

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТЕРМОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРАХ С 3,3'-АЗОБИФЕНИЛ- СОДЕРЖАЩИМИ МЕЗОГЕННАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ¹

© 1997 г. Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, А. А. Теньковцев, А. Ю. Билибин

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

Поступила в редакцию 26.12.95 г.
Принята в печать 15.03.96 г.

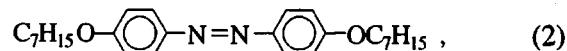
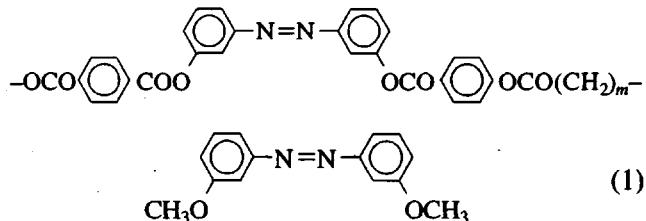
Методами УФ- и ИК-спектроскопии изучены конформационные переходы типа *транс*-*цис* и *цис*-*транс* в 3,3'-замещенных азобифенильных звеньях, включенных в мезогенные фрагменты термотропных полимеров, встроенным в основную цепь. Показано, что доля *цис*-изомера, образующегося в результате УФ-облучения таких полимеров ниже температуры стеклования, в фотостационарном состоянии значительно выше, чем у полимеров, содержащих *пара*-замещенные азобифенильные звенья в основной цепи. В ЖК-состоянии энергия активации термоизомеризации азобифенильного фрагмента изменяется по сравнению с изотропным расплавом таким образом, что равновесие сдвигается в сторону увеличения содержания наиболее асимметричного *транс*-изомера. Обсуждены особенности образования ЖК-состояния в полимерах с 3,3'-замещенными азобифенильными звеньями в основной цепи.

Ранее [1] при исследовании термотропных полимеров с конформационно-лабильными мезогенными группами в основной цепи, содержащими звенья 3,3'-бифенила или 1,4-*транс*-циклогександикарбоновой кислоты, было показано, что ЖК-состояние стабилизирует наиболее асимметричную форму этого фрагмента. Полимеры, содержащие азобифенильный радикал в мезогенном фрагменте, представляют еще один пример конформационной лабильности, поскольку под действием УФ-облучения в принципе возможна *транс*-*цис*-изомеризация в звене азобифенила. В результате этого изменяется конформация мезогена в целом. Поэтому можно предположить, что характеристики фотоиндуцированного перехода *транс*-*цис* в азобензоле, являющегося причиной таких изменений, зависят от фазового состояния полимера. Кроме того, исследование характеристик и особенностей фотоиндуцированного перехода в азобензолодержащих термотропных полимерах с мезогенными группами в основной цепи представляет самостоятельный интерес, поскольку в принципе такие полимеры могут найти применение в устройствах записи и хранения информации. В настоящее время для этих целей в основном используют полимеры с мезогенными группами в боковой цепи [2–5].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-8231) и Международного научного фонда (грант R69 300).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены линейные термотропные полизифиры с *мета*-замещенными азобензольными звеньями в мезогенном фрагменте и метиленовыми связями различной длины $m = 4$ и 8 , а также модельные соединения с *мета*- (соединение 1) и *пара*-замещением (соединение 2) азобензола:



где $m = 4$ (полимер 1) и $m = 8$ полимер (2).

Выбор для исследования полимеров с *мета*-замещенными азобензольными звеньями связан, во-первых, с тем, что они представляют новый класс фоточувствительных термотропных полимеров (исследованные ранее полимеры содержали *пара*-замещенные звенья азобензола), а, во-вторых, с тем, что температуры фазовых переходов в них ниже, чем в соответствующих *пара*-замещенных аналогах. Это важно, поскольку реакция термоизомеризации (*цис*-*транс*-переход) азобензольного фрагмента существенно зависит от температуры.

Синтез исследованных полимеров описан в работе [6]. Фазовые переходы регистрировали методами РСА, ДСК, поляризационной микроскопии и ИК-спектроскопии с использованием поляризованного излучения для ориентированных образцов. Образцы для исследования готовили в виде растворов полимера в хлороформе и пленок, полученных из этого растворителя. Ориентацию образцов осуществляли растяжением пленок на подложке из ПЭ. Основные характеристики образцов приведены в табл. 1.

Присутствие 3,3'-замещенного азобензола в центре мезогенного фрагмента предполагает возможность конформационных изменений в мезогене вследствие *транс*-*цик*-изомеризации азобензола под действием УФ-света. В качестве источника УФ-света использовали лабораторный трансиллюминатор LKD 2011 Macro Vue, максимум излучения на длине волны 302 нм. Содержание *цик*-изомера в облученных образцах определяли на приборе "Specord" (Carl Zeiss, Jena) по убыванию пиковой интенсивности полосы $\pi-\pi^*$ -перехода, соответствующей поглощению *транс*-изомера азобензольного фрагмента (329 нм), по сравнению с интенсивностью данной полосы в спектре необлученного образца при той же температуре. (Поглощение *цик*-изомера на этой длине волны, как показали измерения разностных спектров, составляет не более 2–3%).

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре "Bruker IFS-88".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости доли *цик*-изомера от времени облучения полимера А-8 в растворе в хлороформе и в пленке. Температура облучения 25°C. Ниже приведены значения доли *цик*-изомера x в фотостационарном состоянии для полимеров А-4, А-8 и модельного *мета*-замещенного азобензола.

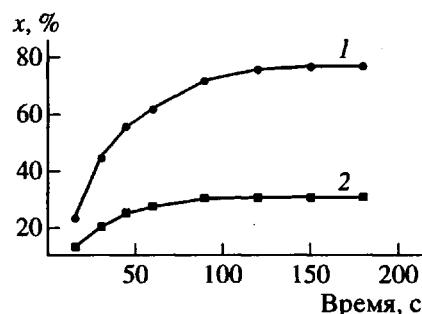


Рис. 1. Зависимости доли *цик*-изомера x от времени облучения полимера А-8 при 25°C. 1 – раствор в хлороформе; 2 – блок.

Соединение	А-4 (блок)	А-4 (раствор)	А-8 (блок)	Модель 2 (раствор)
x , %	35	82	30	78

Видно, что в фотостационарном состоянии в растворе как для полимеров, так и для модельного соединения содержание *цик*-изомера практически одинаково. В пленках исследованных полимеров в фотостационарном состоянии при комнатной температуре (ниже T_c) присутствует 30% *цик*-изомера. Такое содержание *цик*-изомера существенно выше аналогичных значений (12%), полученных при облучении полимеров с *пара*-замещенными азобензольными звеньями в основной цепи, облученных ниже T_c [7, 8]. В работе [9] было показано, что определяющими факторами для изомеризации азобензола под действием УФ-света, происходящей по инверсионному механизму, являются величина свободного объема и его флуктуации; минимально необходимый объем для изомеризации составляет 0.12 нм³. То обстоятельство, что в исследованных полимерах, облученных ниже T_c , присутствует 30% *цик*-изомера, может свидетельствовать о достаточности свободного объема в рассматриваемых условиях. Это, вероятно, обусловлено химическим строением азобифенильно-

Таблица 1. Основные характеристики исследованных образцов

Образец	T_c , С	Фазовое состояние при комнатной температуре	Температуры переходов, °С		Метод определения
			$T_{пл}$	$T_{из}$	
A-4	86	Мезоморфное со следами кристалличности	165	205	ДСК, рентген, поляризационный микроскоп
			140	205	
A-8	64	Мезоморфное со следами кристалличности	105	160	ДСК, рентген, поляризационный микроскоп, ИК-спектроскопия
			110	155	
Соединение 1	–	Кристалл	100	–	Поляризационный микроскоп
			36	–	
Соединение 2	–	Кристалл	105	119	Поляризационный микроскоп

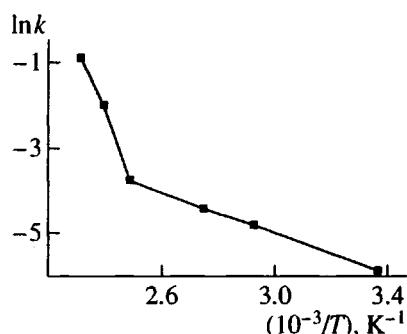


Рис. 2. Температурные зависимости константы скорости реакции термоизомеризации полимера А-8.

го фрагмента – его *мета*-замещением, приводящим к более “рыхлой” укладке макромолекул в блочном состоянии, что также препятствует и кристаллизации образцов.

Действительно, согласно рентгеноструктурным данным, исследованные полимеры не кристаллизуются и, по данным поляризационной микроскопии при комнатной температуре обладают мезоморфной структурой. Следует отметить также, что модельное соединение с *мета*-замещением, в отличие от модельного *пара*-замещенного, не образует ЖК-порядка (табл. 1) и при плавлении переходит в изотропный расплав. У нас нет данных о том, находится ли весь мезогенный фрагмент исследуемых в настоящей работе полимеров в ЖК-состоянии. Однако можно предполагать, что 3,3'-замещение азобензольного фрагмента остатком оксибензойной кислоты не приведет к возникновению мезогенных свойств, поскольку асимметрия такого фрагмента невелика из-за большой ширины. Поэтому наблюдаемые ЖК-свойства полимеров с *мета*-замещенным азобензолом, вероятно, обусловлены “полимерным эффектом” (образование ЖК-порядка немезогенными мономерами при связывании их в цепочку), подобно тому, как это наблюдалось в фумароил-ди-*пара*-оксибензоатах [10]. Подтверждением служит то обстоятельство, что полимер такого же строения, но с тремя метиленовыми группами в связке не образует ЖК-состояния и при плавлении сразу переходит в изотропный расплав.

Ниже приведены значения доли *цикло*-изомера в фотостационарном состоянии, полученные для пленок полимера А-8 при различных температурах облучения:

T, °C	25	68	90	128	143	157
x, %	30	37	43	42	40	26

Максимально достижимые значения, получаемые при облучении полимера выше T_c , в интервале 68–157°C (42%), на 40% превосходят аналогич-

ные значения при комнатной температуре, хотя кинетика накопления *цикло*-изомера разная. Наблюданное падение содержания *цикло*-изомера в фотостационарном состоянии при температуре облучения 157°C, вероятно, можно объяснить вкладом реакции термоизомеризации, скорость которой растет с повышением температуры. Аналогичный эффект наблюдали в работе [11].

На рис. 2 приведены зависимости константы скорости реакции термоизомеризации в блочном состоянии для пленок А-8 в аррениусовых координатах. Значения k определяли из наклона зависимостей убывания доли *цикло*-изомера от времени после выключения источника облучения, рассчитанной по увеличению поглощения на длине волны, соответствующей поглощению *транс*-изомера (аналогичная методика расчета использована в работе [12]). Зависимость, представленная на рис. 2, немонотонна и состоит из двух участков с точкой перегиба при 130°C. Оценки показывают, что энергия активации перехода *цикло*-*транс* в интервале температур от комнатной до 130°C меньше, чем в области более высоких температур. По данным ДСК, можно описать фазовое состояние исследованного образца в интервале 25–110°C как мезоморфное, плавление которого в двухфазную область начинается со 110°C и заканчивается при 155–160°C, когда система становится полностью изотропной. Однако по данным поляризационной микроскопии, заметные следы изотропной фазы появляются лишь при 130°C. Учитывая это, меньшие значения энергии активации реакции термоизомеризации перехода *цикло*-*транс* на участке до 130°C можно объяснить влиянием на данный переход мезоморфного состояния. Поскольку *цикло*-изомер азобензола имеет неплоскую форму, меньшую асимметрию и неудобен для образования мезофазы по сравнению с *транс*-изомером, очевидно, что ЖК-состояние способствует сдвигу равновесия в сторону *транс*-изомера, понижая энергетический барьер. Подобное влияние на энергию активации термоизомеризации азобензольного фрагмента межмолекулярных взаимодействий между звеньями и понижение вследствие этих взаимодействий энергии активации было обнаружено в недавней работе при исследовании сополимеров метилметакрилата с акрилонитрилом, содержащих азобензольные звенья в боковой цепи [12].

Ранее на примере термотропных полизифиров, содержащих 1,4-циклогександикарбоновую кислоту, способную при высоких температурах (300°C) переходить в *цикло*-форму, было показано, что ЖК-состояние стабилизирует *транс*-форму, сдвигая ее конформационный переход в область более высоких температур (этот переход происходил только в изотропном расплаве при 320°C [1]). По аналогии с описанной системой можно было ожидать и изменения параметров фотоиндуцированного *транс*-

цис-перехода звеньев азобензола в исследуемом полимере. Однако изучение прямой реакции в ЖК-состоянии затруднено тем, что при облучении имеет место как переход *транс-цис*, так и фотонизирующий обратный переход [8].

Облучение образцов с ~40%-ным содержанием *цис*-изомера в температурном интервале ЖК-состояния не приводит к изотропизации расплава. В то же время в случае низкомолекулярных соединений [13] и полимеров [14] при введении в их ЖК-расплавы всего 5% компоненты, содержащей звенья 1,4-азобензола, изомеризация этих звеньев под действием УФ-облучения приводила к изотропизации ЖК-расплава. Сохранение ЖК-порядка при облучении исследуемых полимерных систем предположительно связано с тем, что такие образцы можно рассматривать как статистические copолимеры, содержащие мезогенные фрагменты различной асимметрии. Возможность образования ЖК-порядка в подобных гетерогенных системах с различной асимметрией фрагментов рассмотрена в работах [15]. Изменения асимметрии всего мезогенного фрагмента за счет *транс-цис*-перехода в звене азобензола составляют не более 20%. Этим, вероятно, можно объяснить отсутствие заметного влияния образующейся *цис*-формы на температуру перехода системы в изотропное состояние.

Исследование необлученных ориентированных образцов

Ориентационные характеристики исследованных полимеров определяли методом ИК-спектроскопии с использованием поляризованного излучения по полосам, соответствующим колебаниям различных фрагментов молекулы.

На рис. 3 приведены температурные зависимости параметра порядка мезогенных S_m и гибких S_r фрагментов, рассчитанные по формуле

$$S_{(m, r)} = (R - 1)/(R + 2)(1 - 1.5 \sin^2 \theta),$$

где R – значения дихроизма рассматриваемой полосы, θ – угол между моментом перехода рассматриваемого колебания и длинной осью молекулы. Для расчета значений S_m использовали самую дихроичную полосу в спектре – 1013 см⁻¹, обусловленную колебаниями *пара*-замещенных бензольных колец [16], а также валентными колебаниями связей C–O и деформационными колебаниями угла C–O–C [17]. Согласно работе [16], момент перехода для этой полосы практически параллелен *пара*-оси бензольного кольца. Из модели звена A-8 с *транс*-конформацией азобензольного фрагмента следует, что эта ось составляет 6.5° с осью мономера, т.е. практически совпадает с осью молекулы. Значения угла в случае реальной цепи могут быть определены при дости-

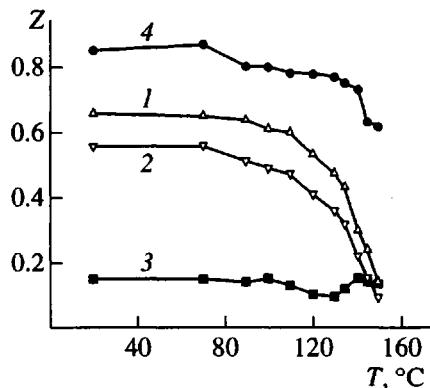


Рис. 3. Температурные зависимости параметров $Z = S_m$ (1), S_r (2) и $S_{\text{opt}} 1740 / S_m$ (3), S_r / S_m (4) в спектрах ориентированных образцов полимера A-8.

жении максимальной ориентации образцов, когда $S_m = 1$. При расчетах полагали $\theta = 0^\circ$, определяя тем самым минимальное значение S_m . Для расчета параметра S_r использовали полосу 2920 см⁻¹ валентных колебаний CH₂-групп, для которой $\theta = 75^\circ$ [18].

На этом же рисунке представлены температурные зависимости отношений $S_{\text{opt}} 1740 / S_m$, где $S_{\text{opt}} = (R - 1)/(R + 2)$ и S_r / S_m . Использование подобных отношений позволяет судить об относительной конформации фрагментов молекулы независимо от совершенства параметров макроориентации, одинаковых для всех фрагментов [19].

Полоса 1740 см⁻¹ отнесена нами к валентным колебаниям эфирных групп C=O оксибензойного фрагмента (внешние бензольные кольца в мезогенном фрагменте), поэтому первое отношение характеризует ориентацию этих групп относительно оси молекулы. Второе отношение – S_r / S_m характеризует взаимное расположение осей мезогенного и гибкого фрагментов, зависящее от их конформационного набора. Из рис. 3 следует, что изменения S_m , S_r , а также указанных отношений начинаются со 110°C, температуры, по данным ДСК соответствующей началу плавления A-8. Наблюдаемые значения параметров S_m , S_r и отношения S_r / S_m свидетельствуют о том, что в области существования ЖК-порядка, как и в случае исследованных ранее RF-полимеров [18], гибкие развязки играют активную роль, обеспечивая параллельную укладку мезогенных фрагментов вдоль цепи. Этим, вероятно, обусловлены и значения S_m , наблюдаемые при 110°C, температуре, соответствующей переходу в двухфазную область.

Начиная с этой температуры, абсолютные значения S_m и S_r падают, в то время как отношение S_r / S_m практически остается постоянным до 130°C. Последнее означает, что в указанном интервале температур молекулы разориентируются

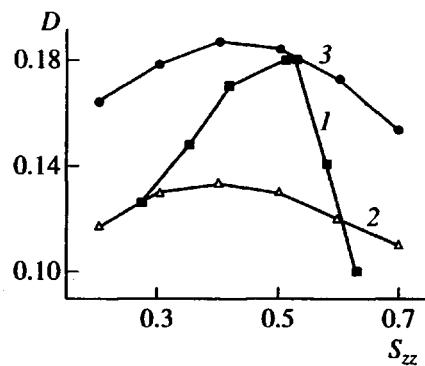


Рис. 4. Зависимости биаксиальности D от параметра порядка S_{zz} : 1 – экспериментальная для полимера А-8, 2, 3 – теоретические [21]: $\lambda = 0.1$ (2) и 0.2 (3).

как целое без изменения взаимного расположения мезогенных и гибких фрагментов. При 110°C изменяется отношение $S_{\text{орг}1740}/S_m$, что свидетельствует о переориентации эфирных групп оксибензойных (внешних) колец относительно оси молекулы.

Отмеченные эффекты ориентации эфирных групп могут быть вызваны их вращением относительно связей C–C(O) оксибензойных колец или 3,3'-C–O–связей азобифенильных звеньев. При вращении возле первой из указанных связей практически не меняется пространственное расположение оси мезогена и, следовательно, молекулярной оси, в то время как вращение возле 3,3'-C–O–связей приводит к переориентации.

Изменение пространственного расположения оси мезогенных фрагментов должно сказываться и на параметре S_r/S_m . Но поскольку вариации этого отношения при рассматриваемой температуре незначительны, можно полагать, что вращение эфирных групп происходит преимущественно возле связей C–C(O) без изменения ориентации оси мезогена относительно молекулярной оси. Поворот эфирных групп относительно связей C–C(O) означает независимость их движения относительно плоскости соседнего бензольного кольца, как это предполагается, например, в работе [17]; однако в работе [20] выдвинуто предположение о связности движений таких фрагментов.

При 130°C значения S_m для разных образцов независимо от начальной величины этого параметра становятся практически одинаковыми. Кроме того, охлаждение образцов от 130°C приводит к восстановлению первоначальных значений S_m . Это означает, что падение S_m в рассматриваемом температурном интервале не связано с макроразупорядочением образца, а значения данного параметра при 130°C можно рассматривать как равновесные. Абсолютные значения S_m в этой области сравнительно невелики и составляют 0.45–0.53

(последняя величина получена с учетом угла между осями мезогенной группы и молекулы). Следует отметить также довольно быстрое уменьшение S_m при дальнейшем повышении температуры, что может быть связано с увеличением доли изотропной фазы в исследуемой системе.

Обычно для ЖК-полимеров RF-типа относительно широкий температурный интервал двухфазной области объясняется полидисперсностью образца и зависимостью температуры изотропизации от ММ. В тех RF-полимерах, мезогенные свойства которых обусловлены “полимерным эффектом” (и к которым относятся полимеры, исследуемые в настоящей работе), интервал существования двухфазной области еще шире. В исследованных нами полимерах он составляет 45–50°C. Учитывая полученные значения S_m и S_r/S_m , можно предположить, что кроме полидисперсности наблюдаемое расширение двухфазной области связано с тем, что при приближении к температуре изотропизации уменьшается длина последовательностей связанных мономерных единиц, температуры изотропизации которых отличаются между собой, поэтому возникает распределение таких последовательностей. Выше 130°C продолжается падение абсолютных значений параметров S_m и S_r и начинает падать отношение S_r/S_m . Причиной падения значений отношения является разупорядоченность связей в макромолекулах, входящих в ЖК-области.

Дополнительной причиной довольно быстрого уменьшения S_m в рассматриваемом температурном интервале ($T_{\text{прив}} = 0.83^\circ\text{C}$) может быть наличие биаксиальности, характеризующей отклонение молекулярной симметрии от цилиндрической вследствие присутствия в цепи дощечкоподобных звеньев азобензола [21]. Из теоретической зависимости параметра порядка длинных осей макромолекулы S_z от приведенной температуры следует его более резкое падение при приближении к температуре перехода и уменьшение самих значений S_z .

На рис. 4 приведена зависимость биаксиальности D от параметра порядка S_m для А-8 и теоретические зависимости D из работы [21] для двух значений параметра λ , учитывающего в теории степень отклонения симметрии молекулы от цилиндрической. Экспериментальные значения биаксиальности рассчитывали по уравнению (2) из работы [22] по дихроизму полосы 780 cm^{-1} , с перпендикулярной поляризацией, относящейся к CH-внеплоскостным колебаниям бензольных колец азобензола, и дихроизму полосы 1013 cm^{-1} (с параллельной поляризацией). Полученная экспериментальная зависимость лежит между теоретическими со значениями $\lambda = 0.1$ и 0.2 и качественно подобна аналогичным зависимостям для ряда низкомолекулярных жидкких кристаллов [22]. Полученные нами более высокие значения D по сравнению с величи-

Таблица 2. Молекулярные параметры и конформационная энергия в модели звена полимера А-8 для конформаций, соответствующих минимуму конформационной энергии (I), вращению эфирных групп относительно связей С–С(О) (II) и 3,3'-С–О (III)

Конформация	Длина мономерного звена, Å	Длина мезогена, Å	Угол между мезогеном и развязкой, град	Изменение угла между связями С=О и осью мономера, град	Энергия конформации, кДж/моль
I	32.2	19.7	160.6	-	435.5
II	32.4	19.6	167.7	9	438
III	31.4	19.4	150.5	24	440.6

нами D для низкомолекулярных жидкких кристаллов и значениями этого параметра для полимера близкого химического строения, но с 3,3'-бифенильным звеном в центре мезогена [1], могут быть связаны с большей протяженностью плоских азобензольных фрагментов по сравнению с бифенильными и более сильными дисперсионными взаимодействиями между ними.

Вернемся к конформационным изменениям в мезогенном фрагменте. С помощью компьютерной программы PCMODEL была построена модель звена исследованного полимера с восемью группами CH_2 в развязке, определена конформация, соответствующая минимуму энергии для случая изолированной цепи, и проанализирована возможность конформационных изменений в мезогенном фрагменте, связанная с изменением ориентации эфирных групп оксибензойных колец при их вращении возле С–С(О) этого фрагмента или 3,3'-С–О-связей азобензола (в обоих случаях при расчетах сохранялась *транс*-конфигурация развязки). Результаты приведены в табл. 2. Оказалось, что вращение относительно отмеченных связей не полностью свободно, и в обоих случаях повороты более, чем на 20° относительно положения, соответствующего минимуму энергии, приводят к резкому возрастанию последней.

Из модели следует, что изменение энергии и таких параметров как длина мезогенного фрагмента и угол между его осью и развязки при вращении вокруг связи С–С(О) меньше (табл. 2), чем при вращении возле 3,3'-С–О-связей. Учитывая это, а также малые изменения отношения S_r/S_m при температуре, соответствующей изменению S_{opt}/S_m , можно сделать вывод, что наиболее вероятной осью вращения является связь С–С(О) оксибензойного фрагмента. Сравнение длины проекции мономерного звена полимера А-8 в конформации с минимальной энергией (32.2 \AA) со значением этого параметра, полученным рентгенографическим методом [23] для более высокомолекулярных образцов данного полимера, частично закристаллизованных при отжиге выше T_c (28.3 \AA), дает основание предполагать, что конформация рассматриваемого полимера в блочном состоянии отлична от таковой для изолированной цепи.

Как видно из табл. 2, конформационные изменения в мезогенном фрагменте очень мало влияют на длину проекции мономерного звена А-8. Более заметное уменьшение этого параметра может быть достигнуто конформационными изменениями в развязке из-за появления в ней *гоши*-изомеров. К сожалению, проследить за изменениями конформационного набора развязки экспериментально оказалось невозможно из-за перекрывания области поглощения деформационных колебаний групп CH_2 , в которой эти изменения могут проявляться, поглощением концевых азобензольных звеньев, присутствующих в исследованных образцах.

Исследование облученных ориентированных образцов

В соответствии с литературными данными [8] на примере полимеров А-8 и А-4 получили, что накопление *цикло*-изомера ускоряется, и его содержание в фотостационарном состоянии увеличивается на 20% по сравнению с неориентированным образцом и при комнатной температуре составляет 35–36%. Однако в ИК-спектрах ориентированных облученных образцов ($S_m = 0.65$), в которых на момент записи спектра присутствовало не менее 28% *цикло*-изомера, не наблюдали практически никаких изменений ориентационных параметров полос, соответствующих как колебаниям групп азобензольного фрагмента, так и полосы 1013 cm^{-1} , по которой рассчитывали S_m . Это было установлено по данным УФ-спектров ориентированных с той же степенью, но более тонких образцов, подвергнутых одновременному облучению с образцами для ИК-спектроскопии.

К поглощению азобензольного фрагмента относятся уже упоминавшаяся полоса 780 cm^{-1} и полоса 1600 cm^{-1} , обусловленная суммарным поглощением азобензольных и оксибензойных колец. Этот, на первый взгляд, необычный экспериментальный результат, однако, соответствует структурным изменениям при облучении в азобифенильных фрагментах и проявлением этих изменений в ИК-спектре. Как уже отмечалось, полоса 780 cm^{-1} соответствует колебаниям, момент пере-

хода которых перпендикулярен плоскости, и поэтому на ней появление *цис*-изомера может не проявляться. С помощью методики [24] рассчитали ожидаемые изменения значений дихроизма на полосе 1600 см⁻¹ из-за появления в цепи *цис*-изомера азобифенильного фрагмента (при симметричном замещении этого фрагмента поглощению *транс*- и *цис*-изомеров в ИК-спектре соответствует одна и та же полоса). Оказалось, что присутствие даже 40% *цис*-изомера должно привести к изменению дихроизма рассматриваемой полосы всего на 7%, что не превышает ошибки измерений этого параметра.

Появление в цепи ориентированных образцов исследуемых полимеров *цис*-изомера не приводит к заметным изменениям (не более 10%) и параметра порядка мезогенных фрагментов, которые, как отмечено выше, рассчитывались по полосе 1013 см⁻¹, непосредственно не относящейся к поглощению азобифенильного фрагмента. На модели получили, что при 100%-ном содержании *цис*-изомера наклон оси мезогенного фрагмента по отношению к молекулярной оси (оси мономерного звена для модельного соединения) меняется по сравнению с модельным *транс*-изомером менее, чем на 5° (от 6.5° для *транс*-изомера до 11°). Поэтому при степени ориентации образцов, наблюдавшейся в эксперименте при комнатной температуре (0.65–0.7), изменения дихроизма на полосе 1013 см⁻¹ должны составить всего 16%. Наиболее эффективно изомеризация азобифенильного фрагмента под действием облучения проявляется в ИК-спектрах ориентированных образцов в изменении дихроизма полосы валентных колебаний групп C≡N, непосредственно присоединенных к этому фрагменту, момент перехода которых параллелен оси кольца [25]. Изменения дихроизма полосы π–π*-перехода в УФ-спектрах ориентированных образцов полимера с мезогенными группами в боковой цепи и переориентацию молекуларной оси наблюдали при облучении их поляризованным излучением лазера [3].

Таким образом, введение 3,3'-замещенного азобифенильного звена в центр мезогенного фрагмента, находящегося в основной цепи полимера, приводит к тому, что образование ЖК-порядка в таких системах связывается с полимерным эффектом, что определяет особенности их поведения вблизи температуры перехода в двухфазную область. Как и в других случаях полимеров с конформационно-лабильными мезогенами в основной цепи, ЖК-состояние способствует стабилизации наиболее асимметричной формы мезогенного фрагмента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волчек Б.З., Пуркина А.В., Шилов С.В., Билибин А.Ю., Теньковцев А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2081.
2. Eich M., Wendorf J.H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1987. V. 8. № 9. P. 467.
3. Anderle K., Birenheide R., Eich M., Wendorf J.H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989. V. 10. № 9. P. 477.
4. Шибаев В.П., Яковлев И.В., Костромин С.Г., Иванов С.А., Зверкова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1552.
5. Natansohn A., Rochon P., Gosselin J., Xie S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 8. P. 2268.
6. Tenkovtsev A., Piraner O., Bilibin A. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 6. S. 1275.
7. Paik C.S., Morawetz H.H. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 1. P. 171.
8. Lamarre L., Sung C.S.P. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 11. P. 1729.
9. Naito T., Horie K., Mita I. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2907.
10. Пацковский Е.Э. Дис. ... канд. физ.-мат. наук Л.: ИВС АН СССР, 1986.
11. Naito T., Horie K., Mita I. // Polym. J. 1991. V. 23. № 6. P. 809.
12. Naito T., Horie K., Mita I. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 8. P. 2867.
13. Tazuke S., Kurichara S., Ikeda T. // Chem. Lett. 1987. V. 5. P. 911.
14. Ikeda T., Horiuchi S., Karanjit D.B., Kurichara S., Tazuke S. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 1. P. 42.
15. Birstein T.M., Merkurieva A.A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991. V. 200. № 1. P. 1.
16. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Berlin: Akademie Verlag, 1972.
17. Abdullin S.N., Furer V.L., Bilibin A.Yu., Piraner O.N. // J. Appl. Spectroscopy USSR. 1989. V. 50. P. 646.
18. Волчек Б.З., Холмурадов Н.С., Пуркина А.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 924.
19. Шилов С.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС РАН, 1992.
20. Окунева С.Н., Волков А.Я., Теньковцев А.А., Борисова Т.Н., Григорьев А.И., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 9.
21. Luckhurst G.R., Zannoni C., Nordio P.L., Segre U. // Mol. Phys. 1975. V. 30. № 5. P. 1345.
22. Kiefer R., Baur G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 174. P. 101.
23. Окунева С.Н., Волков А.Я., Григорьев А.И., Пуркина А.В., Теньковцев А.А., Борисова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1287.

24. Волчек Б.З., Холмурадов Н.С., Пуркина А.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1097.
25. Wiesner U., Reynolds N., Boeffel C., Spiess H.W. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. № 8. P. 457.

Structural and Conformational Transitions in Thermotropic Polymers with 3,3'-Azobiphenyl-Containing Mesogenic Groups in The Main Chain

B. Z. Volchek, A. V. Purkina, A. A. Ten'kovtsev, and A. Yu. Bilibin

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

Abstract—Conformational transitions of *trans-cis* and *cis-trans* type in 3,3'-substituted azobiphenyl units of mesogenic fragments incorporated into the main chain of thermotropic polymers were studied using UV and IR spectroscopy. It was demonstrated that the fraction of *cis* isomer, which is formed when these polymers are UV-irradiated at a temperature below the glass transition, is much higher (in the photostationary state) than in the polymers containing *para*-substituted azobiphenyl units in the main chain. As compared to the isotropic melt, the activation energy for thermal isomerization of azobiphenyl fragment in the LC state varies in such a way that the equilibrium shifts towards higher content of the *trans* isomer, which is the most asymmetric. Specific features controlling the formation of LC state in polymers with 3,3'-substituted azobiphenyl units in the main chain are discussed.