

УДК 541.64:537.226

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В ЛИНЕЙНОМ ПОЛИЭФИРЕ С СИЛАРИЛЕНОВОЙ СВЯЗЬЮ¹

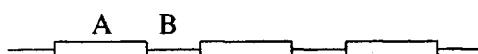
© 1996 г. Т. П. Степанова, А. А. Меркульева, Д. Н. Асиновская

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

Поступила в редакцию 01.03.96 г.

Проведено экспериментальное исследование и теоретический конформационный анализ дипольных моментов полиэфира на основе 1,3-бис-(4-карбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и хлоргидрохинона, а также его низкомолекулярного аналога. Расчетные и экспериментальные значения дипольных моментов хорошо согласуются между собой. Показано, что фактор корреляции Кирквуда g близок к единице. Обсуждается характер внутреннего вращения в цепи и способность к мезоморфному состоянию в сегментированных линейных полиэфирах.

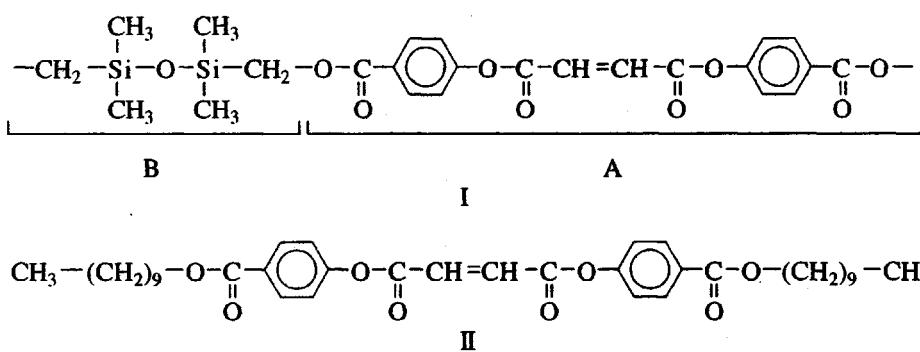
В настоящей работе мы продолжаем начатое нами в работе [1] изучение конформаций сегментированных полиэфиров путем экспериментального и теоретического исследования их дипольных моментов. Макромолекулы этих полимеров состоят из анизодиаметрических фрагментов (A), разделенных гибкоцепными спейсерами (B), и являются по существу регулярными сополимерами [2]



Экспериментальное исследование конформационных свойств таких полиэфиров находится в

начальной стадии прежде всего вследствие их плохой растворимости.

В работе [1] были измерены дипольные моменты линейного ЖК-полиэфира полипентаметилен-2,4-(2,2,4,4-тетраметил)силил-3-оксифумароил-бис-4-оксибензоата (I) и низкомолекулярного аналога его мезогенного фрагмента дидецилметилен-фумароил-бис-4-оксибензоата (II), в разбавленных растворах в толуоле при 20–80°C. Структурные формулы указанных соединений имеют вид



Обобщение методов конформационной статистики на случай регулярных сополимеров с несколькими полярными группами позволило рассчитать температурную зависимость дипольного момента мезогенного фрагмента ($\bar{\mu}_A^2$)^{1/2}, которая хорошо согласуется с экспериментальной для ФУБ-10. Был рассчитан также фактор корреляции дипольных моментов мезогенных фрагментов в це-

пи полимера I $g_{\text{эфф}} = (\bar{\mu}^2 - n\bar{\mu}_B^2)/n\bar{\mu}_A^2$, где $\bar{\mu}^2$, $\bar{\mu}_B^2$ – средние квадраты дипольных моментов полимера и гибкой связки, n – степень полимеризации. Как следует из полученных данных, $g_{\text{эфф}}$ почти не зависит от температуры и близок к единице, что означает отсутствие корреляции в расположении мезогенных групп изолированной макромолекулы. Необходимо отметить, что для широкого класса гибкоцепных полимеров с мезогенными группами в боковых цепях элементы структурного порядка возникают уже на уровне отдельных макромолекул [3].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-33849а).

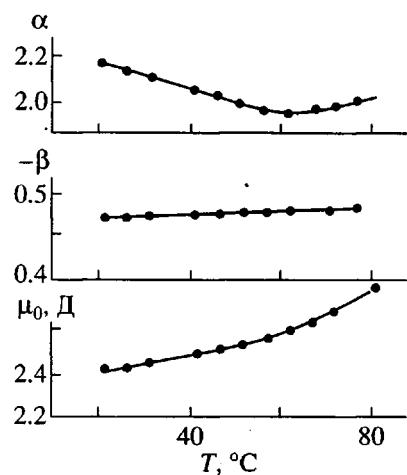
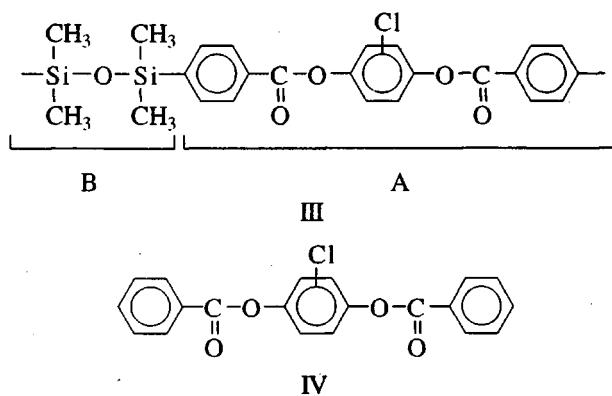


Рис. 1. Температурные зависимости инкремента диэлектрической проницаемости α , инкремента удельного объема β и дипольного момента μ_0 соединения IV в толуоле.

В настоящей работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование дипольных моментов сегментированного полиэфира (III), синтезированного из 1,3-бис-(4-карбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и хлоргидрохинона, а также низкомолекулярного аналога его жесткого фрагмента 1,4-бис-(фенилкарбонилокси)хлорбензола (IV). Структурные формулы этих соединений приведены ниже.



Вопреки ожиданиям, исследования полиэфира III методами ДСК и рентгенографии [4], диэлектрической релаксации [5] не обнаружили у этого полимера мезоморфной фазы в конденсированном состоянии. В связи с этим исследование конформационных свойств полиэфира III в разбавленном растворе представляло интерес для сравнения с ранее изученным ЖК-полиэфиром I.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер синтезировали по специально разработанной методике [4]. Его ММ составляла 1.7×10^4 ($[\eta] = 0.74$ дL/g в хлороформе при 25°C).

Методика измерений дипольных моментов подробно описана в работе [1].

Дипольные моменты определяли методом разбавленных растворов Дебая, используя соотношения

$$\mu = 0.0128[(P_M - R_D)T]^{1/2}, \quad P_M = p_{yd}M \quad (1)$$

$$p_{yd} = \frac{3\alpha V_0}{(\epsilon_0 + 2)^2} + (V_0 + \beta) \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \quad (2)$$

Здесь $\alpha = (\Delta\epsilon/\Delta w_2)_{w_2=0}$, $\beta = (\Delta\nu/\Delta w_2)_{w_2=0}$, P_M и R_D – мольные диэлектрическая поляризация и рефракция; M – молекулярная масса; ϵ_0 и V_0 – диэлектрическая проницаемость и удельный объем раствора полярного вещества при бесконечном разбавлении; α и β – инкременты концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов; T – температура. Мольную рефракцию R_D рассчитывали как сумму мольных рефракций связей [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дипольный момент низкомолекулярного соединения IV

Макромолекула полиэфира III представляет собой регулярный сополимер с двумя полярными компонентами: анизодиаметрической группой А и силоксановой связью В. В качестве модели жесткого фрагмента А этого полимера мы рассматриваем низкомолекулярное соединение IV.

Определенные нами инкременты α , β , а также рассчитанные по формулам (1) и (2) дипольные моменты μ_0 представлены на рис. 1. Видно, что дипольный момент молекулы соединения IV монотонно возрастает с температурой от 2.41 Д при 20°C до 2.78 Д при 80°C.

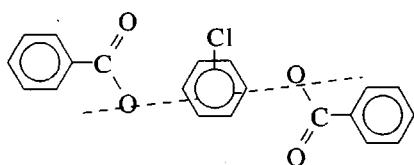
Как видно из структурной формулы, молекула соединения IV содержит три сильно полярные

группы: две сложноэфирные группы $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ с дипольным моментом m_1 , и группу хлорбензола



Дипольный момент m_1 лежит в плоскости сложноэфирной группы и обусловлен прежде всего диполем двойной связи $\text{C}=\text{O}$; его величина составляет ≈ 1.8 Д. Основной вклад в полярность группы хлорбензола вносят дипольные моменты связей $\text{C}-\text{Cl}$, т.е. диполь m_2 лежит в плоскости бензольного кольца и составляет ≈ 1.6 Д [7, 8].

Конформации соединения IV определяются углом вращения около эффективной "связи", проходящей через центральное бензольное кольцо



Как подробно обсуждалось в работе [1], для соединения IV возможны лишь близкие к плоским *цис*- и *транс*-конформации. В *транс*-конформации двойные связи C=O лежат по разные стороны от оси молекулы, что приводит к компенсации дипольных моментов двух сложноэфирных групп. Напротив, *цис*-конформация является максимально полярной, поскольку двойные связи находятся по одну сторону от оси молекулы. Что касается группы хлорбензола, то она лежит в плоскости, перпендикулярной оси молекулы (см., например, работу [9]). Таким образом, дипольный момент соединения IV составляет 3.5 Д в *цис*-конформации и 1.6 Д в *транс*-конформации. Можно предположить, что в результате взаимодействия полярных связей C=O *цис*- и *транс*-конформации оказываются неравновероятными. Если их статистические веса составляют q и 1 соответственно, то дипольный момент рассматриваемой молекулы $\mu = 2.4$ Д при $q = 0.7$ и 2.5 Д при $q = 0.9$. Эти значения достаточно хорошо соответствуют экспериментальным данным для соединения IV, причем температурное поведение дипольного момента можно объяснить ростом статистического веса *цис*-конформации q с температурой (рис. 1).

Дипольный момент полиэфира III

В табл. 1 представлены величины ϵ_0 , V_0 , α и β , определенные из концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов III в толуоле при разных температурах, и значениях среднего дипольного момента полимера в расчете на мономерное звено ($\bar{\mu}^2/n$)^{1/2}. Видно, что ($\bar{\mu}^2/n$)^{1/2} составляет 2.42 Д при 20°C и в отличие от дипольного момента соединения IV практически остается неизменным в интервале 20–55°C. При дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение дипольного момента полимера ($\bar{\mu}^2/n$)^{1/2} до 2.86 Д при 80°C.

Как обсуждалось выше, макромолекулу полиэфира III можно рассматривать как регулярный сополимер –A–B–, состоящий из двух полярных компонентов: анизодиаметричного фрагмента А и силоксановой связки В. Эффективный дипольный момент фрагмента А, $(\mu_{\text{эфф}})_A$, который

Таблица 1. Инкременты диэлектрической проницаемости, удельный объем и дипольный момент полиэфира III в толуоле

$T, ^\circ\text{C}$	ϵ_0	V_0, cm^3	α	$-\beta$	$(\mu_{\text{эфф}})_{AB}, \text{Д}$
20	2.384	1.1530	1.63	0.445	2.42
25	2.372	1.1589	1.59	0.447	2.42
30	2.362	1.1655	1.55	0.448	2.42
35	2.350	1.1722	1.51	0.450	2.42
40	2.339	1.1788	1.46	0.452	2.41
45	2.328	1.1850	1.42	0.455	2.40
50	2.317	1.1913	1.38	0.457	2.39
55	2.305	1.1980	1.35	0.458	2.40
60	2.294	1.2049	1.40	0.460	2.48
65	2.282	1.2117	1.46	0.463	2.58
70	2.271	1.2180	1.51	0.465	2.66
75	2.260	1.2254	1.57	0.467	2.76
80	2.249	1.2321	1.63	0.470	2.86

Таблица 2. Диэлектрическая поляризация (в см^3) фрагмента А полиэфира III в растворе в толуоле

$T, ^\circ\text{C}$	$(p_{\text{уд}})_{AB}$	$(p_{\text{уд}})_B$	$(p_{\text{уд}})_A$	$(p_M)_A$
20	0.516868	0.3711	0.57188	200.4
25	0.512609	0.36949	0.56662	198.6
30	0.50887	0.36792	0.56207	197.0
35	0.50476	0.36643	0.55697	195.2
40	0.49853	0.36495	0.54894	192.4
45	0.49349	0.36356	0.54253	190.2
50	0.48866	0.36217	0.53639	188.0
55	0.48612	0.36086	0.53339	187.0
60	0.49894	0.35956	0.55154	193.3
65	0.51361	0.35833	0.57221	200.6
70	0.52656	0.35709	0.59052	206.9
75	0.54235	0.35593	0.61271	214.7
80	0.55774	0.35478	0.63434	222.3

вносит основной вклад в величину дипольного момента полимера, определяем как

$$(\mu_{\text{эфф}})_A = (\bar{\mu}^2/n - \mu_B^2)^{1/2}, \quad (3)$$

где μ_B^2 – квадрат дипольного момента силоксановой связки. Величина μ_B^2 не зависит от внутримолекулярного вращения и может быть оценена из экспериментальных данных для низкомолекулярных диметилсилоксановых соединений; по данным работы [10], $\mu_B^2 \approx (0.78 \text{ Д})^2$. Все измеренные величины представлены в табл. 1, 2. На рис. 2

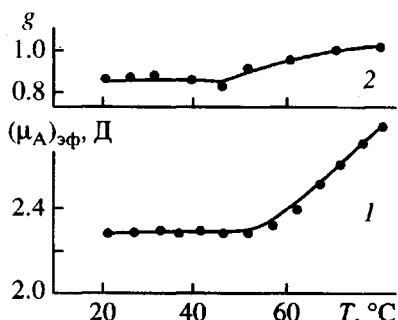


Рис. 2. Температурные зависимости дипольного момента $(\mu_A)_{\text{эфф}}$ фрагмента А (1) и фактора корреляции $g = (\mu_A)_{\text{эфф}}^2 / \mu_0^2$ полиэфира III в толуоле (2).

(кривая 1) показана зависимость $(\mu_{\text{эфф}})_A$ от температуры. Видно, что $(\mu_{\text{эфф}})_A = 2.3 \text{ Д}$ в интервале 20–55°C и далее возрастает с температурой до 2.75 Д при 80°C.

Однако дипольный момент сополимера определяется не только диполями входящих в него фрагментов, но и корреляциями между ними. Действительно, суммарный дипольный момент сополимера типа $(AB)_n$

$$\mu = \sum_{i=1}^n (\mu_{A_i} + \mu_{B_i}), \quad (4)$$

а его средний квадрат –

$$\bar{\mu}^2 = n(\bar{\mu}_A^2 + \bar{\mu}_B^2) + 2 \sum_{i=1}^n (\overline{\mu_{A_i}\mu_{B_i}} + \overline{\mu_{B_i}\mu_{A_{i+1}}} + \overline{\mu_{A_i}\mu_{A_{i+1}}} + \overline{\mu_{B_i}\mu_{B_{i+1}}} + \dots) \quad (5)$$

Если учитывать только взаимодействия между ближайшими группами А и В, что обычно вполне оправдано, уравнение (5) примет вид

$$\bar{\mu}^2/n = \bar{\mu}_A^2 + \bar{\mu}_B^2 + 4\overline{\mu_A\mu_B} + 2\overline{\mu_A\mu_{A'}} + 2\overline{\mu_B\mu_{B'}} \quad (6)$$

Зная средние квадраты дипольных моментов анизодиаметрического участка $\bar{\mu}_A^2$ и силоксановой связки $\bar{\mu}_B^2$ полиэфира III, на основании данных о дипольном моменте всей макромолекулы можно попытаться получить информацию о внутрицепных корреляциях.

Метод расчета дипольного момента в блок-сополимерах с силоксановыми развязками, основанный на анализе конформаций, подробно обсуждался нами для полиэфира I [1]. Силоксановая развязка в полиэфире III также имеет две сильно полярные связи Si–O с дипольным моментом 1.5 Д. Валентный угол Si–O–Si составляет $\approx 143^\circ$, а угол C–Si–O $\approx 110^\circ$. Эти и другие геометрические, а также энергетические параметры, которые были использованы при расчете, являются стандарт-

ными [1]. Дополнительно следует отметить, что для атома хлора в хлорбензольной группе жесткого фрагмента А возможны четыре различных положения, и нет оснований считать какое-либо из них предпочтительным. Это учтено при записи корреляционных слагаемых в выражении (6). Полученные нами значения $\mu_{\text{эфф}}$ для полиэфира III зависят от статистического веса *цис*-конформации связей C=O жестких фрагментов макромолекулы и составляют 2.3 Д при $q = 0.7$ и 2.4 Д при $q = 0.9$.

Видно, что корреляционные слагаемые вносят незначительный вклад в дипольный момент полимера и, следовательно, величина $\mu_{\text{эфф}}$ слабо отличается от μ_A . Температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ определяется в первую очередь температурной зависимостью дипольного момента жесткого фрагмента μ_A , а фактор корреляции $g_{\text{эфф}} = \mu_{\text{эфф}}^2 / \mu_A^2$ остается практически постоянным и составляет ≈ 0.92 в рассматриваемом интервале температур. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 2).

На основании исследования дипольных моментов и конформационного анализа полиэфира III и низкомолекулярного аналога его анизодиаметрического фрагмента IV можно сделать определенные выводы о конформации цепи полиэфира III.

Анизодиаметрический фрагмент полиэфира III не является абсолютно жестким, поскольку в нем реализуется *цис-транс*-изомерия двойных связей C=O. Статистический вес максимально полярной *цис*-конформации составляет 0.7–0.9 от статистического веса менее полярной *транс*-конформации.

Как и в случае полимера I, конформации участков цепи полиэфира III, включающих два мезогенных фрагмента с гибкой силоксановой развязкой, хорошо описываются на основе стандартных энергетических параметров для связей рассматриваемого типа. В разбавленном растворе на уровне изолированной молекулы полиэфира III не обнаруживается тенденций к какой-либо специфической корреляции в расположении жестких фрагментов в макроцепи. Однако не это является причиной отсутствия мезоморфной фазы у рассматриваемого полимера в конденсированном состоянии. Действительно, исследованный нами ранее полимер I при аналогичном отсутствии какого-либо упорядочения мезогенных фрагментов на молекулярном уровне тем не менее обнаруживает выраженные мезоморфные свойства в конденсированном состоянии. Напомним, что у полимеров с боковыми мезогенными группами элементы структурного порядка могут возникать уже на уровне отдельных молекул [11, 12].

Таким образом, способность к формированию ЖК-состояния у рассматриваемых сегментированных полиэфиров определяется исключительно

их способностью к межмолекулярной упаковке. Последняя зависит как от межмолекулярных взаимодействий, так и от стерических возможностей системы, причем взаимозависимость этих двух факторов до сих пор не совсем ясна. С геометрической точки зрения причины, по которым полиэфир III в отличие от полимера I не образует ЖК-фазу, состоят в следующем. Длина анизодиаметричного фрагмента у полиэфира III несколько меньше, чем у полимера I. Плоскость хлорбензольного кольца в полиэфире III перпендикулярна оси жесткого фрагмента, вследствие чего этот фрагмент имеет эллипсоподобную форму в отличие от плоского мезогенного фрагмента полимера I. Кроме того, силоксановая связь у полиэфира III короче, чем у полимера I. Все это затрудняет образование межмолекулярного ориентационного порядка у полиэфира III.

Рассматривая межмолекулярные взаимодействия, нельзя не напомнить, что дипольный момент жесткого фрагмента в полиэфире III существенно меньше, чем в полимере I (2.3 и 3.3 Д соответственно). Поскольку диполь-дипольные взаимодействия вносят значительный вклад в межмолекулярные взаимодействия в целом, их роль в образовании ЖК-состояния также является существенной. Все перечисленные факторы обусловливают худшие мезоморфные свойства полиэфира III по сравнению с полимером I, что и проявляется в отсутствие ЖК-фазы у этого полимера.

Авторы выражают глубокую признательность Л.Л. Бурштейн, Т.М. Бирштейн и С.С. Скородову за внимание, проявленное ими к этой работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Степанова Т.П., Меркурьев А.А., Зуев В.В., Бурштейн Л.Л., Бирштейн Т.М., Скородов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 31.
- Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Плате Н.А. М.: Химия, 1988.
- Бурштейн Л.Л., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 3.
- Скородов С.С., Асиновская Д.Н., Григорьев А.И., Волков А.Я., Лукасов С.В., Савенков А.Д., Жуков С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 237.
- Жуков С.С., Бурштейн Л.Л., Борисова Т.И., Малиновская В.П., Асиновская Д.Н., Скородов С.С. // Высокомолек. соед. (в печати).
- Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
- Smyth C.P. Dielectric Behavior and Structure. New York: McGraw Hill, 1955.
- Осипов С.А., Минкин В.И., Гаршевский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.
- Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
- Alishuller A.P., Rosenblum L. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 2. P. 272.
- Бирштейн Т.М., Меркурьев А.А., Горюнов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 802.
- Бирштейн Т.М., Меркурьев А.А., Горюнов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 124.

Dipole Moment and Internal Rotation in a Linear Polyester with Silarylene Bonds

T. P. Stepanova, A. A. Merkur'eva, and D. N. Asinovskaya

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

Abstract—Experimental studies and theoretical conformational analysis were performed for the dipole moment of a polyester on the basis of 1,3-bis(4-carboxyphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane and chlorohydroquinone, as well as for the dipole moment a low-molecular-mass analog of this polymer. Calculated and experimental values of the dipole moments are in a good agreement. It was shown that the Kirkwood correlation factor g is close to unity. The pattern of intramolecular rotation in the chains of segmented linear polyesters and the ability of these polymers to exist in mesomorphic state are discussed.