ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 10, с. 1680–1692

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИЯ ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И СТРУКТУРА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ[1]

© 2000 г. В. П. Шибаев*, Е. Б. Барматов*, Тао Юнцзе*, R. Richardson**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

**School of Chemistry, University of Bristol
Bristol BS8 1TS, UK

Поступила в редакцию 02.02.2000 г.
Принята в печать 06.03.2000 г.

Методом малоуглового нейтронного рассеяния изучена структура и конформация макромолекул гребнеобразных ЖК-полиметакрилатов, различающихся длиной алкокси-заместителя фенилбензоатной мезогенной группы в изотропной, нематической и смектической фазах. Измерены радиусы инерции полимерной цепи в направлениях, параллельном $R_{\parallel}$ и перпендикулярном $R_{\perp}$ директору жидкого кристалла. Обнаружена анизотропия формы полимерной цепи $R_{\perp}/R_{\parallel} \sim 1.4$ в нематической и $R_{\perp}/R_{\parallel} \sim 2.7$ в смектической фазах, что указывает на сплющенную конформацию макромолекул. Найдена следующая аналитическая зависимость радиусов инерции полимерной цепи в смектической фазе от степени полимеризации $z = 42$–406: $R_{\perp} = (0.78 \pm 0.04)z^{(0.59 \pm 0.06)}$, $R_{\parallel} = (1.5 \pm 0.4)z^{(0.3 \pm 0.08)}$. Впервые обнаружен рост анизотропии формы полимерного клубка с увеличением ММ полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей физикохимии ЖК-полимеров является изучение влияния химической структуры, фазового состояния и ММ на конформацию макромолекул. Наличие жестких мезогенных групп в боковых ответвлениях гребнеобразных ЖК-полимеров вызывает конкуренцию между "полимерными" и "жидкокристаллическими" свойствами. С одной стороны, цепь стремится принять конформацию статистического клубка, соответствующего максимуму энтропии. С другой стороны, мезогенные группы имеют тенденцию к ЖК-упорядочению, понижая в целом энтропию всей системы. Результатом этих двух конкурирующих "начал" является установление некоторой равновесной (нематической, смектической и т.д.) структуры, соответствующей характеру упорядочения мезогенных групп, и реализация анизотропной конформации основной цепи.

Существующие на сегодняшний день теоретические работы, в которых рассмотрена взаимосвязь между фазовым состоянием линейных [1–4] и гребнеобразных [5–9] полимеров и конформацией их макромолекул, достаточно убедительно демонстрируют возможность формирования различных типов мезофаз в зависимости от конкретного конформационного строения полимерной цепи. Так, например, в работах [5, 8, 9] для нематических гребнеобразных полимеров показана возможность формирования нескольких типов нематического упорядочения в зависимости от характера взаимного расположения основных цепей и мезогенных групп.

Большинство теоретических и экспериментальных работ по изучению конформационного строения макромолекул ЖК-полимеров выполнено на примере гребнеобразных полимеров, что обусловлено, по-видимому, уже хорошо намеченными путями их практического использования для создания тонкопленочных элементов и их применения в оптике, оптоэлектронике, голографии, системах записи и отображения информации. Во всех этих случаях основным "рабочим элементом" разнообразных

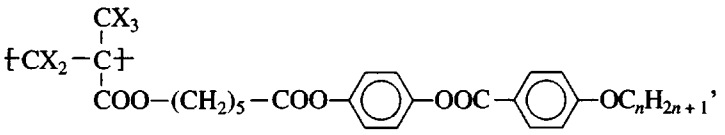
[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-33390 и 99-03-33495).

оптических устройств является тонкая ориентированная пленка, характеризующаяся высокой степенью прозрачности, что обеспечивается совершенством ориентации мезогенных групп при минимальной степени дефектности. Возможность создания таких бездефектных ("монодоменных") пленок должна определяться как типом мезофазы полимера, так и его конкретными молекулярными параметрами (конформация цепи, ММ, длина и гибкость развязок и т.д.). Выявлению роли длины цепи гребнеобразных макромолекул в их структурной организации посвящено лишь ограниченное число экспериментальных работ [10–12], хотя актуальность их постановки не вызывает сомнения.

Важным результатом этих и других [13–17] исследований явилось установление анизотропной конформации основной цепи, принимающей сплющенную или вытянутую форму (в направлении директора) в смектической и нематической фазах. Однако, несмотря на тщательно выполненные экспериментальные исследования, вопросы построения адекватной модели упаковки основной полимерной цепи гребнеобразных ЖК-полимеров разной ММ до сих пор не получили окончательного разрешения.

По-видимому, сложности решения данных вопросов связаны как с трудностью получения селективно дейтерированных образцов ЖК-полимеров, так и с необходимостью использования достаточно сложного нейтронографического метода. Сочетание всех этих необходимых условий оказалось возможным осуществить в рамках настоящей работы, чем и была обусловлена ее постановка.

Основная задача данной работы – изучение влияния ММ и типа мезофазы гребнеобразных ЖК-полиметакрилатов, различающихся длиной алкильного концевого фрагмента мезогенной группы, на конформацию основной цепи. Объектами исследования служили синтезированные нами полиметакрилаты (**ПМ**) следующего строения:



где X = H, D; n = 3 (ПМ-3) и 4 (ПМ-4).

Конформацию полимерной цепи полимеров ПМ-3 и ПМ-4 определяли методом малоуглового нейтронного рассеяния (**МНР**) на ориентированных сильным магнитным полем (9.4 Тл) образцах смесей недейтерированных и дейтерированных полимеров, взятых в равных соотношениях. Анализ МНР давал возможность рассчитать ММ полимеров и радиусы инерции полимерных клубков R_G в направлениях, параллельном $R_{\parallel}$ и перпендикулярном $R_{\perp}$ приложенному магнитному полю в интервале 30–140°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров

Недейтерированные и селективно дейтерированные метакриловые мономеры и полимеры синтезировали в работах [18, 19]. ЖК-сополимер, содержащий равные доли протонированного и дейтерированного мономеров, получали радикальной сополимеризацией соответствующих мономеров в абсолютном толуоле с использованием ДАК (2%). Сополимер длительно кипятили в этаноле до полного удаления остатков мономера и низкомолекулярных продуктов и далее высаживали из раствора в толуоле этиловым спиртом. Степень дейтерирования используемых мономеров составляла 98–99%.

Методы исследования

Молекулярно-массовые характеристики ЖК-полимеров определяли методом ГПХ, используя прибор фирмы "Knauer", оборудованный колонкой типа LC-100 и системой обработки данных "Data Modul-370". Измерения осуществляли при помощи УФ-детектора; растворитель ТГФ; скорость потока 1 мл/мин, 25°C; набор колонок 100, 500 и 10^3 Å; калибровочную зависимость строили по ПС-стандарту. В табл. 1 приведены молекулярно-массовые характеристики недейтерированных и селективно дейтерированных полимеров ПМ-3 и ПМ-4.

Микрокалориметрические исследования осуществляли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Mettler" (скорость нагревания 10 град/мин). Микроскопические измерения проводили на поляризационном микроскопе "ПОЛАМ-Р-211", снабженном нагревательной

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики недейтерированных и дейтерированных образцов полимеров ПМ-3 и ПМ-4 по данным ГПХ и МНР

Фракция, №	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	z(МНР)*
	недейтерированные (ГПХ)			дейтерированные (ГПХ)			
Полимер ПМ-3							
1	8.9	11.5	1.30	12.1	14.2	1.17	165
2	4.3	6.1	1.41	3.5	6.6	1.88	155
3	1.6	2.1	1.31	1.1	1.8	1.64	81
Полимер ПМ-4							
1	24.3	39.0	1.61	24.8	36.7	1.47	977
2	9.06	12.8	1.41	8.89	12.7	1.43	406
3	3.62	4.18	1.16	3.64	4.25	1.17	130
4	1.32	1.78	1.35	1.29	1.7	1.32	42

* z(МНР) – степень полимеризации, определенная методом МНР.

системой "Mettler FP-82". Рентгенограммы полимеров снимали на приборе УРС-55. Использовали CuK_α-излучение с длиной волны 1.54 Å.

МНР [20] проводили на импульсном LOQ дифрактометре (источник нейтронов ISIS, Бристоль, Англия). Площадь детектора позволяет измерять рассеяние от образца в пределах полосы с длиной волны 2–10 Å и определять из времени пролета нейтронов вектор рассеяния Q каждого детектируемого нейтрона. Образцы помещали в ячейку таким образом, чтобы ось их ориентации располагалась вертикально, а рассеяние от образца могло бы регистрироваться детектором как параллельно, так и перпендикулярно директору. Аппаратура покрывала диапазон значений для Q в интервале 0.01–0.21 Å^{-1}. Для определения поправки на общий некогерентный фон рассеяния от неоднородной структуры исследовали эталонный образец. Данный образец представляет собой статистический сополимер дейтерированного и недейтерированного мономеров, содержащий равное число немеченых и меченых дейтерием мономерных единиц. В дальнейших экспериментах интенсивность рассеяния от смеси недейтерированного и дейтерированного полимеров сравнивали с рассеянием от сополимера, принятого за стандартный образец. Точность расчета абсолютной интенсивности составляла около 20% из-за неупругого и других видов рассеяния.

Приготовление образцов для МНР

Для МНР готовили смеси, содержащие по 50 мас. % недейтерированных и дейтерированного полимеров, имеющих близкие значения ММ. Смешивание проводили путем растворения механических смесей полимеров в толуоле с последующим испарением растворителя. Следы растворителя и растворенных в полимере газов удаляли термообработкой образцов в вакууме при 140°С в течение 1 ч.

Подготовленные таким образом образцы помещали в кварцевые ампулы с длиной "пролета" рабочей части 2 мм. Далее образцы ориентировали путем медленного охлаждения из изотропного расплава в ЖК-фазу в магнитном поле 9.4 Тл так, что мезогенные группы располагались вдоль линий напряженности магнитного поля. После проведения описанной процедуры образцы выглядели оптически прозрачными, что указывало на их ориентацию. Отсутствие прозрачности для высокомолекулярной фракции 1 ЖК-полимера ПМ-4 свидетельствовало о недостаточной степени ориентации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности малоуглового нейтронного рассеяния ЖК-полимеров

Нейтронное рассеяние является эффективным методом исследования структуры полимеров; его широко используют для оценки конформационного состояния макромолекул [20]. Метод нейтронного рассеяния основан на том, что амплитуды когерентного рассеяния для ядер водорода и дейтерия отличаются не только по величине, но и по знаку. Поэтому дейтерированная макромолекула становится "видимой" для нейтронов в матрице, состоящей из недейтерированных молекул.

Обычно предполагают, что недейтерированные и дейтерированные макромолекулы смешиваются гомогенно при условии, что их степень полимеризации и доля дейтерированных молекул не очень велики. Для полимеров, изученных в настоящей работе, пренебрежение взаимодействием между недейтерированными и дейтерированными фракциями вполне оправдано, так как содержание дейтеронов в мономерном звене составляет ~20% от общего числа протонов образца. Для гибкоцепных полимеров со слабым взаимодействием "меченые" цепи будут иметь гауссово распределение плотности сегментов, и интенсивность малоуглового рассеяния нейтронов для монодисперсных полимеров выражается формулой Дебая [21]

$$I(Q) = I(0)\frac{2(\exp(-x)+x-1)}{x^2}, \qquad (1)$$

где $x = Q^2R_G^2$.

Интенсивность при нулевом значении Q зависит от численной плотности молекул N, объемной доли дейтерированных молекул φ, степени полимеризации z, числа меченых участков в каждом звене s, а также разности в пути рассеяния от атомов водорода и дейтерия Δb:

$$I(0) = N\varphi(1-\varphi)(zs\Delta b)^2 \qquad (2)$$

Если степень полимеризации недейтерированного и дейтерированного полимеров не одинакова, т.е. $z_H \neq z_D$, в это уравнение должны быть введены поправки. Однако в настоящей работе были исследованы фракции дейтерированного и недейтерированного полимеров с близкими молекулярными массами (табл. 1), а их объемные доли также были одинаковы.

Хотя численная плотность может быть определена из массовой плотности, нам казалось более удобным оценить эту величину из результатов определения пропускания нейтронов, Tr

$$N = \frac{[-\ln(Tr)]}{l\sigma z}, \qquad (3)$$

где l – толщина ячейки (2 мм), σ – полное сечение поглощения и рассеяния, приходящееся на сегмент, усредненное по дейтерированным и недейтерированным фрагментам макромолекул.

Для ориентированных ЖК-полимеров значение радиуса инерции недостаточно для полного описания формы цепи. Если предположить, что имеется гауссово распределение сегментов при любом положении угла по отношению к директору, а ширина распределения изменяется в зависимости от угла, то формулу Дебая (1) можно использовать для любых значений углов по отношению к директору жидкого кристалла. Имеется несколько подходов, позволяющих моделировать угловое распределение размеров цепей. В настоящей работе был выбран наиболее простой, заключающийся в том, что значение R_G в уравнении (1) заменяли на значения размеров радиусов инерции, измеренных в направлениях, параллельном и перпендикулярном директору $R_\parallel$ и $R_\perp$. Отсюда радиус инерции полимерного клубка R_G в уравнении (1) может быть описан через значения проекций радиусов инерции клубка на направления, параллельные и перпендикулярные магнитному полю $R_\parallel$ и $R_\perp$

$$R_G = R_\parallel\cos^2\beta + R_\perp\sin^2\beta$$

(β – угол между Q и директором жидкого кристалла).

Фазовое поведение ЖК-полимеров

Фазовое поведение фракций ЖК-полимеров ПМ-3 и ПМ-4 изучали методами поляризационной микроскопии, ДСК и рентгенографии (табл. 2). Прежде всего следует отметить, что значения температуры и теплоты фазовых переходов для дейтерированных и недейтерированных образцов полимеров с одинаковой длиной концевого заместителя мезогена для близких ММ практически совпадают (табл. 1 и 2).

Полимер ПМ-4. Обнаружено, что при охлаждении всех исследованных фракций полимера из изотропного расплава образуется нематическая фаза, о чем свидетельствует образование мраморной текстуры. Нематическая фаза существует в узком температурном интервале (~2°C) между изотропным расплавом и смектической фазой, характеризующейся веерной текстурой. Переход

Таблица 2. Температура фазовых переходов недейтерированных и дейтерированных образцов ЖК-полимеров

Фракция, №	Температура переходов, °С	
	недейтерированные	дейтерированные
	Полимер ПМ-3	
1	$G45S_A115N126(2.2)J$	$G44S_A117N127I$
2	$G45S_A113N122(2.4)J$	$G45S_A116N125I$
3	$G43S_A110N119(2.7)J$	$G44S_A115N123I$
	Полимер ПМ-4	
1	$G40S_X83S_A137N139J$	$G40S_X81(2.9)S_A138N140I(2.2)$
2	$G40S_X78S_A135N137J$	$G40S_X79(2.9)S_A135N137I(2.0)$
3	$G40S_X77S_A133N135J$	$G40S_X78(2.9)S_A133N135I(2.2)$
4	$G40S_X72S_A128N130J$	$G40S_X72(3.2)S_A126N128I(2.3)$

Примечание. В скобках приведены энтальпии переходов S_X–S_A или S_A–N–J (суммарная теплота) в Дж/г.

полимера из смектической в нематическую фазу и последующее плавление образца в изотропный расплав проявляется на ДСК-кривых в виде общего пика с суммарной теплотой 2.0–2.4 Дж/г (рис. 1, табл. 2).

На дифрактограммах полимера ПМ-4 в S_A-фазе присутствует один диффузный D = 4.6 Å и два слабоинтенсивных малоугловых рефлекса, соответствующих межплоскостным расстояниям d_1 = = 36.4 Å, d_2 = 18.1 Å (105°С). Анализ рентгенограмм образца этого полимера, ориентированного в магнитном поле (рис. 2а), показал характерное расщепление малоугловых и широкоугловых рефлексов во взаимно перпендикулярных направлениях, что свидетельствует об образовании S_A-фазы.

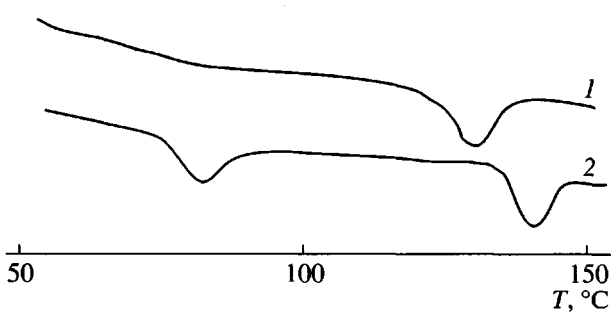


Рис. 1. ДСК-кривые для фракции 2 гребнеобразных ЖК-полиметакрилатов ПМ-3 (*1*) и ПМ-4 (*2*).

Согласно данным ДСК, при охлаждении полимера образуется новый тип мезофазы с несколько большей теплотой плавления (2.9–3.2 Дж/г) (табл. 2). Иная рентгенограмма была получена для того же образца полимера при 26°С (рис. 2б). Полимер характеризуется следующими параметрами слоевой упаковки: D = 4.47 Å, d_1 = 43.4 Å, d_2 = 21.7 Å, d_3 = 16.0 Å. Сложный характер расщепления малоугловых рефлексов не позволяет идентифицировать данную фазу как S_A или S_C. В то же время эта фаза не является упорядоченной, о чем свидетельствует диффузный характер широкоуглового рефлекса. В настоящее время авторы статьи затрудняются идентифицировать этот тип низкотемпературной смектической фазы, хотя предварительные данные дают нам основание говорить о возможности реализации $S_{\tilde{C}}$-мезофазы. Тем не менее в дальнейшем изложении эту фазу мы будем обозначать как смектик $X(S_X)$.

Полимер ПМ-3. При охлаждении образцов полимера ПМ-3 ниже температуры просветления в температурном интервале 5–14°С наблюдается формирование характерной для нематической фазы мраморной текстуры. Дальнейшее понижение температуры приводит к появлению веерной текстуры, указывающей на образование смектической фазы. На кривых ДСК присутствует один эндотермический пик с теплотой плавления 1.8–2.5 Дж/г, соответствующей совместному плавлению смектической и нематической фаз (табл. 2, рис. 1). На дифрактограммах полимера ПМ-3 при комнатной температуре видны малоинтенсивные малоугловые рефлексы, являющиеся порядками отражения от системы плоскостей с межплоскостным расстоянием 37 Å. В области больших углов рассеяния имеется широкий дифракционный максимум D = 4.7 Å. При ориентации образцов полимера ПМ-3 малоугловые рефлексы превращаются в экваториальные точки, а широкоугловой рефлекс расщепляется на две дуги. Подобный характер расположения рефлексов указывает на образование S_A-фазы.

Определение размеров основных цепей ЖК-полимеров методом МНР и влияние температуры на их конформацию

На рис. 3 приведены картины малоугловой нейтронной дифракции для фракций 2–4 полимера ПМ-4. С использованием формулы Дебая (1), уравнений (2) и (3), а также с учетом фонового рассеяния образца был проведен количествен-

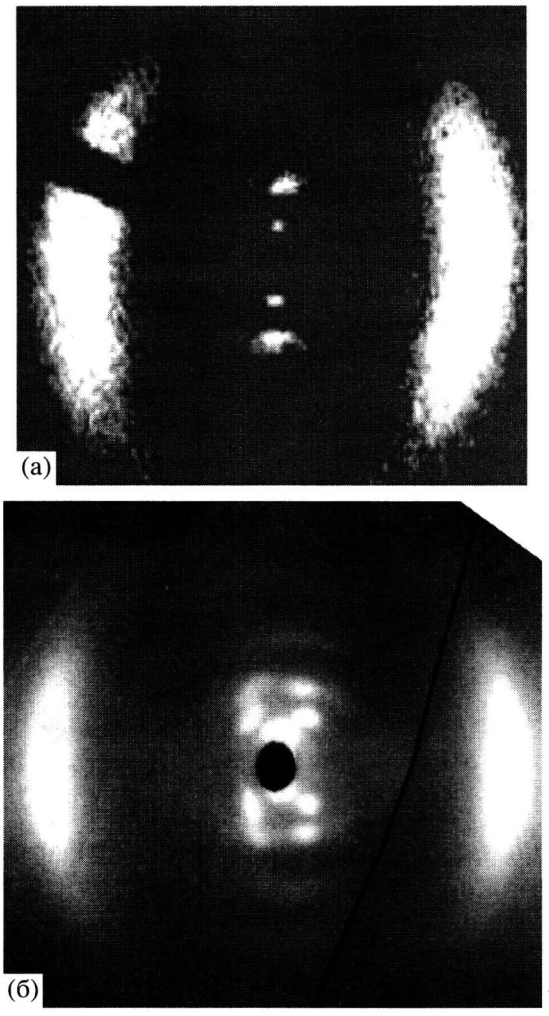


Рис. 2. Рентгенограммы фракции 2 полимера ПМ-4 в S_A- (а) и S_X-фазах (б).

ный анализ данных МНР для ряда фракций полимеров ПМ-3 и ПМ-4. На основании экспериментальных данных и результатов расчета интенсивности рассеяния для разных значений Q были построены зависимости I–Q (рис. 4) для указанных выше полимеров и определены величины $R_{\parallel}$ и $R_{\perp}$. Данные расчетов интенсивностей при нулевом векторе рассеяния и радиусов инерций при различных температурах для фракций гребнеобразных ЖК-полиметакрилатов ПМ-4 и ПМ-3 приведены в табл. 3.

На рис. 5 представлены температурные зависимости радиусов инерции цепи в параллельном и перпендикулярном магнитному полю направлениях для некоторых фракций полимеров. На основе результатов оценки значений $R_{\perp}$ и $R_{\parallel}$ и их отношения можно судить о форме макромолекулы.

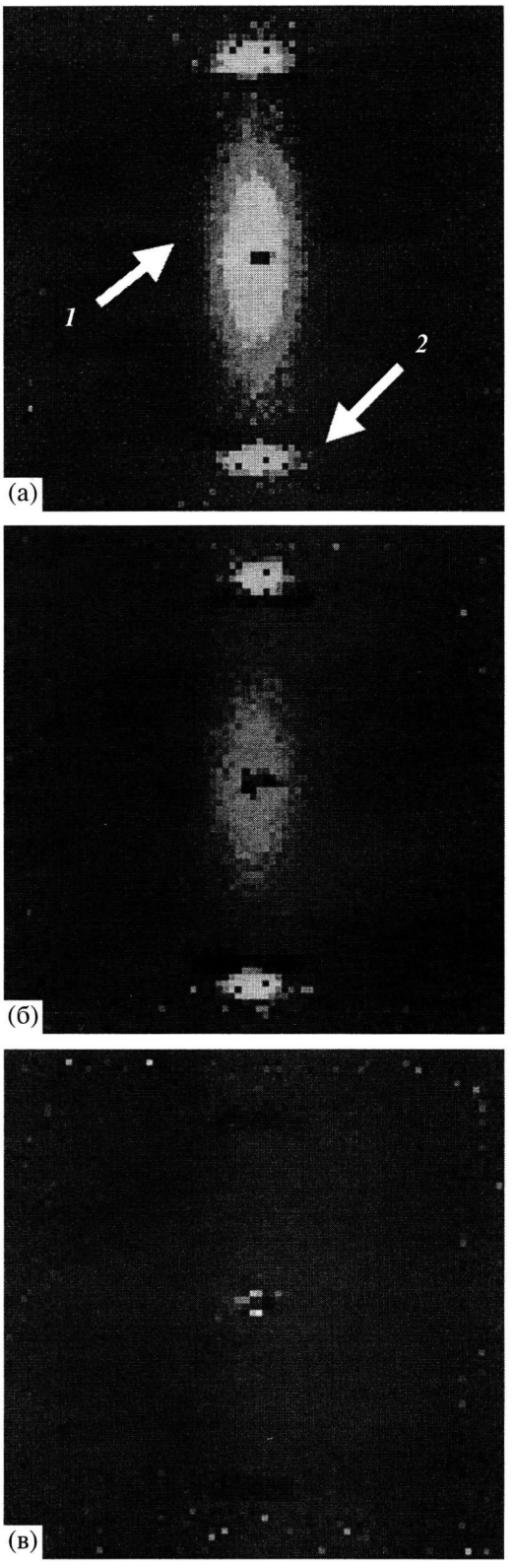


Рис. 3. Картины малоугловой нейтронной дифракции от фракций 2 (а), 3 (б) и 4 (в) ориентированного гребнеобразного ЖК-полиметакрилата ПМ-4. Стрелки указывают на рассеяние нейтронов на полимерной цепи (*1*) и брэгговское рассеяние (*2*).

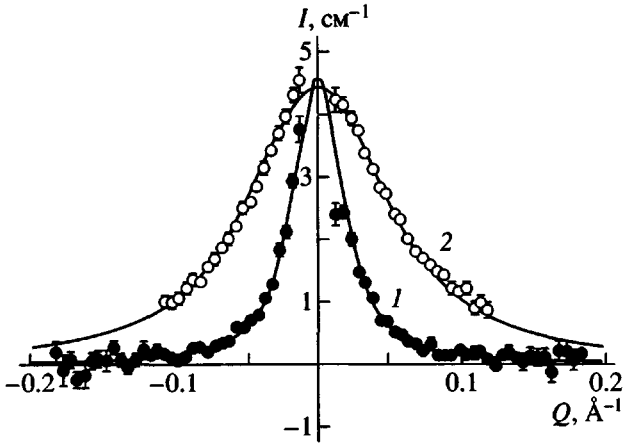


Рис. 4. Описание вектора рассеяния в направлении, параллельном (*1*) и перпендикулярном (*2*) директору жидкого кристалла анизотропной формулой Дебая. Точки – экспериментальные данные, кривые – результаты расчета.

В области изотропного расплава полимерная цепь характеризуется одним радиусом инерции R_G^{iso}. Величина R_G^{iso} тем больше, чем больше степень полимеризации исследуемого полимера. Это хорошо видно из сопоставления фракций с высокими и низкими значениями степени полимеризации для одних и тех же полимеров. В этом случае конформация основной цепи является изотропной (рис. 6).

Таблица 3. Интенсивность при нулевом векторе рассеяния $I(0)$ и радиусы инерции полимерной цепи $R_\perp$ и $R_\parallel$ при различных температурах для фракций ЖК-полиметакрилата ПМ-4

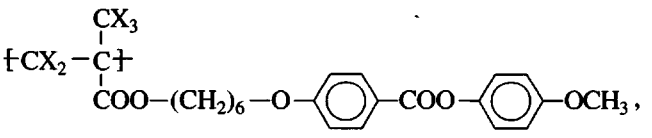
Фракция, №	T, °C	$I(0)$, см$^{-1}$	$R_\perp$, Å	$R_\parallel$, Å	$R_\perp/R_\parallel$
2	37	4.6 ± 0.1	76 ± 1	28 ± 1	2.71
	78	4.4 ± 0.1	77 ± 1	27 ± 1	2.85
	107	4.1 ± 0.1	74 ± 1	28 ± 1	2.64
	124	4.2 ± 0.1	75 ± 2	31 ± 1	2.42
3	37	1.5 ± 0.0	39 ± 1	16 ± 1	2.29
	78	1.4 ± 0.0	39 ± 1	16 ± 1	2.44
	107	1.4 ± 0.0	40 ± 1	16 ± 1	2.50
4	37	0.5 ± 0.0	19 ± 2	15 ± 2	1.27
	78	0.5 ± 0.0	21 ± 2	13 ± 2	1.62
	107	0.5 ± 0.0	22 ± 2	14 ± 1	1.57

При переходе из изотропного расплава в ЖК-фазу вследствие появления упорядочения боковых мезогенных групп полимерная цепь приобретает анизотропную конформацию. Об этом свидетельствуют данные МНР. Значительная "анизотропия" рассеяния нейтронограмм (рис. 3) отражает анизотропную форму "меченой" основной цепи макромолекул. При этом для всех фракций исследованных полимеров радиусы инерции $R_\perp$ больше $R_\parallel$, что указывает на реализацию сплющенной конформации полимерной цепи. Различие в значениях $R_\perp$ и $R_\parallel$ невелико для полимеров в нематической фазе и существенно больше для тех же полимеров в смектической фазе (рис. 6). Другими словами, полимерная цепь в нематической фазе менее сплющена по сравнению со смектической. В области смектической фазы с понижением температуры радиус инерции $R_\perp$ изменяется очень мало, причем $R_\perp \simeq R_G^{iso}$, т.е. основной вклад в анизотропию полимерного клубка вносит существенное падение $R_\parallel$.

Наиболее наглядное изменение конформации цепи в ряду исследованных полимеров видно из анализа данных по температурной зависимости анизотропии цепи $a = R_\perp/R_\parallel$ для фракций ряда полимеров ПМ-3 и ПМ-4 (рис. 7). Максимальный рост a наблюдается в узком температурном интервале при переходе из изотропного расплава в ЖК-фазу, что связано с появлением отличного от нуля параметра порядка S. При дальнейшем понижении температуры (в смектической фазе) отношение $R_\perp/R_\parallel$ практически не меняется. Иными словами, анизотропная конформация сохраняется в стеклообразном состоянии.

Влияние степени полимеризации на конформацию макромолекул ЖК-полимеров

Вопрос о влиянии молекулярной массы ЖК-полимеров на конформацию макромолекул был предметом рассмотрения двух публикаций [10, 11]. Авторы [11] исследовали ЖК-полиметакрилат следующего строения:



где X = H, D.

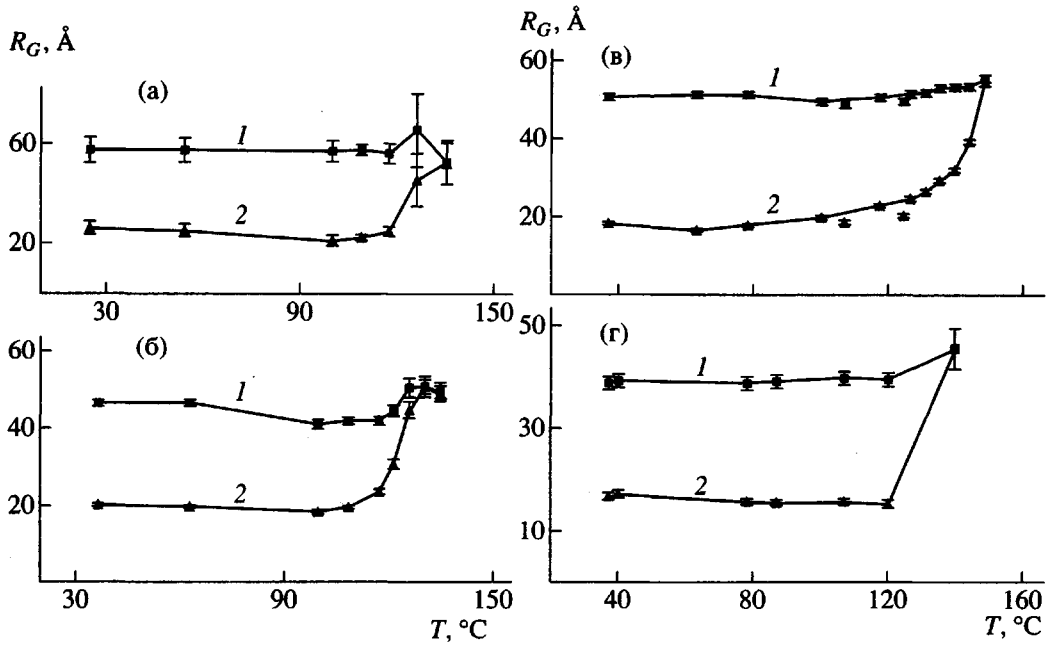


Рис. 5. Температурные зависимости радиусов инерции полимерной цепи $R_\perp$ (*1*) и $R_\parallel$ (*2*) для фракций 1 (а), 2 (б) ПМ-3 и фракций 2 (в), 3 (г) ПМ-4.

С увеличением степени полимеризации z обнаружен рост значений $R_\perp$ и $R_\parallel$, при этом величины $R_\perp$ были больше $R_\parallel$. Для смектической *A*-фазы экспонента α в выражении $R_\parallel \sim M_w^\alpha$ ($\alpha = 0.83$) превышала α в выражении $R_\perp \sim M_w^\alpha$ ($\alpha = 0.51$) [11]. Это означает, что с повышением ММ полимеров происходит уменьшение фактора анизотропии полимерной цепи *a*. Если приведенные выше закономерности будут соблюдаться при больших значениях ММ, можно прогнозировать, что при некоторой ММ (~10^6) величины $R_\perp$ и $R_\parallel$ будут равны между собой. Другими словами, анизотропная конформация макромолекул с ростом ее степени полимеризации должна "исчезнуть", сменившись изотропной конформацией цепи. Более того, при дальнейшем увеличении ММ полимеров следует ожидать инверсию формы полимерного клубка, при которой ранее сплющенная полимерная цепь становится вытянутой (отношение $R_\perp/R_\parallel < 1$). Все это, на наш взгляд, представляется маловероятным, а наблюдаемые в цитированной работе закономерности, возможно, обусловлены недостаточной ориентацией образцов полимера. Авторы использовали магнитное поле напряженностью 1.4 Тл, что недостаточно для однородной ориентации высоковязких ЖК-полиметакрилатов с ММ, достигающей 8.7×10^5.

Учитывая приведенные выше замечания, в настоящей работе особое внимание было уделено

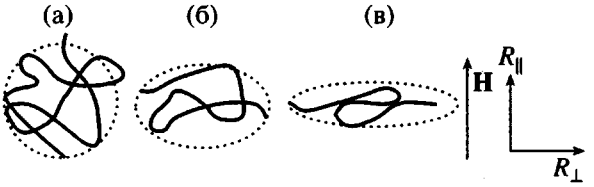


Рис. 6. Схематическое изображение конформаций основной цепи гребнеобразных ЖК-полиметакрилатов ПМ-3 и ПМ-4 в изотропной (а), нематической (б) и смектической (в) фазах. **H** – направление магнитного поля.

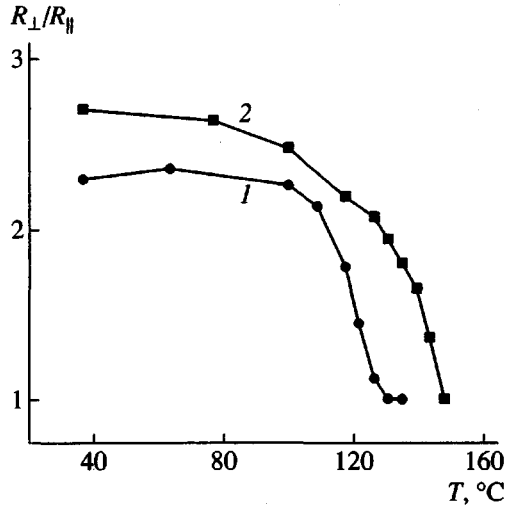


Рис. 7. Температурная зависимость анизотропии полимерной цепи для фракции 2 ПМ-3 (*1*) и ПМ-4 (*2*).

подготовке образцов для МНР эксперимента. Однородную ориентацию ЖК-полимеров задавали в сильном магнитном поле (9.4 Тл). Контроль качества ориентации проводили рентгеновским методом. Фракцию 1 полимера ПМ-4 не удалось ориентировать в магнитном поле, поэтому в наших дальнейших расчетах использовали только фракции 2–4. С целью получения информации о влиянии ММ на конформацию макромолекул ЖК-полиметакрилатов в изотропной, нематической и смектической мезофазах мы воспользовались данными МНР и рассчитали значения степени полимеризации z (МНР) по уравнению

$$z = \frac{I(0)\sigma l}{(-\ln Tr)s^2\varphi(1-\varphi)\Delta b^2} \quad (4)$$

Используя результаты расчетов радиусов инерции полимерных клубков ЖК-полимеров в различных фазовых состояниях, а также значения z (МНР)[2], рассмотрим соотношения между размерами макромолекул и степенью полимеризации исследованных полимеров в изотропной, нематической и смектической мезофазах.

Изотропная фаза. Наиболее простая ситуация наблюдается в изотропной фазе. Для фракций ЖК-полимеров ПМ-3 и ПМ-4, находящихся в изотропном расплаве, были найдены следующие соотношения:

$$R_G^{iso} = 3.78z^{0.51\pm0.01} \text{ (ПМ-3)}$$

$$R_G^{iso} = 3.81z^{0.51\pm0.01} \text{ (ПМ-4)}$$

Эти выражения для обоих полимеров соответствуют θ-условиям ($\alpha \sim 0.5$), что дает основание полагать поведение полимерных цепей ЖК-полиметакрилатов в изотропном расплаве гаусовским. С учетом этого факта мы рассчитали величину статистического сегмента Куна A, используя соотношение $A = 6(R_G^{iso})^2/L$, где L – полная контурная длина цепи. Результаты расчетов показывают (табл. 3), что для обоих полимеров с разной длиной концевого заместителя мезогенной группы значения сегмента Куна оказываются практически одинаковыми.

Сопоставление значений сегмента Куна для полимера ПМ-3, рассчитанных из данных МНР (табл. 4) и полученных из исследования свойств разбавленных растворов [19], показало их не очень существенное различие (38.8 Å (МНР, изотропный расплав) и 58 ± 5 Å (раствор, диоксан)). В обоих случаях величина сегмента Куна несколько превышает значения, характерные для гибкоцепных полимеров, что свидетельствует о вкладе взаимодействия между мезогенными группами в общую равновесную жесткость макромолекул гребнеобразных полимеров.

Нематическая фаза. В нематической фазе значения $R_\perp$ несколько больше значений $R_\parallel$ ($a_{max} \sim 1.4$). Это указывает на небольшую деформацию полимерного клубка при переходе из изотропной в нематическую фазу.

Смектическая фаза. На рис. 8 в двойных логарифмических координатах приведены значения радиусов инерции как функция степени полимеризации z (МНР) полимеров в смектической фазе. Значения $R_\perp$ и $R_\parallel$ для обоих полимеров ПМ-3 и ПМ-4 весьма близки и могут быть описаны так:

$$R_\perp = (0.78 \pm 0.04)z^{(0.59\pm0.06)}$$

$$R_\parallel = (1.5 \pm 0.4)z^{(0.3\pm0.08)}$$

Анализ представленных зависимостей позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, значения $R_\perp$ во всем исследованном интервале степеней полимеризации для обоих полимеров превышают значения $R_\parallel$. Это дает основание говорить о значительной анизотропии клубка, который сильно вытянут (сплющен) в направлении, перпендикулярном директору (рис. 6). Во-вторых, большая величина экспоненты для $R_\perp$ по сравнению с аналогичной величиной для $R_\parallel$ свидетельствует о том, что при увеличении z значения $R_\perp$ растут быстрее, чем $R_\parallel$.

При этом естественно задаться вопросом о том, как будет меняться в целом анизотропная конформация макромолекулы с ростом степени полимеризации z? Рисунок 9 показывает изменение степени анизотропии формы полимерного клубка в зависимости от z. Хорошо видно, что с увеличением степени полимеризации наблюдается тенденция к ослаблению роста анизотропии формы клубка, которая стремится к некоторому постоянному значению фактора анизотропии $a_{max} \sim 2.7$.

Полученные в настоящем исследовании результаты принципиально отличаются от выводов обсужденной выше работы [11]. Увеличение анизотропии формы цепи с ростом степени полимеризации z (при некотором ослаблении тенденции к ее росту) представляется нам более обоснованным, чем падение a с ростом z.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные по оценке значений радиусов инер-

[2] Следует отметить, что значения z (МНР) оказались в ~1.6–1.9 раз выше значений z (ГПХ), что связано с использованием ПС-стандартов.

Таблица 4. Параметры полимерного клубка фракций полимеров ПМ-3 и ПМ-4 в смектической фазе при 28°С, рассчитанные в рамках модели Светогорского–Кунченко [22]

Молекулярные параметры	Значения параметров для полимеров		
	ПМ-4		ПМ-3
	фракция 2	фракция 3	фракция 2
z(МНР)	406	130	155
L, Å	1031	330	393
D(МНР), Å	40	40	34
R_G^{iso}, Å	83.3	46.0	50.4
$R_{\parallel}$, Å	28	16	20
$R_{\perp}$, Å	76	39	47
A, Å	40	38	39
$N_{\parallel} = \frac{6R_{\parallel}^2}{D^2}$	2.94	0.96	2.08
$R_{\perp 1} = \left(\frac{R_{\perp}^2}{N_{\parallel}+1}\right)^{1/2}$, Å	38	27	26
$\bar{h}_{\parallel} = \left(\frac{6R_{\perp}^2}{N_{\parallel}+1}\right)^{1/2}$, Å	94	68	66
$K = \frac{L_{\parallel}}{L} = \frac{6R_{\parallel}^2}{DL}$	0.114	0.116	0.180
$L_{\parallel} = N_{\parallel}D$, Å	118	38	71
$L_{\perp} = L - L_{\parallel}$, Å	913	292	322
$b_{\perp 1} = b_{\perp 0}\left[1 + \frac{\Delta}{b_{\perp 0}} - \left(\frac{\Delta}{b_{\perp 0}}\right)^2\right]$, Å	80.6	67.2	86.9
$b_{\perp 0} = \frac{12R_{\perp}^2}{L_{\perp}}$			

Примечание. $N_{\parallel}$ – среднее число проходных сегментов на макромолекулу; $R_{\perp 1}$ – средняя проекция радиуса инерции субклубка в направлении, нормальном к оси упорядочения; $\bar{h}_{\parallel}$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепей субклубка; K – доля проходных сегментов от общего числа сегментов; $L_{\parallel}$ – контурная длина проходных сегментов; $L_{\perp}$ – контурная длина всех субклубков; $b_{\perp 1}$ – сегмент Куна в субклубке.

ции $R_{\perp}$ и $R_{\parallel}$, а также рентгенографические исследования позволили предложить следующую структурную модель гребнеобразного ЖК-полимера в смектической фазе.

Согласно этой модели, смектическая фаза образуется как результат "микрофазового" расслоения макромолекул гребнеобразного строения. Мезогенные группы образуют смектические слои, раз-

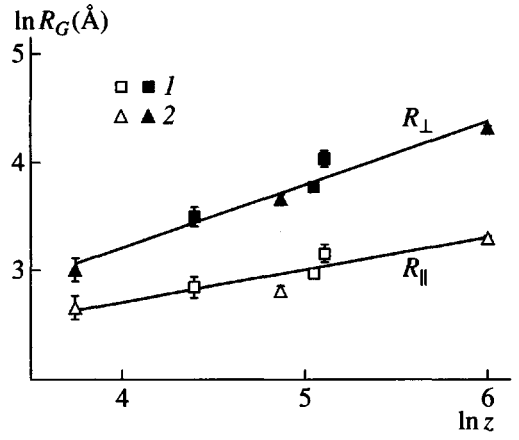


Рис. 8. Двойная логарифмическая зависимость величин радиусов инерции $R_\parallel$ и $R_\perp$ от степени полимеризации z ЖК-полимеров ПМ-3 (*1*) и ПМ-4 (*2*) при 37°С.

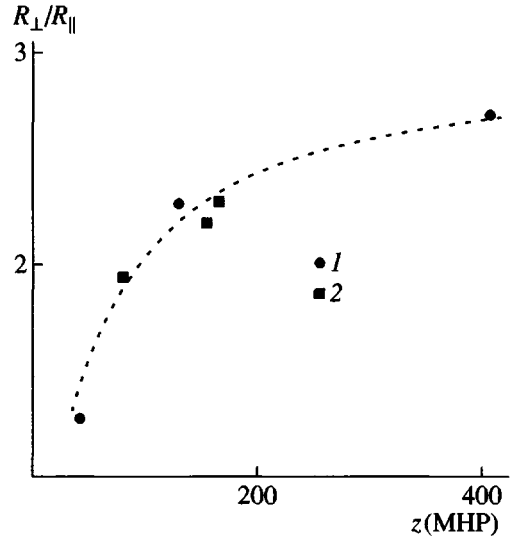


Рис. 9. Зависимость анизотропии полимерной цепи ПМ-4 (*1*) и ПМ-3 (*2*) от степени полимеризации z.

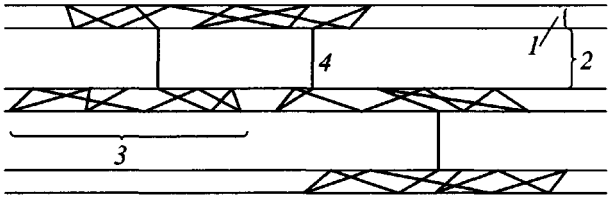


Рис. 10. Схематическое изображение конформации полимерной цепи гребнеобразного ЖК-полимера в смектической фазе в рамках модели [22]: *1* – квазидвумерные клубки, *2* – промежуточный слой, *3* – проходные сегменты, *4* – слой мезогенных групп (мезогенные группы не указаны).

деленные основными цепями. Что касается развязок-спейсеров, то они, по-видимому, частично принадлежат смектическому слою, а также частично входят в промежуточный аморфный слой, образованный основными цепями.

Учитывая данные РСА, можно утверждать, что боковые мезогенные группы частично перекрываются, формируя слой мезогенов толщиной D. Основные цепи, располагаясь в промежуточных слоях, характеризуются параметрами $R_\perp$ и $R_\parallel$. Поскольку $R_\perp > R_\parallel$, это означает, что основные цепи вытянуты в направлении, перпендикулярном длинным осям мезогенных групп. Таким образом, "микросегрегация" макромолекул ведет к образованию своеобразной сандвичевой структуры, где основные цепи имеют анизотропную конформацию. Причем степень анизотропии растет с увеличением их длины, достигая некоторого предельного значения.

Возможен ли переход основной цепи через смектический слой? Этот вопрос был детально рассмотрен в работе Светогорского и Кунченко [22]. Авторы предложили структурную модель смектического полимера с учетом возможного "перескока" основной цепи через слой мезогенных групп (рис. 10). Согласно этой модели, образование смектической фазы рассмотрено как "микрофазовое" расслоение макромолекул, образующих смектический слой мезогенных групп (рис. 10, фрагмент *4*), и основных цепей, которые "выталкиваются" из смектического слоя и образуют промежуточный слой 2 (рис. 10). Участок цепи, проходящий через смектической слой (проходной сегмент *3*), располагается перпендикулярно смектическому слою, вызывая появление в нем дефекта. Таким образом, вся основная цепь разбивается на некоторое число квазидвумерных, анизотропных субклубков *1*, расположенных в соседних промежуточных слоях. Субклубки соединены проходными сегментами. Авторы предполагали, что проходной сегмент будет стремиться минимизировать свою длину, распрямившись и став практически перпендикулярно смектическому слою.

В табл. 4 приведены основные характеристики полимерной цепи для полимеров ПМ-3 и ПМ-4, рассчитанные в рамках описанной выше модели: среднее число проходных сегментов $N_\parallel$, сегмент Куна $b_{\perp 1}$ субклубка, среднеквадратичное расстояние между концами цепей субклубка $\bar{h}_\parallel$ и другие параметры.

Оценка числа проходных сегментов $N_\parallel$ показывает, что в зависимости от степени полимери-

зации на одну полимерную цепь приходится от 0.96 до 2.94 проходных сегментов $N_{\|}$. Учитывая, что $N_{\|}$ проходной сегмент "разбивает" цепь на $N_{\|}$ + 1 квазидвумерных клубков, можно считать, что каждая макромолекула в среднем состоит из 2–4 субклубков.

Таким образом, с ростом ММ полимеров число дефектов полимерной цепи возрастает. Появление дефектов может быть вызвано двумя причинами: наличием концевых групп макромолекул и собственно формированием смектической фазы.

Первая причина связана с тем, что, во-первых, концевые участки цепей способны пересекать слои более легко, чем серединные участки. Во-вторых, концевые группы вызывают появление дополнительных дефектов, которые позволяют другим цепям перейти из слоя в слой с более низкой затратой энергии. Из общих соображений понятно, что с повышением ММ влияние концевых групп должно ослабевать. Это проявляется, например, на характере зависимости температур фазовых переходов от ММ. Наибольший скачок температур просветления наблюдается при переходе от степени полимеризации 42 к 130 (полимер ПМ-4), а дальнейший рост ММ сопровождается заметно меньшими изменениями температур переходов.

Другая причина, заставляющая цепь "перепрыгнуть" из слоя в слой – смектический порядок. Сильное взаимодействие боковых мезогенных групп приводит к появлению ориентации полимерной цепи в плоскости, перпендикулярной направлению упорядочения мезогенных групп. При этом цепь сильно теряет в энтропии. Выигрыш в энтропии достигается за счет "изломов" цепи и появления дефектов в смектическом слое в виде проходных цепей. В отличие от рассмотренного выше влияния концевых групп, с увеличением ММ полимера число проходных цепей должно возрастать.

Таким образом, для полимеров с низкой ММ дефектность структуры смектического полимера определяется вкладом концевых групп, а для полимеров с большой ММ – наличием проходных сегментов. По-видимому, эти, а также, возможно, другие факторы, приводят к ограничению роста анизотропии формы полимерной цепи с увеличением степени полимеризации.

Используя модельные представления об анизотропной конформации макромолекул ЖК-полимеров ПМ-3 и ПМ-4 в смектической фазе (рис. 10) и полученные экспериментальные данные МНР, мы оценили величину сегмента Куна $b_{\perp l}$ для субклубков. Сравнение этих величин для указанных полимеров с размерами сегмента Куна A в изотропной фазе свидетельствует о существенном увеличении жесткости основной цепи при переходе полимера из изотропного расплава в ЖК-фазу. Это хорошо коррелирует с предположением о "вытягивании" макромолекулы вдоль смектического слоя преимущественно перпендикулярно длинным осям мезогенных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vasilenko S.V., Khokhlov A.R., Shibaev V.P.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 11. P. 2270.
2. *Vasilenko S.V., Khokhlov A.R., Shibaev V.P.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 11. P. 2275.
3. *Vasilenko S.V., Shibaev V.P., Khokhlov A.R.* // Macromol. Chem., Rapid. Commun. 1982. V. 3. P. 917.
4. *Бирштейн Т.М., Колегов Б.И.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2519.
5. *Василенко С.В., Хохлов А.Р., Шибаев В.П.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 5. С. 1133.
6. *Rusakov V.V., Schliomis M.I.* // J. phys (Paris) Lett. 1985. V. 46. P. 1065.
7. *Rieger J.* // J. phys. France. 1988. V. 49. P. 1615.
8. *Wang X.-J., Warner M.* // J. Phys. A. 1987. V. 20. P. 713.
9. *Vasilenko S.V., Khokhlov A.R., Shibaev V.P.* // Makromol. Chem. 1985. B. 186. № 9. S. 1951.
10. *Fourmaux-Demange V., Boue F., Brulet A., Keller P., Cotton J.P.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 3. P. 801.
11. *Noirez L., Boeffel C., Daoud-Aladine A.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 7. P. 1453.
12. *Richardson R.M., Barmatov E.B., Whitehouse I.J., Shibaev V.P., Yongjie T., Godinho M.H.F.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 330. P. 285.
13. *Kirste R., Ohm H.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 3. P. 179.
14. *Keller P., Carvalho B., Cotton J.P., Lambert M., Moussa F., Pepy G.J.* // J. Phys. Lett. 1985. V. 46. P. 1065.
15. *Kostromin S.G., Kunchenko A.B., Ostanevich Y.M., Svetogorsky D.A., Shibaev V.P.* // Prepr. Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, USSR. 1987. 14–87–361.
16. *Cotton J.P., Hardouin F.* // Prog. Polym. Sci. 1997. V. 22. P. 795.

17. *Noirez L., Keller P., Cotton J.P.* // Liq. Cryst. 1995. V. 18. P. 129.

18. *Тао Юнцзе.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1999.

19. *Барматов Е.Б., Тао Юнцзе, Колбина Г.Ф., Штенникова И.Н., Ахмедов Н., Козловский М.В., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. (в печати).

20. *Richardson R.M.* Handbook of Liquid Crystals / Ed. by Demus d., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.W., Vill V. Weinhein: Wiley-VCH, 1997. V. 1. P. 680.

21. *Debye P., Beuche A.M.* // J. Appl. Phys. 1949. V. 20. P. 518.

22. *Kunchenko A.B., Svetogorsky D.A.* // Liq. Cryst. 1987. V. 2. № 5. P. 617.

Conformation of the Main Chain and Structure of Comb-Shaped Liquid-Crystalline Poly(methacrylates) with a Varying Molecular Mass

V. P. Shibaev*, E. B. Barmatov*, Tao Yongjie*, and R. Richardson**

**Department of Chemistry, Moscow State University, Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

***School of Chemistry, University of Bristol, Bristol BS8 1TS, UK*

Abstract—The structure and conformation of comb-shaped LC poly(methacrylates) with a varied length of an alkoxy substituent of a phenylbenzoate mesogenic group in isotropic, nematic, and smectic phases were studied by small-angle neutron scattering. The radii of gyration of a polymer chain in direction parallel and perpendicular to the director of a liquid crystal $R_{\parallel}$ and $R_{\perp}$ were measured. The anisotropy of the polymer chain shape in the nematic and smectic phases was found to be $R_{\perp}/R_{\parallel} \sim 1.4$ and $R_{\perp}/R_{\parallel} \sim 2.7$, respectively, thereby indicating the flattened conformation of macromolecules. It was demonstrated that the radii of gyration of the polymer in the smectic phase depends on the degree of polymerization $z = 42$–406 through the following analytical dependence $z = 42$–406: $R_{\perp} = (0.78 \pm 0.04)z^{(0.59 \pm 0.06)}$ and $R_{\parallel} = (1.5 \pm 0.4)z^{(0.3 \pm 0.08)}$. It was first demonstrated that the anisotropy of a polymer coil increases with the increasing molecular mass of the polymers.