтерированными развязками характерен более сложный спектр в этой области).

На рис. 1 приведены ИК-спектры в области 1490 - 1420 cm^{-1} для полимеров, содержащих четное и нечетное количество звеньев в развязке. Несмотря на некоторое различие, связанное с химическим строением полиэфиров и различиями в степени кристалличности, полученные данные показывают следующее: доля *транс*-конформеров значительно уменьшается при переходе из частично-кристаллического состояния в ЖК-расплав; в ЖК-расплаве соотношение *транс* : *гош*-изомеров практически не меняется с температурой и составляет $(50 : 50) \pm 10\%$, что достаточно близко к этому соотношению для изотропного расплава.

Ранее было показано [1, 2], что параметр порядка гибкой развязки в ЖК-расплаве имеет ненулевые значения, что свидетельствует об ее упорядочении при переходе изотропная-анизотропная фазы. Таким образом, можно сделать вывод о том, что переход изотропная-анизотропная фазы сопровождается не столько увеличением общей доли *транс*-конформеров в развязке, сколько их перераспределением по связям.

Конформационный состав развязки полимеров ТОБ-10 и ТОБ-9 в ЖК-расплаве

Поли- мер	Содержание <i>транс</i> -конформеров по связям, %					
	0–C1	C1–C2	C2–C3	C3–C4	C4–C5	C5–C6
ТОБ-10	48	82	50	70	56	55
ТОБ-9	42	80	49	60	44	–

Определение конформации в ЖК-расплавах полимеров ТОБ-*n* (*n* = 5 - 10) было проведено путем сопоставления экспериментальных отношений параметров порядка мезогенных и гибких фрагментов и соответствующих теоретических величин, рассчитанных в рамках поворотно-изомерной теории на модели мезоген–развязка–мезоген. Экспериментальные данные, полученные методом ИК-спектроскопии, дополнялись данными рентгеноструктурного анализа и ДСК. Ниже приведены основные выводы, сделанные в работах [1, 2]. Конформация гибкой развязки в ЖК-состоянии, определенная таким образом, дана в таблице.

Анализ полученных результатов показал, что в ЖК-расплаве, независимо от четности развязки, из всех возможных конформаций, характерных для свободной молекулы, реализуются только те из них, которые обеспечивают практическую предельную асимметрию мономерного звена. Различия физических характеристик полимеров четной и нечетной серий (различия в параметрах порядка, энталпиях и энтропии перехода жидкость–криSTALL–изотроп) связаны с тем, что для полимеров четной серии в ЖК-состоянии реализуются конформации развязки, для которых угол между соседними по цепи мезогенами не слишком высок (<10°, и доля таких конформеров ~5 - 10%). Для полимеров нечетной серии реализуется ~20% от всех возможных конформаций (при этом угол между соседними по цепи мезогенами в силу стерических ограничений не может быть <30°).

Сравнение средней длины мономерного звена l_1 , полученной на основе предложенного метода, с длиной повторяющегося мономерного звена в ЖК-состоянии позволило установить, что в ЖК-состоянии происходит не только эффективное выпрямление мономерного звена, но и выпрямление всей молекулы в целом. Такое увеличение эффективной жесткости макромолекулы в ЖК-расплаве указывает на то, что значительный, если не решающий, вклад в образование ЖК-порядка в расплавах полимеров вносят силы стерического отталкивания. Вывод о значительном выпрямлении макромолекулы в ЖК-расплаве косвенно подтверждается тем, что для таких систем значения параметров порядка в точке перехода изотроп–жидкий кристалл значительно выше, чем для неполимерных жидких кристаллов [3, 4], а также тем, что при длительной выдержке в области двухфазности для термотропных полимеров наблюдается фракционирование по ММ [5], аналогичное фракционированию по ММ для лиотропных жидких кристаллов [6].

Предложенная в работах [1, 2] методика позволила определить зависимость конформации мономерного звена для исследуемых полиэфиров от температуры ЖК-расплава. С учетом того, что вблизи перехода жидкый кристалл–изотроп возможно появление изотропной фазы, проанализи-

рована возможность влияния следов этой фазы на экспериментально определяемые параметры порядка мезогенного S_m и гибкого S_r фрагментов. Следы изотропной фазы оказывают влияние на абсолютные значения параметров порядка, но не на отношение S_m/S_r , характеризующее среднюю конформацию мономера. Для ТОБ-10 это отношение не меняется во всем интервале существования мезофазы (вплоть до температур $T_{iz} - 10^\circ\text{C}$), что свидетельствует о неизменности средних конформационных характеристик в этом интервале температур. Изменения конформации начинаются вблизи перехода в изотропное состояние и могут быть связаны с уменьшением асимметрии мономера.

КОНФОРМАЦИОННО-ЛАБИЛЬНЫЕ ДИМЕРЫ В МОЛЕКУЛЯРНОМ ПОЛЕ

Для выявления закономерностей образования ЖК-состояния в термотропных системах полужестких частиц рассмотрим простейшую модель димера, содержащего два мезогенных звена (рис. 2), расположение которых характеризуется переменным валентным углом ($\pi - \alpha$). Будем рассматривать случай $0 \leq \alpha \leq \pi/2$, когда ориентация димера относительно директора характеризуется в первую очередь ориентацией вектора, соединяющего концы димера (вектор L на рис. 2). Этот случай может быть без труда обобщен для $\pi/2 < \alpha \leq \pi$. Если S_1 и S_2 – параметры порядка для звеньев l_1 и l_2 соответственно, то общий параметр порядка частицы

$$S = (S_1 + S_2)/2. \quad (1)$$

Геометрические соотношения. Введем локальные системы координат, связанные с каждой частицей следующим образом. Частица лежит в плоскости xOz , а прямая, соединяющая концы димера, направлена на оси Oz (рис. 3). Векторы единичных связей в локальных системах координат

$$l_1 = \begin{pmatrix} \sin\alpha/2 \\ 0 \\ \cos\alpha/2 \end{pmatrix}, \quad l_2 = \begin{pmatrix} \sin\alpha/2 \\ 0 \\ -\cos\alpha/2 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Определим обычные углы Эйлера ψ, θ, ϕ ; угол θ характеризует угол поворота оси Oz относительно директора OZ , а угол ϕ – вращение частицы относительно оси oz .

В лабораторной системе координат XYZ вектор i -го звена ($i = 1, 2$)

$$l'_i = BCDl_i, \quad (3)$$

где B, C, D – соответствующие матрицы вращения (см., например, работу [7])

$$D = \begin{pmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

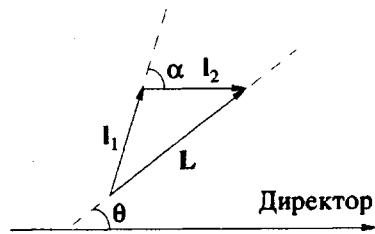


Рис. 2. Модель димера: l_1 и l_2 – два звена, α – угол, дополнительный к валентному, θ – угол ориентации относительно директора, L – вектор, соединяющий концы димера.

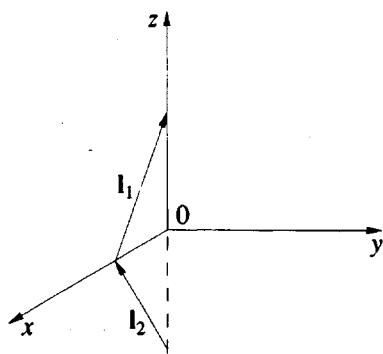


Рис. 3. Локальная система координат xyz для димера ($\phi = 0$).

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$B = \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Тогда ориентация i -го звена по отношению к директору, направленному вдоль оси OZ , определяется как

$$\cos\theta_i = (\widetilde{BCD}(l_i/|l_i|))_3, \quad (7)$$

а его параметр порядка как

$$S_i = (3\langle \cos^2\theta_i \rangle - 1)/2. \quad (8)$$

Из уравнений (1), (7) и (8) для параметра порядка димера получаем

$$S = S_\alpha S_\theta - \frac{3}{4} \sin^2 \frac{\alpha}{2} \langle \sin^2\theta \cos 2\phi \rangle, \quad (9)$$

где S_θ – параметр порядка отрезка, соединяющего концы димера (отрезок L на рис. 2), а S_α – внутренний параметр порядка частицы, т.е.

$$S_\theta = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2, \quad (10)$$

$$S_\alpha = (3\cos^2\alpha/2 - 1)/2. \quad (11)$$

Видно, что параметр порядка димера зависит от угла ϕ , определяющего ориентацию плоскости

димера относительно плоскости, задаваемой директором и вектором L . Иными словами, димер не является аксиально симметричной анизотропной частицей. При фиксированном угле θ средний параметр порядка димера максимальен в случае, когда димер лежит в плоскости ZOL

$$S_{\max} = S_\theta \cos \alpha + \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\alpha}{2}, \quad (12)$$

и минимальен, когда он перпендикулярен этой плоскости

$$S_{\min} = S_\theta \cos^2 \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\alpha}{2}. \quad (13)$$

В случае аксиально симметричной частицы $\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{1}{2}$ и

$$S = S_\theta S_\alpha. \quad (14)$$

Свободная энергия. Пусть в изотропном состоянии для димера возможны различные изомеры. Тогда статистическая сумма системы определяется как

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\Delta F_i}{kT}}, \quad (15)$$

где ΔF_i – разность энергий между первым и i -м изомерами. Статистические веса изомеров

$$g_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\Delta F_i}{kT}}. \quad (16)$$

Анизотропное состояние характеризуется неравномерным распределением частиц по ориентациям относительно директора; кроме того, возможно изменение статистических весов изомеров. Пусть $f_i(\theta, \phi)$ – функция распределения i -го изомера по ориентациям, а g_i – его статистический вес. Легко убедиться, что потери энтропии и энергии конформационной перестройки димером при упорядочении определяются следующим образом:

$$\Delta T = kT \sum_i g_i f_i \ln [g_i f_i / 4\pi g_{i0}] d\Omega. \quad (17)$$

Здесь g_{i0} – статистический вес i -го изомера в изотропном состоянии. Свободная энергия системы на один димер в анизотропном состоянии

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{anis}}}{N} &= \frac{F_{is}}{N} + \\ &+ kT \sum_i g_i f_i \ln [g_i f_i / 4\pi g_{i0}] d\Omega - US^2, \end{aligned} \quad (18)$$

где последнее слагаемое представляет собой энергию межмолекулярного взаимодействия в среднеполевом приближении Майера–Заупе [8] (величина U отнесена к одному звену димера). Из уравнения (9) находим параметр порядка системы с несколькими изомерами

$$\begin{aligned} S &= \int_0^\pi \left(\sum_i g_i f_i S_{\alpha_i} \right) \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} \sin \theta d\theta - \\ &- \frac{3}{4} \int_0^{2\pi} \left(\sum_i g_i f_i \sin^2 \frac{\alpha_i}{2} \right) \sin^3 \theta \cos 2\phi d\phi d\theta. \end{aligned} \quad (19)$$

Находим равновесные функции распределения, минимизируя свободную энергию (уравнение (18)) при условии нормировки $\int \left(\sum_i g_i f_i \right) d\Omega = 1$

$$g_i f_i = g_{i0} \frac{\mathcal{F}_i}{Z}, \quad (20)$$

где статистическая сумма

$$Z = \sum_i \int g_{i0} \mathcal{F}_i d\Omega, \quad (21)$$

а функция \mathcal{F}_i определена следующим образом:

$$\mathcal{F}_i = \exp \left\{ \frac{3}{2} \frac{US}{kT} (S_{\alpha_i} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\alpha_i}{2} \sin^2 \theta \cos 2\phi) \right\}. \quad (22)$$

Подставляя равновесные функции распределения (уравнения (20) – (22)) в уравнение (18) для свободной энергии, получаем уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{NkT} &= \ln \frac{4\pi \sum_i g_{i0}}{Z} + \frac{2}{9} m^2 \frac{kT}{U} + \\ &+ \frac{m}{3} \sum_i \int (S_{\alpha_i} g_i f_i) d\Omega, \end{aligned} \quad (23)$$

где $m = 3 US/kT$.

Условие самосогласования для параметра порядка имеет вид

$$S = -\frac{1}{2} \sum_i (\int S_{\alpha_i} g_i f_i d\Omega) + \frac{3}{2} \frac{\partial Z}{Z \partial m}. \quad (24)$$

Поскольку в точке фазового перехода $\Delta F = 0$, из уравнений (21), (23) и (24) находим критическую температуру U/kT_c . Рассмотрим некоторые конкретные системы.

Жесткие димеры (один изомер, $g_i = \begin{cases} 1, & i = 1 \\ 0, & i \neq 1 \end{cases}$,

$\alpha_1 = \alpha$). На рис. 4 приведена зависимость относительной критической температуры T_c/T_0 от угла α в системе с одним изомером (T_0 – критическая температура для звена). Для жесткого линейного димера температура вдвое больше, чем для отдельного звена $T_c = 2T_0$, а с увеличением свернутости, т.е. с ростом α , T_c убывает, а область существования изотропной фазы расширяется.

На рис. 5 представлена зависимость параметра порядка S на границе анизотропной фазы от

угла α . Как было показано выше, при $\alpha \neq 0$ ЖК-упорядочение системы происходит не только в результате ориентации частицы как целого (угол θ), но и вследствие анизотропного распределения плоскости димера (угол ϕ). Нетрудно показать, что в случае аксиально симметричного димера, критическая температура определяется уравнением

$$T_c/T_0 = 2S_\alpha^2, \quad (25)$$

а параметр порядка в точке фазового перехода

$$S = S_\alpha S_\theta, \quad (26)$$

где S_θ – параметр порядка для звена. Для определения роли, которую играет анизотропное вращение димера относительно прямой L , соединяющей его концы, на рис. 4 и 5 приведены соответствующие характеристики для аксиально симметричных частиц, а также зависимость величины S/S_α от угла α . Для аксиально симметричного димера эта величина равна S_θ (уравнение (26)) вне зависимости от значения валентного угла в димере. Фактически система описывается в данном случае обычной теорией Майера–Заупе с перенормированными значениями U (или T_c) и S .

Учет неоднородности ориентации плоскости димера приводит к росту S , так что $S/S_\alpha > S_\theta$. Эффект существен лишь для сильно свернутых димеров (при $\alpha > 40^\circ - 60^\circ$).

Димеры с двумя изомерами. Рассмотрим случай, когда для частиц возможны два изомера, один из которых предельно жесткий ($\alpha_1 = 0$). Зависимость температуры фазового перехода от степени свернутости другого изомера, т.е. от угла α_2 , приведена на рис. 6, а на рис. 7 – зависимость параметра порядка от α_2 на границе анизотропной фазы. Видно, что параметр порядка при ЖК-переходе в такой системе существенно выше, чем в системе с одним изомером. В случае двух изомеров происходит своего рода переохлаждение: из-за наличия более свернутых изомеров жесткие изомеры существуют в изотропной фазе при температуре, которой соответствует очень сильная упорядоченность в отсутствие второго изомера. Существенно, что перераспределение частиц по изомерам при переходе в упорядоченное состояние происходит как фазовый переход первого рода (рис. 8): в точке ЖК-перехода статистические веса изомеров скачкообразно изменяются, приобретая значения $g_1 \neq g_{10}$ и $g_2 \neq g_{20}$, причем статистический вес более вытянутого изомера увеличивается. Этот результат вполне согласуется с общей тенденцией увеличения доли вытянутых конформаций при переходе в ЖК-фазу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, простейшая модель конформационно-лабильных молекул показывает следующее.

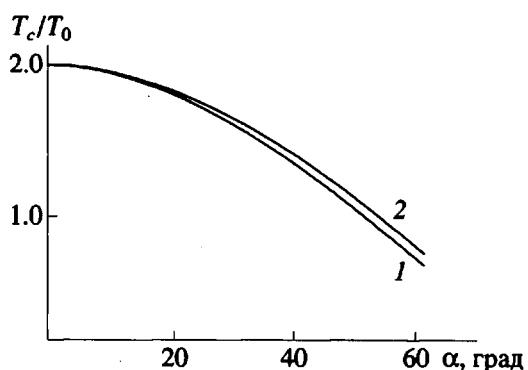


Рис. 4. Зависимость относительной температуры T_c/T_0 фазового перехода от структуры жесткого димера (1), а также случай аксиально симметричного димера (2). T_0 – температура фазового перехода для звена, α – угол, дополнительный к валентному.

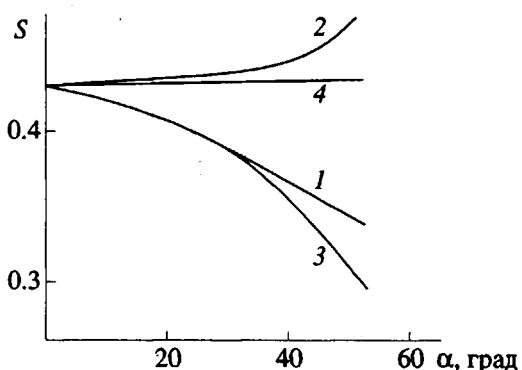


Рис. 5. Зависимость параметра S (1) и величины S/S_α (2) от структуры жесткого димера; 3, 4 – те же зависимости для аксиально симметричного димера.

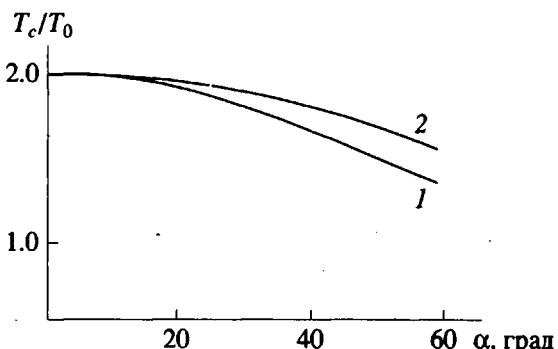


Рис. 6. Зависимость относительной температуры фазового перехода T_c/T_0 для димеров с двумя изомерами ($\alpha_1 = 0$) от структуры второго изомера: 1 – $g_{10} = g_{20} = 1/2$, 2 – $g_{10} = 1/3$; $g_{20} = 2/3$.

В ЖК-состоянии происходит перераспределение конформаций с заменой свернутых конформаций более вытянутыми.

Переход к оптимальным для ориентационного упорядоченного состояния конформациям не является

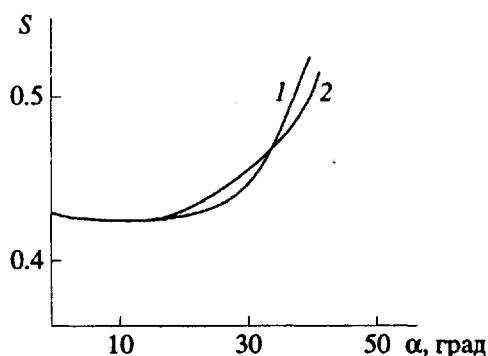


Рис. 7. Зависимость параметра порядка на границе анизотропной фазы S в случае димеров с двумя изомерами ($\alpha_1 = 0$) от структуры второго изомера: 1 – $g_{10} = g_{20} = 1/2$, 2 – $g_{10} = 1/3$; $g_{20} = 2/3$.

ется полным, так как некоторая доля свернутых конформаций сохраняется и в ЖК-состоянии.

Конформационная лабильность систем с набором дискретных состояний приводит к росту скачка параметра порядка в точке перехода изотроп–нematic и к высоким значениям параметра порядка во всей области существования ЖК-фазы.

Полученные результаты полностью коррелируют с данными для полиэфиров с мезогенными группами в основной цепи. Как следует из результатов настоящей работы, имеются два дополнительных друг друга эффекта, обусловливающих высокие значения параметра порядка мезогенных групп в ЖК-состоянии. С одной стороны, на примере конформационно-лабильных димеров получен рост параметра порядка при перераспределении поворотных изомеров; при этом использована схема теории Майера–Заупе, не учитывающая непосредственно геометрической анизотропии мезогенных групп. С другой стороны, рост степени асимметрии должен приводить к усилению роли геометрического фактора, что в свою очередь влечет за собой рост параметра порядка (переход от теории Майера–Заупе к теории Флори или Онзагера [9, 10]). В настоящее время

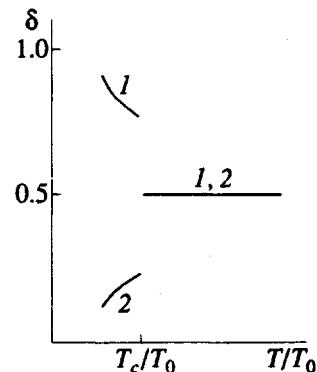


Рис. 8. Перераспределение частиц по изомерам при переходе в ЖК-фазу: 1 – доля изомеров с $\alpha_1 = 0$, 2 – доля изомеров с $\alpha_2 = 50$ (в изотропной фазе $g_{10} = g_{20} = 1/2$).

нельзя сказать, какой из этих эффектов оказывается превалирующим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шилов С.В., Бирштейн Т.М., Волчек Б.З., Горюнов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 659.
- Shilov S., Birshtein T., Volchek B. // Macromol. Chem., Theory Simul. 1993. V. 2. № 1. P. 21.
- Yoon D., Bruckner S., Volksen W., Scott J.C. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1985. № 79. P. 41.
- Samulski E.T., Gauthier M.M., Blumstein R.B., Blumstein A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 3. P. 479.
- D'Allest J.F., Sixou P., Blumstein A., Blumstein R.B. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1988. V. 157. № 1/2. P. 229.
- Волчек Б.З., Пуркина А.В., Меркурьев А.А., Владислав Г.П., Овсянникова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 711.
- Гольдстейн Г. Классическая механика. М.: Наука, 1975.
- Maier W., Squire A. // Z. Naturforsch. 1959. B. 14. № 10. S. 882.
- Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
- Onsager L. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. № 4. P. 627.

Conformations of Liquid-Crystalline Polymers with Mesogenic Groups in the Main Chain

© 1993 г. Т. М. Бирштейн, Б. З. Волчек, А. А. Меркур'ева, and С. В. Шилов

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31,
St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – Conformations of macromolecules with rigid mesogens and flexible spacers in the main chain depends primary on the set of conformations of “dimers” containing two mesogens connected with flexible spacer. The conformational analysis of single dimers with $(-\text{CH}_2)_n$ ($n = 5 - 10$) spacers was carried out in rotation-isomeric state approximation. Comparison of obtained results with the data of IR-spectroscopy and X-ray analysis have permitted to make a conclusion about the strong elongation of the dimers and the macromolecules as a whole in the LC state. The conformational reorganisation of the model dimers with different discrete states was theoretically investigated. It was shown that this reorganisation at the point of the LC-isotope phase transition leads to increase of the jump value of the order parameter at this point.