

УДК 541.64:543.422.6

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ У ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С БИФЕНИЛЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В АНИЗОТРОПНОЙ ФАЗЕ¹

© 1998 г. А. В. Теньковцев, А. Ю. Билибин

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

Поступила в редакцию 04.12.97 г.
Принята в печать 15.01.98 г.

Исследовано влияние жидкокристаллического упорядочения на спектральные свойства полизифиров, содержащих бифениленовые группы в основной цепи. Показано, что в анизотропном состоянии у полимеров на основе 3,3'- и 4,4'-бифенилдиолов наблюдаются изменения в УФ-спектрах отражения, связанные с изменениями конформации мезогенной группы.

Как известно, большинство ЖК-соединений содержит в качестве мезогенного звена ансамбль ароматических фрагментов, склонных к межмолекулярному π-электронному взаимодействию. Например [1], 4-алкил- и 4-аллокси-4'-цианбифенилы, как в ЖК-состоянии, так и в изотропных расплавах, существуют в виде димеров с антипараллельной укладкой молекул. В ЖК-состоянии перенос энергии в направлении, зависящем от ориентации, очевидно, может превалировать над переносом энергии в других направлениях. Ясно, что подобный эффект упорядочения должен вызывать изменения в спектрах поглощения и флуоресценции. Как было показано [2], спектры флуоресценции 4-октилокси-4'-цианбифенила сильно различаются в зависимости от фазового состояния вещества. При этом в кристаллическом состоянии максимум флуоресценции наблюдается при меньших (на ~40 нм) длинах волн и может быть приписан собственно молекуле 4-октилокси-4'-цианбифенила. В смектической и нематической фазах наблюдается смещение максимума флуоресценции, что, вероятно, связано с образованием эксимеров [2]. Аналогичные наблюдения были сделаны и в случае 4-алкил-4'-бифенилов [3, 4].

Важно отметить, что описанные выше различия в спектрах флуоресценции соединений, находящихся в различных фазовых состояниях, были обнаружены и исследованы лишь на примерах производных бифенила. При этом учитывали степень упорядоченности расплава, но не рассматривали возможность изменения конформации и, следовательно, электронных характеристик собственно остатка бифенила, существующего в

криスタллической фазе в виде плоских молекул, а в изотропном растворе или расплаве – в равновесной конформации с диэдральным углом около 40°. Важность указанного обстоятельства вместе с тем подтверждается отсутствием каких-либо изменений в спектре флуоресценции, например [4], 4-амилфенилового эфира 4-амилциклогексилкарбоновой кислоты при изменении его фазового состояния.

К сожалению, в области химии и физики макромолекул вопрос об изменении спектральных свойств, связанных с изменением электронной структуры отдельных фрагментов, при переходе полимеров в ЖК-состояние не исследован. Однако известно [5], что наличие внешнего воздействия на жесткоцепные полимеры может вызывать изменения в их спектрах поглощения, как это происходит в случае поли-3-алкилтиофенах. Резкие изменения окраски, например, в поли-3-октилтиофене являются следствием изменения диэдрального угла между тиофеновыми фрагментами при сольватации полимерной цепи или увеличения ее подвижности с ростом температуры, т.е. вызываются теми же причинами, что и изменения спектральных свойств жидкокристаллических производных бифенила. Это сопоставление дает основание полагать, что в ЖК-полимерах подобные эффекты также могут иметь место.

Исследование этого вопроса было проведено с использованием метода регистрации УФ-спектров отражения, который, как известно [6], позволяет получать информацию об изменениях в π-электронной системе в области интенсивного рассеяния, т.е. в том случае, когда применение метода регистрации спектров пропускания затруднено или невозможно.

В качестве модельных соединений были выбраны 2,2'-, 3,3'- и 4,4'-диацетоксибифенилы. В первом

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32752).

случае вследствие стерических затруднений образование достаточно сопряженной системы невозможно. В последнем случае наблюдается обратная ситуация. Как известно [7], в изотропной фазе 4,4'- и 3,3'-диацетоксибифенилы существуют преимущественно в виде конформеров с диэдриальным углом около 30° – 40° , в то время как в твердой, кристаллической фазе диэдриальный угол между бензольными кольцами становится близким к нулю.

Для 2,2'-изомера равновесной, вне зависимости от фазового состояния, является конформация с диэдриальным углом 60° – 70° . Как видно из рис. 1, в спектрах отражения всех трех изомерных диацетоксибифенилов наблюдается широкая полоса поглощения в области 240–300 нм, однако край полосы в случае 4,4'-диацетоксибифенила более чем на 140 нм смещен в более длинноволновую область по сравнению со спектром 2,2'-изомера. Спектр 3,3'-диацетоксибифенила мало отличается от спектра 4,4'-производного, что указывает на схожесть конформационного состояния обоих соединений в кристаллическом состоянии.

Наиболее интересной особенностью спектра 4,4'-диацетоксибифенила является наличие небольшого максимума в области 350 нм.

Впервые появление длинноволновых максимумов в спектрах отражения бифенила наблюдали Kortum и Haug [8]. Ими же было показано, что при понижении температуры интенсивность и разрешение этих полос существенно увеличивается. Такое поведение было объяснено уменьшением частоты крутильных колебаний около связи C1–C1' в бифениле и формированием более плоской структуры последнего, что обосновывали наличием максимума при 385 нм в спектре флуорена, обладающего заведомо плоской структурой. Однако расчет УФ-спектра 4,4'-диацетоксибифенила методом CNDO/S не дает оснований полагать, что эти длинноволновые максимумы связаны с π - π^* -переходами в плоской молекуле бифенила, поскольку даже при диэдриальном угле 0° самая длинноволновая полоса поглощения имеет максимум при 285 нм. Именно такой вид имеет спектр пропускания 4,4'-диацетоксибифенила в твердой фазе. Появление максимумов в области выше 300 нм для производных бифенила, с другой стороны, можно объяснить наличием π -комплексов, поглащающих как единое целое. Расчет спектра поглощения димерного компланарного комплекса 4,4'-диацетоксибифенила при диэдриальном угле 0° и расстоянии между плоскостями молекул 3.0–3.3 Å показывает наличие малоинтенсивной полосы в области 335–360 нм, что и наблюдается в действительности. При этом становится очевидным отсутствие аналогичных полос в спектрах 2,2'-диацетоксибифенила, поскольку образование подобных сандвичеобразных струк-

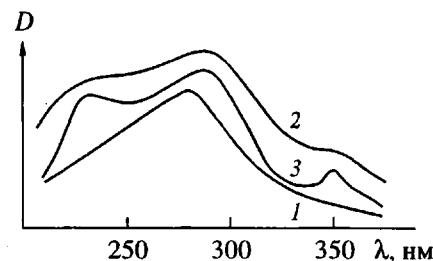


Рис. 1. Спектры отражения 2,2'-диацетоксибифенила (1), 3,3'-диацетоксибифенила (2) и 4,4'-диацетоксибифенила (3).

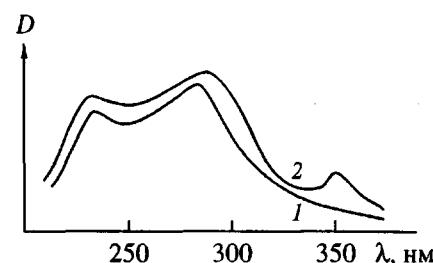


Рис. 2. Спектры отражения сополи-4,4'-бифенилен-декаметиленсуберината (0.5 : 0.5 : 1.0) в изотропном (1) и ЖК-состоянии (2).

тур в данном случае представляется маловероятным по стереохимическим причинам. Наличие лишь плеча поглощения в случае 3,3'-изомера можно объяснить меньшей симметрией данной молекулы по сравнению с 4,4'-диацетоксибифенилом, что затрудняет упаковку молекул.

Спектры отражения полимеров, содержащих в качестве структурного элемента остатки 3,3'- и 4,4'-диоксибифенила–поли-3,3'-бифенилен-субероил-ди-4'-оксибензоата и сополи-4,4'-бифенилен-декаметиленсубероата (0.5 : 0.5 : 1.0) аналогичны спектрам модельных соединений, однако существенно зависят от фазового состояния объекта (рис. 2).

В изотропной фазе полиэфиры с остатками 4,4'-диоксибифенила не поглощают в области более 300 нм. Кроме того, в ЖК-состоянии появляется максимум, практически совпадающий по положению с максимумом поглощения модельного соединения в данной области.

Аналогичная картина наблюдается и при изменении фазового состояния поли-3,3'-бифенилен-субероил-ди-4'-оксибензоата: при переходе из изотропной фазы в жидкокристаллическую в области 350 нм появляется плечо, причем его интенсивность существенно зависит от времени отжига полимера в анизотропной фазе (рис. 3).

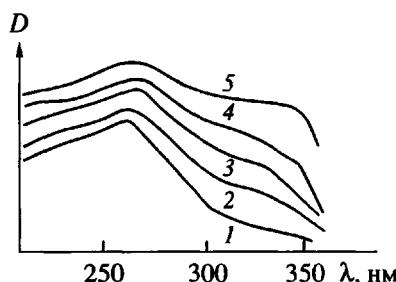


Рис. 3. Спектры отражения поли-3,3'-бифенилен-субероил-ди-4"-оксибензоата. 1 – изотропная фаза; 2–5 – жидкокристаллическая фаза. Время отжига при 140°C 2 (2), 10 (3), 30 (4) и 120 мин (5).

Подобное поведение полимеров с бифениленовыми фрагментами можно объяснить следующим образом. В случае изотропной фазы в УФ-спектрах отражения имеются только полосы, связанные с собственными переходами в бифениленовом звене. При изменении фазового состояния, в частности при переходе в ЖК-фазу, наблюдается образование димерных структур, способных к поглощению в более длинноволновой области спектра. При этом в случае полимеров на основе 4,4'-диоксибифенила, которые, как известно [9], образуют мезофазу смектического типа, укладка мезогенных групп оказывается более совершенной по сравнению с укладкой ароматических блоков поли-3,3'-бифенилен-субероил-ди-4'-оксибензоата в анизотропной фазе, который образует расплав, по типу близкий к нематическому [10]. Такое различие в степени упорядочения анизотропного расплава и приводит к появлению в первом случае максимума, а во втором – плеча в области 350 нм. Отжиг и, следовательно, образование бо-

лее совершенной структуры расплава, сопровождающееся увеличением числа взаимодействующих бифениленовых фрагментов, очевидно, должен приводить к увеличению абсорбции излучения, что и происходит в действительности.

Интересно отметить, что при кристаллизации изотропной пленки поли-3,3'-бифенилен-субероил-ди-4"-оксибензоата наблюдается лишь слабый рост интенсивности поглощения в рассматриваемой области, что, вероятно, связано с образованием "рыхлой" кристаллической структуры вследствие наличия статистического набора 3,3'- и 3,5'-конформеров [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cladis P.E., Guillon D., Bouchet F.R., Finn P.L. // Phys. Rev. A. 1981. V. 23. P. 2594.
2. Tamai N., Yamazaki I., Masuhara H., Mataga N. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104. P. 485.
3. Subramanian R., Patterson L.K., Levanon H. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. P. 578.
4. Baeyens-Volant D., David C. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. V. 116. P. 217.
5. Kim M.S., Levon K. // Polym. Prepr. 1996. V. 37. № 1. P. 111.
6. Kaito A., Nakayama K., Kanetsuna H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 7. P. 1439.
7. Пространственные эффекты в органической химии / Под ред. Несмеянова А.Н. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
8. Kortum Von G., Haug P. // Z. Naturforsch. 1953. B. 8. S. 372.
9. Blumstain A., Sivaramakrishnan K.N., Clough S.B., Blumstain R.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1979. V. 49. № 8. P. 255.
10. Григорьев А.И., Андреева Н.А., Волков А.Я., Сидорович А.В., Теньковцев А.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 728.

Spectral Changes in the Anisotropic Phase of Liquid-Crystalline Polymers with Biphenylene Fragments

A. V. Ten'kovtsev and A. Yu. Bilibin

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199044 Russia.

Abstract—The effect of liquid-crystalline ordering on the spectral properties of polyesters containing biphenylene groups in the main chain was investigated. Changes of the UV reflection spectra observed in the anisotropic state of polymers based on 3,3'- and 4,4'-biphenyldiols were attributed to the changes in conformation of the mesogenic group.