

УДК 541.64.539(3+2)

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ПАРАМЕТР ПОРЯДКА И КОНСТАНТЫ УПРУГОСТИ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ¹

© 2000 г. А. П. Филиппов*, Л. Н. Андреева*, Е. Б. Барматов**,
М. В. Барматова**, S. Grande***, F. Kremer***, В. П. Шибаев**

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

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

***Leipzig University, Faculty of Physics and Geosciences, Linnestr., 5
04103 Leipzig, Germany

Поступила в редакцию 22.07.99 г.
Принята в печать 28.09.99 г.

Синтезированы гребнеобразные ЖК-сополимеры, содержащие фенилбензоатные мезогенные группы и функциональные карбоксильные группы – производные алкилоксибензойной кислоты с различным числом n метиленовых групп в спейсере ($n = 3, 6$ и 9). Исследовано влияние водородных связей на фазовое состояние и свойства ЖК-полимеров. Обнаружено, что увеличение длины гибкого фрагмента в функциональном мономерном звене ($n = 6, 9$) способствует реализации межмолекулярных водородных связей; для короткого спейсера ($n = 3$) преимущественно образуются внутримолекулярные водородные связи. Образование внутри- и межмолекулярных водородных связей влияет на значения и температурные зависимости двойного лучепреломления, параметра порядка и констант ориентационной упругости исследованных ЖК-сополимеров.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в физической химии жидких кристаллов активно развивается новое направление, связанное с использованием специфических нековалентных взаимодействий, например водородных или ионных связей, для конструирования гребнеобразных функционализованных ЖК-полимеров [1–4].

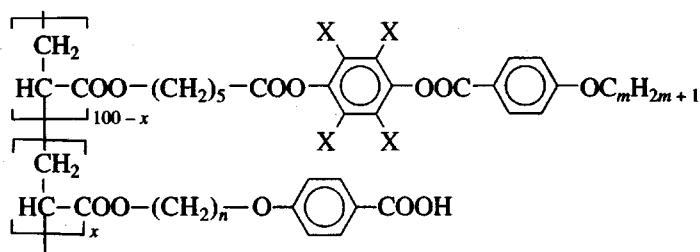
К настоящему времени получен обширный экспериментальный материал в области синтеза и изучения фазового поведения функционализованных ЖК-полимеров. В то же время в литературе практически не уделяется внимание исследованию их поведения во внешнем магнитном или электрическом полях. С одной стороны, наличие

в макромолекуле полимера мезогенных групп, склонных к ориентации в магнитном или электрическом полях, обусловливает формирование однородно ориентированных структур. С другой стороны, реализация специфических взаимодействий, например водородных связей, должна определенным образом влиять на равновесные ориентационные и динамические свойства функционализованных ЖК-полимеров. Из общих соображений понятно, что характер данного влияния должен зависеть не только от типа взаимодействия, но и от внутри- или межмолекулярного характера последнего. Так, в работах [5–7] показано, что в ЖК-полимерах, содержащих фрагменты акриловой кислоты, наблюдается уменьшение параметра порядка нематической фазы, а также рост вращательной вязкости с увеличением концентрации кислоты. Это, по-видимому, связано с образованием физической сетки за счет водородных связей.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33390), гранта Ведущие научные школы (проект 96-15-97335) и Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект 326.35).

Цель настоящей работы – синтез и изучение фазового состояния, структуры и ориентационного поведения в магнитном поле макромолекул гребнеобразных функционализованных ЖК-полимеров, образующих водородные связи. В качестве

объекта исследования были выбраны и специально синтезированы гребнеобразные ЖК-полимеры, содержащие фенилбензоатные мезогенные группы и функциональные карбоксильные группы – производные алкилоксибензойной кислоты



Здесь $x = 30 \pm 1$ мол. %; $n = 3, m = 3, X = H$ (П-1); $n = 6, m = 3, X = H$ (П-2); $n = 9, m = 3, X = H$ (П-3); $n = 3, m = 4, X = D$ (П-4); $n = 6, m = 4, X = D$ (П-5); $n = 9, m = 4, X = D$ (П-6).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЖК-полимеры получали радикальной полимеризацией следующих мономеров [8, 9]: *n*-(ϵ -акрилоилоксикапроилоксифенил)-*n'*-пропоксибензоата, *n*-(ϵ -акрилоилоксикапроилоксифенил-*d*₄)-*n'*-бутоксибензоата (М-1), 1,4-(4-карбокси-4-фенилокси)пропилоксикарбонилэтилена, 1,4-(4-карбокси-4-фенилокси)гексилоксикарбонилэтилена и 1,4-(4-карбокси-4-фенилокси)нонилоксикарбонилэтилена в абсолютном ТГФ, инициатор ДАК (2%). Селективно дейтерированный мономер М-1 получали по методике, описанной в работе [10]. Степень дейтерирования М-1, определенная из анализа интегральных интенсивностей остаточных протонов в спектре ПМР, составляет $98.0 \pm 0.2\%$. Полученные полимеры длительно кипятили в этаноле до полного удаления остатков мономера и низкомолекулярных продуктов и далее высаживали из раствора в толуоле этиловым спиртом.

ММ полимеров определяли методом ГПХ ("Knauer"), используя ПС-стандарт. Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальному сканирующем калориметре фирмы "Mettler" (скорость нагревания 10 град/мин), микроскопические измерения – на поляризационном микроскопе "ПОЛАМ-Р-211", снабженном нагревательной системой "Mettler FP-82". ИК-спектры снимали на спектрофотометре "Biorad" с темпе-

ратурной ячейкой, позволяющей регулировать температуру с точностью 0.2°C. Образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде пленки, находящейся между двумя пластинками КВг.

Спектры ЯМР ²H регистрировали на ЯМР-спектрометре MSL-500 фирмы "Bruker" на частоте 76.75 МГц. Использовали стандартную импульсную последовательность без применения развязки от протонов. В зависимости от температуры образца число сканирований, необходимых для регистрации ЯМР-спектра, составляло 40–100. Образец полимера (150 мг) находился в стандартной ЯМР-ампуле (диаметр 5 мм). Дегазацию полимера проводили, периодически нагревая образец в вакууме (10^{-2} мм рт. ст.) до температуры изотропизации. Стандартный температурный блок позволял контролировать температуру в пределах 300–450 К с точностью 0.1 К. Ориентацию ЖК-полимеров создавали, медленно охлаждая образец из изотропного расплава в нематическую фазу в магнитном поле ЯМР-спектрометра ($H = 11.7$ Тл).

Для изучения ориентационных упругих деформаций использовали метод пороговых переходов Фредерикса в магнитном поле [11]. Его применение для ЖК-полимеров подробно описано в работах [12, 13]. Для приготовления образцов использовали кварцевые стекла и линзы. Их поверхность обрабатывали концентрированной серной кислотой, промывали дистиллированной водой и отжигали при 120°C в течение 90 мин. Это дало возможность получить для исследованных сопо-

лимеров гомеотропные текстуры, при которых директор нематика перпендикулярен к поверхности подложки. Исследуя пороговые переходы Фредерикса в данной геометрии, определяли следующие параметры ЖК полимеров: двойное лучепреломление Δn , константы упругости продольного изгиба K_3 и отношения K_3/K_1 [11–13], где K_1 – константа упругости поперечного изгиба.

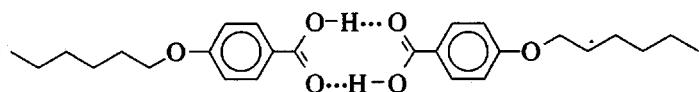
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовое состояние функционализированных ЖК-полимеров

Фазовое поведение ЖК-полимеров исследовали методами поляризационной микроскопии, ДСК и рентгеновского анализа. Нематическая N и смектическая A S_A -фазы образуют характерные мраморную и веерную текстуры соответственно. Переход $S_A \rightarrow S_F$ (смектическая F -фаза) не сопровождается текстурными изменениями. Температуру перехода $S_A \rightarrow S_F$ определяли по появлению ха-

терного пика на ДСК-кривых с теплотой плавления ~ 3.6 Дж/г. Текстуррентгенограммы N -, S_A - и S_F -фаз имеют характерный вид, ранее описанный в работах [9, 14]. Температуры фазовых переходов ЖК-полимеров и их молекулярно-массовые характеристики, измеренные методом ГПХ, приведены в таблице. Все полимеры имеют близкие ММ и невысокую полидисперсность.

Изменение длины гибкого фрагмента в кислотном компоненте практически не влияет на температуры просветления ЖК-фазы. В то же время его удлинение (увеличение числа метilenовых звеньев n в алифатической развязке) приводит к появлению смектических фаз. Наблюданное изменение фазового поведения полимеров, вероятно, вызвано различной тенденцией кислотного мономера к образованию водородных связей. Действительно, удлинение алифатической группы должно увеличивать вероятность образования межмолекулярных водородных связей между двумя кислотными фрагментами, принадлежащими соседним макромолекулам



Образование таких связей на уровне одной макромолекулы, по-видимому, затруднено вследствие относительно небольших длин основной цепи сополимеров. Это должно приводить к образованию удвоенной группы, проявляющей (в отличие от мономерной формы) мезогенные свойства [1]. Именно по этой причине образование S_A -фазы наблюдается для полимеров П-3, П-5 и П-6 с длинной алифатической развязкой ($n = 6$ и 9). Таким образом, формирование межмолекулярных водородных связей стимулирует проявление свойств, характерных для функциональных полимеров, образующих S_A -фазу с высокими температурами плавления (150–170°C). Следует отметить, что ЖК-полимеры с $m = 4$ являются более "смектогенными", чем полимеры с $m = 3$, что связано с большей длиной и четным числом атомов углерода m в концевой группе. Для полимеров П-4–П-6 наблюдаются более высокие температуры переходов (в среднем на 10°C), чем для полимеров П-1–П-3.

Изучение водородного связывания в функциональных ЖК-полимерах методом ИК-спектроскопии

Образование водородных связей в ЖК-полимерах П-1–П-6 исследовали методом ИК-спектроскопии. На рис. 1 приведен характерный ИК-спектр

полимера П-1 в области 1550–1800 см⁻¹. Видно, что в области карбонильного поглощения наблюдается ряд перекрывающихся полос. Фрагмент алкилоксибензойной кислоты имеет две характерные полосы при частотах 1684 и 1758 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям карбонила $\nu_{C=O}$ в карбоксильной группе. Согласно работам [15, 16], частота 1758 см⁻¹ соответствует свободной (мономерной) форме, а 1684 см⁻¹ димерной форме кислоты; полоса 1733 см⁻¹ принадлежит валентным колеба-

ниям карбонилов в смектической фазе. Согласно работе [17], валентные колебания карбонилов в смектической фазе наблюдаются в 1733 см⁻¹.

Полимер	$M_w \times 10^{-3}$	M_n/M_w	Фазовые переходы, °C
П-1	5.8	1.35	$G 25 N 97 I$
П-2	5.1	1.31	$G 14 N 94 I$
П-3	6.3	1.27	$G 15 S_F 44 S_A 73 N 100 I$
П-4	7.2	1.54	$G 18 N 109 I$
П-5	8.6	1.60	$G 12 S_A 93 N 110 I$
П-6	8.4	1.44	$G 12 S_A 94 N 111 I$

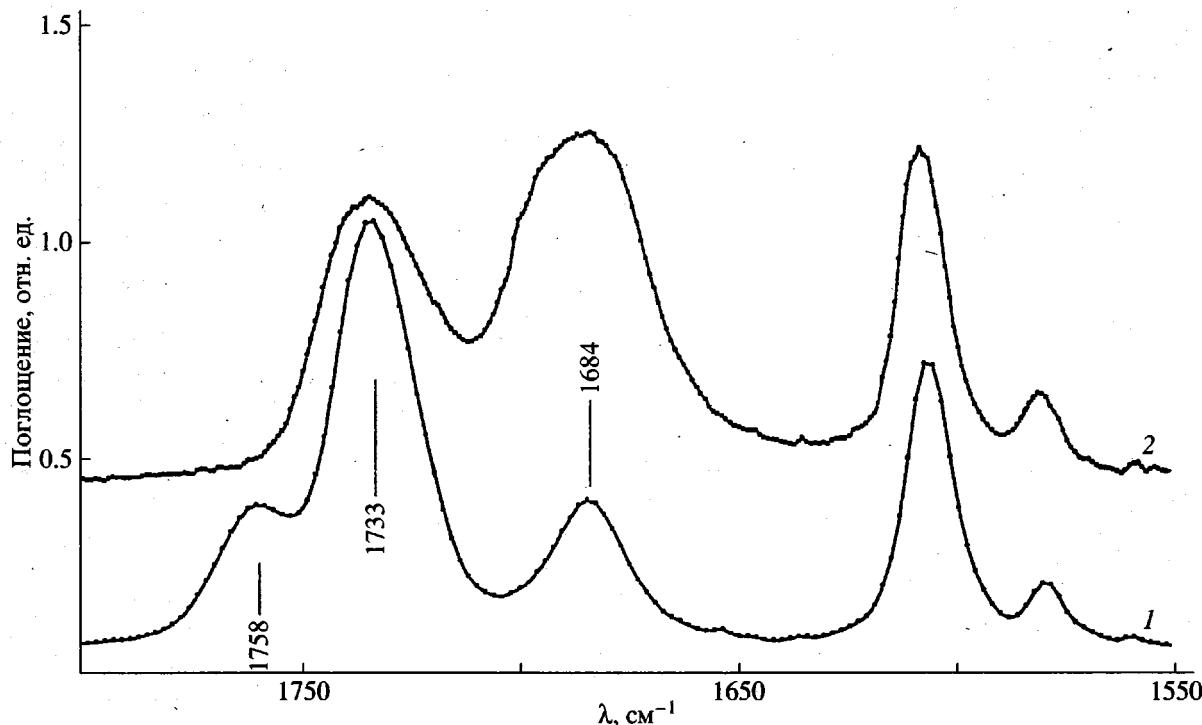


Рис. 1. ИК-спектры ЖК-полимеров П-1 (1) и П-7 (2) в области валентных колебаний $\nu_{C=O}$.

ниям $\nu_{C=O}$ сложноэфирной группы. Наличие достаточно интенсивной полосы свободной кислотной группы в полимерах П-1–П-6 указывает на стерические препятствия образования водородных связей в ЖК-полимерах. Для изучения влияния стерических факторов на характеристики водородного связывания был специально синтезирован и исследован гомополимер кислотного мономера

для самой длинной развязки ($n = 9$) длина кислотного мономера составляет только 20 Å, что меньше длины фенилбензоатной мезогенной группы (24 Å для полимеров с $m = 3$). Во-вторых, невысокая доля функциональных групп (30 мол. %), а также конфигурационная и композиционная неоднородность полимера, способствуют тому, что существенная часть кислотных групп не может димеризоваться.

Ниже представлены результаты исследования величины отношения оптических плотностей полос валентных колебаний $\nu_{C=O}$ свободных и связанных карбоксильных групп $\beta = I(\nu_{C=O} \text{своб}) / I(\nu_{C=O} \text{связ})$ в полимерах П-1–П-6 при 50°C.

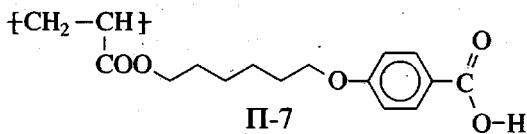
Образец	П-1	П-2	П-3	П-4	П-5	П-6
β	1.01	1.39	1.21	1.22	1.88	1.58

Исследование модельного соединения П-7 показало, что в полимере при комнатной температуре полностью отсутствуют свободные карбоксильные группы (рис. 1, спектр 2), которые полностью димеризованы. Аналогичный эффект наблюдался ранее для низкомолекулярных жидкких кристаллов, содержащих кислотные группы [15, 17].

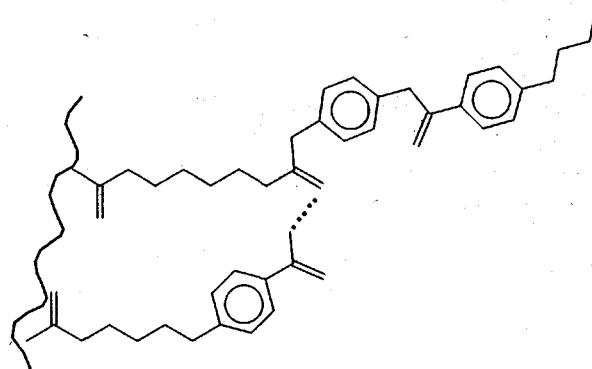
Появление стерических ограничений для реализации водородных связей в сополимерах вызвано двумя основными причинами. Во-первых, из-за различия в длине мезогенного и функционального фрагментов образование водородных связей возможно только при реализации упаковки с частичным перекрыванием мезогенных групп. Даже

Хорошо видно, что для полимеров П-1–П-3 параметр β подчиняется следующей закономерности: $\beta(\text{П-1}) < \beta(\text{П-3}) < \beta(\text{П-2})^2$. Для полимеров П-2 и П-3 β уменьшается с ростом длины алифатической развязки n . Данная закономерность хорошо описывается в рамках приведенной выше модели. В то же время полимер П-1 имеет самое низкое значение β , т.е. для самой короткой развязки

² Здесь и далее в скобках указан номер сополимера.



существуют наиболее благоприятные стерические условия для образования водородных связей. Аналогичная зависимость наблюдается также для ряда полимеров П-4–П-6. Для объяснения данного факта мы предполагаем, что в полимере с длиной гибкой развязки $n = 3$ преимущественно образуются внутримолекулярные водородные связи, а в полимерах с $n = 6$ и 9 – межмолекулярные. Ниже приведено изображение фрагмента полимерной цепи полимера П-1, образующего внутримолекулярные водородные связи (для удобства изображения атомы водорода опущены).



Хорошо видно, что для полимеров П-1 и П-4 имеется возможность образования внутримолекулярных водородных связей между кислотной группой и карбонилом сложноэфирной группы, соединяющей спейсер и ароматическое кольцо.

Помимо перечисленных факторов на соотношение свободных и связанных кислотных групп оказывает влияние температура. Из температурных зависимостей β для полимеров П-4–П-6 (рис. 2) следует, что увеличение температуры приводит к разрушению водородных связей, что проявляется в росте β . Приведенные зависимости $\beta(T)$ для всех изученных ЖК-полимеров П-4–П-6 носят одинаковый характер: $\beta(T)$ имеет две характерные области с разным углом наклона, соответствующие жидкокристаллической и изотропной фазам. Различные наклоны на зависимости $\beta(T)$ указывают, что на состояние водородных связей влияет также фазовое состояние ЖК-полимеров.

Исследование ориентации ЖК-полимеров в магнитном поле методом спектроскопии ЯМР ^2H

Спектр ЯМР ^2H определяется [18] главным образом квадрупольным взаимодействием ядер дейтерия, имеющих спин $I = 1$, с градиентом электрического поля, создаваемого связью $\text{C}-^2\text{H}$. Квадрупольное расщепление в основном определяется геометрией молекул и параметром порядка S . Поэтому, исследуя форму линии спектра ЯМР ^2H ,

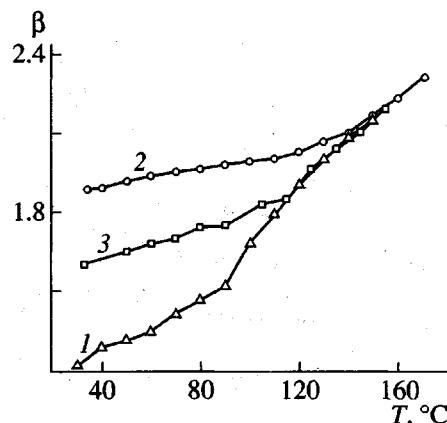


Рис. 2. Температурные зависимости параметра β для функционализированных ЖК-полимеров П-4 (1), П-5 (2) и П-6 (3).

возможно определение параметра порядка S жидкого кристалла [19].

На рис. 3 приведены ЯМР ^2H -спектры ЖК-полимера П-5, измеренные при разных температурах T . При 109°C наблюдается интенсивный одиночный пик, соответствующий изотропной фазе функционализированного ЖК-полимера. Понижение температуры приводит к образованию ориентированной ЖК-фазы, о чем свидетельствует появление двух симметричных сигналов с параметром квадрупольного расщепления $\Delta\nu_q$. Квадрупольное расщепление для *ортото*- и *мета*-дейтеронов одинаковое. Переход $N-I$ сопровождается интервалом двухфазности (2°C для П-4, П-5 и 12°C для П-6), на что указывает существование сигналов от ориентированной ЖК-фазы и узкого сигнала изотропного расплава.

В одноосной ЖК-фазе в случае быстрых молекулярных движений параметр порядка ароматических дейтеронов S связан с квадрупольным расщеплением $\Delta\nu_q$ простым соотношением

$$\Delta\nu_q = \Delta\nu_{q0}S, \quad (1)$$

где $\Delta\nu_{q0} = 34688$ Гц.

Температурные зависимости параметра порядка S жидкокристаллических полимеров П-4–П-6 в N - и S_A -фазах приведены на рис. 4. Данные зависимости имеют вид, типичный для низкомолекулярных [20] и полимерных [21, 22] жидких кристаллов. Переход из изотропной в ЖК-фазу сопровождается скачком параметра порядка (в данном случае ~ 0.25), а дальнейшее понижение температуры приводит к росту параметра порядка. Как видно из рис. 4, в пределах точности эксперимента ($\sim 4\%$) для полимеров П-5 и П-6 наблюдаются

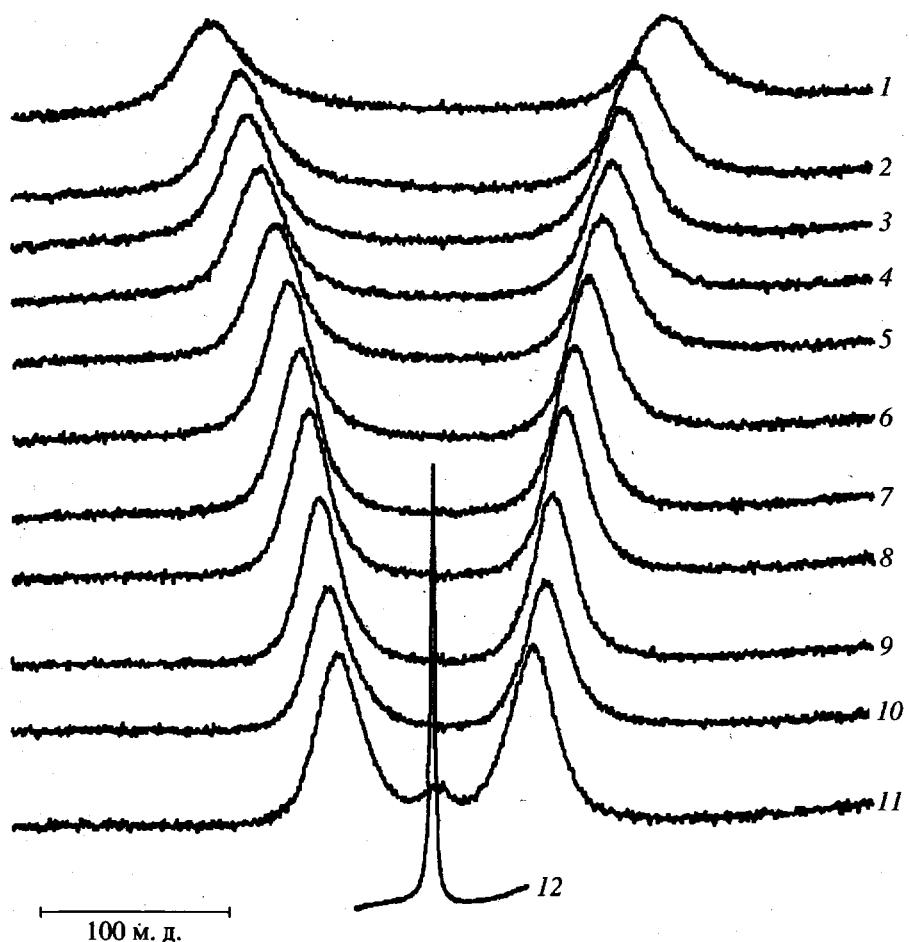


Рис. 3. Спектры ЯМР ^2H для полимера П-5 при различных температурах $\Delta T = T - T_{IN}$. $\Delta T = -69$ (1), -42 (2), -38 (3), -36 (4), -32 (5), -29 (6), -21 (7), -14 (8), -9 (9), -4 (10), -2 (11), 1°C (12).

близкие значения параметра порядка. В то же время полимер П-4 во всей температурной области имеет более высокие значения S : $S(\text{П-4}) > S(\text{П-5}) \approx S(\text{П-6})$. Таким образом, можно заключить, что образование внутримолекулярных водородных (по сравнению с межмолекулярными) в функционализованных ЖК-полимерах способствует формированию более ориентированных структур.

Двойное лучепреломление

На рис. 5 приведены зависимости двойного лучепреломления Δn от относительной температуры $\tau = T/T_{IN}$, полученные для исследованных сополимеров. Они имеют вид, обычный для низкомолекулярных [20] и полимерных [23–27] нематиков. В точке фазового перехода Δn меняется скачкообразно и затем при понижении температуры монотонно возрастает. Такой ход температурной зависимости двойного лучепреломления Δn обусловлен изменением параметра ориентационного

порядка S с температурой, поскольку величина Δn является однозначной функцией параметра S [28]. Следовательно, приведенные на рис. 5 кривые качественно отражают изменение параметра порядка с температурой для исследованных жидких кристаллов.

Отметим то обстоятельство, что величина Δn практически не изменяется при удлинении концевой гибкой группы мезогенного ядра на один атом углерода. Такое поведение отличает высокомолекулярные нематики от низкомолекулярных. Для последних обычно наблюдается значительное изменение Δn при удлинении концевых групп, обусловленное изменением параметра порядка S [20]. Следовательно, для изученных в данной работе гребнеобразных полимерных нематиков влияние длины концевых групп на степень межмолекулярного ориентационного порядка не столь значительно, как для низкомолекулярных жидких кристаллов. Более существенную роль, вероятно, играют гибкие фрагменты, связываю-

щие мезогенные группы с основной цепью полимера.

Двойное лучепреломление Δn сополимеров П-1–П-6 зависит от длины гибкого фрагмента между функциональной группой и основной цепью. В исследованной области температур $\Delta n(\text{П-1}) \geq \Delta n(\text{П-3}) \geq \Delta n(\text{П-2})$ и $\Delta n(\text{П-4}) \geq \Delta n(\text{П-6}) \geq \Delta n(\text{П-5})$. Изменение Δn в обоих рядах (рис. 5) исследованных нематиков может быть вызвано изменениями как параметра порядка S , так и отношения $\Delta\alpha/M$, где $\Delta\alpha$ и M – анизотропия поляризуемости молекул нематика и их ММ. Действительно, пренебрегая слабой зависимостью плотности ρ и среднего показателя преломления \bar{n} нематика от температуры и состава сополимера, зависимости рис. 5 можно описать, используя соотношение пропорциональности [20]

$$\Delta n \sim \Delta\alpha/M \times S \quad (2)$$

Для полимеров в соотношение (2) в качестве значений $\Delta\alpha$ и M можно подставлять величины $\Delta\alpha_0$ и M_0 , относящиеся к мономерному звену, так как оно является структурной единицей, ответственной за магнитооптические свойства высокомолекулярных нематиков [23, 26–27].

Величина $\Delta\alpha_0$ для исследованных сополимеров определяется главным образом анизотропией поляризуемости фениленовых циклов. Вклад анизотропии поляризуемости основной цепи и гибких фрагментов в величину $\Delta\alpha_0$ не превышает 10% [29]. Поэтому, учитывая химическое строение макромолекул сополимеров с различной длиной концевой группы $m = 3$ и 4, можно полагать, что для них величина $\Delta\alpha_0/M_0$ практически одна-ко-ва, а при удлинении гибкого фрагмента в функциональном компоненте $\Delta\alpha_0/M_0$ несколько уменьшается.

Из сказанного выше о величинах Δn и $\Delta\alpha_0$ следует, что для исследованных сополимеров S – некоторая средняя величина, характеризующая прежде всего среднюю ориентацию оптически анизотропных фениленовых циклов, расположенных как в мезогенных, так и в функциональных компонентах. Тогда можно сделать предварительный вывод: фениленовые циклы в макромолекулах полимеров П-1, П-4 ($n = 3$) и П-3, П-6 ($n = 9$) в среднем несколько более упорядочены, чем соответствующие циклы в молекулах П-2 и П-5 ($n = 6$). Это несколько отличается от результатов исследования степени ориентационного порядка методом ЯМР-спектроскопии. Однако следует отметить, что данные по двойному лучепреломлению относятся только к нематической фазе, в то время как исследования ЯМР проводились в более широком температурном интервале, охватывающем и смектичес-

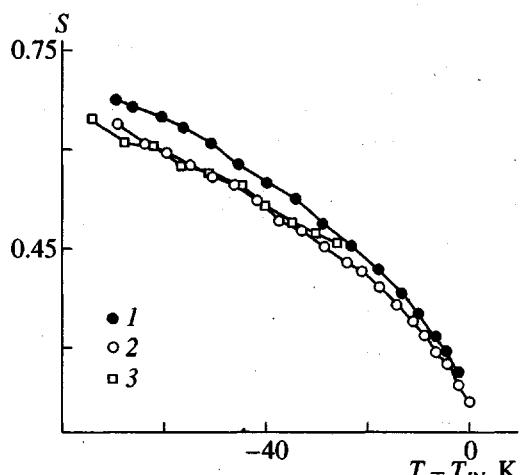


Рис. 4. Температурные зависимости параметра порядка S для ЖК-полимеров П-4 (1), П-5 (2) и П-6 (3).

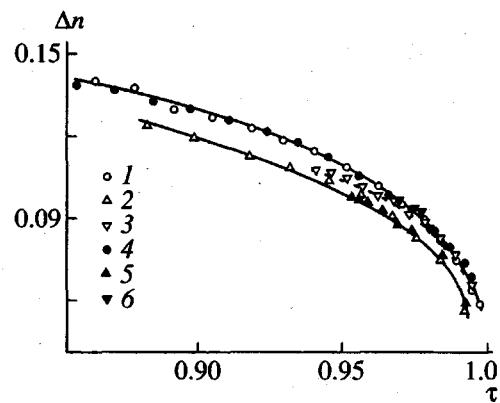


Рис. 5. Температурные зависимости двойного лучепреломления Δn для ЖК-полимеров П-1 (1), П-2 (2), П-3 (3), П-4 (4), П-5 (5) и П-6 (6).

кие фазы (рис. 4 и 5). Кроме того, данные ЯМР-спектроскопии характеризуют ориентационный порядок только селективно мечеными дейтерием фениленовых циклов мезогенных групп.

Константы ориентационной упругости

На рис. 6 в зависимости от температуры приведены значения отношения $K_3/\Delta\chi$ – экспериментально определяемой величины. Здесь $\Delta\chi$ – диамагнитная анизотропия единицы объема нематика. Как видно на рис. 6, значения $K_3/\Delta\chi$ для сополимеров П-1, П-2 и П-4 совпадают в пределах погрешности во всей исследованной области температур. Экспериментальные точки, полученные для остальных сополимеров, укладываются на данную зависимость $K_3/\Delta\chi$ от τ только при высоких тем-

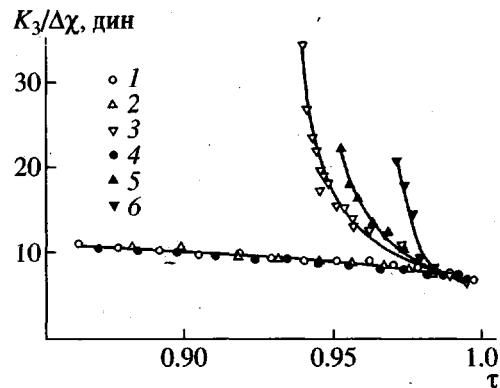


Рис. 6. Температурные зависимости отношения $K_3/\Delta\chi$ для ЖК-полимеров П-1 (1), П-2 (2), П-3 (3), П-4 (4), П-5 (5) и П-6 (6).

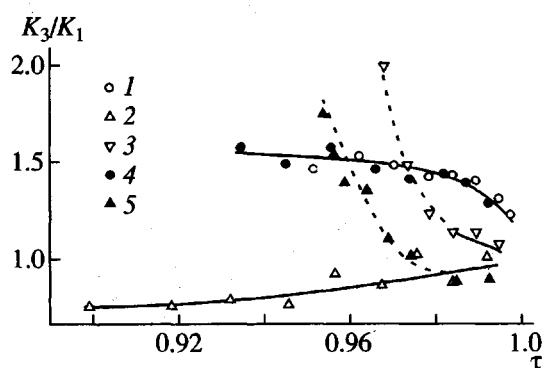


Рис. 7. Температурные зависимости отношения K_3/K_1 для сополимеров П-1 (1), П-2 (2), П-3 (3), П-4 (4) и П-5 (5).

пературах вблизи перехода $I-N$. При понижении температуры для сополимеров П-3, П-5 и П-6 наблюдается резкое увеличение значений $K_3/\Delta\chi$. Такой характер зависимостей $K_3/\Delta\chi$ от τ , полученных для этих сополимеров, объясняется флуктуациями смектического порядка в нематической фазе вблизи фазового перехода $N-S_A$. Критическое возрастание $K_3/\Delta\chi$ неоднократно наблюдалось для низкомолекулярных [20, 29] и полимерных [23, 25] жидкых кристаллов. При дальнейшем обсуждении экспериментальных данных мы не будем рассматривать температурный интервал, в котором возможно существование ближнего смектического порядка. Тогда можно заключить, что в пределах погрешности значения $K_3/\Delta\chi$ для всех исследованных сополимеров совпадают.

Как и двойное лучепреломление Δn , величина $K_3/\Delta\chi$ не зависит от длины гибкой концевой группы m в фенилбензоатном фрагменте. Иначе говоря, отношение $K_3/\Delta\chi$ исследованных гребнеобраз-

ных сополимеров слабо чувствительно к длине этих групп, что также отличает полимерные нематики от низкомолекулярных.

Что касается непосредственно константы упругости продольного изгиба K_3 , то для определения ее значений и обсуждения зависимости K_3 от длины гибкого спейсера n и концевых групп m , необходимо знать значение удельной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$. Величина $\Delta\chi$ в настоящей работе экспериментально не определялась. Однако можно оценить соотношение между значениями $\Delta\chi$ для исследованных сополимеров, используя выводы работы [30]. В ней показано, что величина мольной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi_m$ определяется анизотропией фениленовых циклов. Тогда с учетом химического строения исследованных сополимеров, можно считать, что величина $\Delta\chi$ не изменяется при удлинении гибкой концевой группы мезогенных ядер. При увеличении длины гибких фрагментов, соединяющих функциональные группы с основной целью сополимера, можно ожидать некоторого уменьшения значений $\Delta\chi$. Следовательно, при удлинении этих групп значение констант упругости продольного изгиба K_3 будет уменьшаться. Однако данное уменьшение вряд ли будет превосходить 20% при переходе от сополимеров с длиной связки $n = 3$ к ЖК-сополимерам с $n = 9$. Уменьшение значений K_3 при удлинении гибких фрагментов полимерной цепи ранее нами было обнаружено как для линейных полимеров [13], так и для гребнеобразных полимеров комбинированной структуры с мезогенными ядрами в основной и боковых цепях [26].

Как известно, наиболее чувствительной к изменению формы и размеров молекул нематического жидкого кристалла является величина отношения констант упругости продольного и попечерного изгибов K_3/K_1 [20]. Проведенные ранее исследования упругих свойств полимерных нематиков показывают, что при удлинении гибкого фрагмента, соединяющего жесткие мезогенные группы, отношение K_3/K_1 практически не изменяется [13, 25, 26]. Отметим, что данный результат был получен для полимеров с достаточно длинным спейсером. Увеличение длины мезогенных групп в полимерных жидкых кристаллах сопровождается ростом значений K_3/K_1 [13, 27]. При этом для высокомолекулярных нематиков с близкими по форме и размерам мезогенными группами значения K_3/K_1 практически совпадают [13, 25, 27].

Как видно на рис. 7, в исследованных сополимерах величина отношения K_3/K_1 сильно зависит от длины гибкого фрагмента, соединяющего функциональную группу с основной целью полимера:

$K_3/K_1(\Pi-1) > K_3/K_1(\Pi-3) > K_3/K_1(\Pi-2)$ и $K_3/K_1(\Pi-4) > K_3/K_1(\Pi-5)$. Исходя из сказанного выше, такое поведение представляется несколько неожиданным. Поскольку структура мезогенного ядра сополимеров одинакова, можно было ожидать, что $K_3/K_1(\Pi-1) \approx K_3/K_1(\Pi-2) \approx K_3/K_1(\Pi-3)$ и $K_3/K_1(\Pi-4) \approx K_3/K_1(\Pi-5)$.

Наблюдаемое изменение отношения K_3/K_1 в ряду исследованных сополимеров можно объяснить существованием внутри- и межмолекулярных водородных связей. Действительно, при увеличении длины гибкого фрагмента величина K_3/K_1 изменяется подобно тому, как меняется отношение числа водородно-связанных и свободных $1/\beta$ карбоксильных групп. Отношение K_3/K_1 максимально для полимеров П-1, П-4 с самой короткой развязкой, и минимально для полимеров П-2, П-5 с $n = 6$. Для полимера П-3 с самым длинным гибким фрагментом $n = 9$ отношение K_3/K_1 имеет промежуточное значение. Образование водородных связей приводит к возникновению новых или удлинению уже существующих мезогенных групп, что, вероятно, и сказывается на значениях отношения констант упругости K_3/K_1 .

Образование внутримолекулярной водородной связи в сополимерах П-1 и П-4 наиболее заметно сказывается на значениях K_3/K_1 не только в результате того, что для этих полимеров наиболее высока доля водородно-связанных кислотных фрагментов по сравнению с остальными ЖК-полимерами. Существенное влияние оказывает и тот факт, что в результате внутримолекулярного водородного связывания образуется новый удлиненный мезогенный фрагмент, содержащий три ароматических кольца. В то же время для полимеров с $n = 6$ и 9 удлинение мезогенных групп не столь значительно, что и проявляется в заметно меньших значениях K_3/K_1 для этих полимеров.

Е.Б. Барматов выражает благодарность Alexander von Humboldt Foundation (Germany) за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kato T., Frechet J.M.J. // Macromol. Symp. 1995. V. 98. P. 311.
2. Paleos C.M., Tsiorvas D. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. P. 1696.
3. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry. Weinheim: VCH, 1995.
4. Bazuin C.G. Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals // Ed. by Brostow W. London: Chapman and Hall, 1998. P. 59.
5. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1997. V. 23. № 3. P. 447.
6. Барматов Е.Б., Барматова М.В., Гроховская Т.Е., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 535.
7. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Barmatova M.V. // Col. Polym. Sci. 1998. V. 276. № 8. P. 662.
8. Barmatov E.B., Bobrovsky A.Yu., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1999. V. 26. P. 581.
9. Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 27. № 7. С. 1464.
10. Tao Юнцзе. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1999.
11. Fredericksz V.K., Zolina V.V. // Z. für Kristallogr. 1931. B. 79. № 1–4. S. 255.
12. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Степченков А.С., Алимов С.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 700.
13. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 4. С. 672.
14. Seddon J.M. // Handbook of Liquid Crystals / Ed. by Demus D., Goosby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. V. 1. P. 635.
15. Kato T., Uryu T., Kaneuchi F., Jin C., Fréchet J.M.J. // Liq. Cryst. 1993. V. 14. P. 1311.
16. Joesten M.D., Schaad L.J. Hydrogen Bonding. New York: Dekker, 1974.
17. Li Cui, Jinnan Liu, Ping Xie, Rongben Zhang // Liq. Cryst. 1999. V. 26. P. 605.
18. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford: Oxford Univ. Press, 1961.
19. Spiess H.W. // Colloid Polym. Sci. 1983. V. 261. № 3. P. 193.
20. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982.
21. Stroganov L.B. // Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by Shibaev V.P., Lui Lam. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.
22. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Stroganov L.B. // Modern Topics in Liquid Crystals / Ed. by Buka A. Singapore: World Scientific, 1993.
23. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1048.

24. Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 391–398.
25. Filippov A.P., Lindau J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999 (in press).
26. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скородюк С.С., Центель Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1357.
27. Andreeva L.N., Filippov A.P., Bilibin A.Yu., Tsvetkov V.N. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. (in press).
28. Tsvetkov V.N. // Acta phys.-chim. URSS. 1942. V. 16. № 3. P. 132.
29. Cladis R.E. // Phys. Rev. Letters. 1973. V. 31. № 19. P. 1200.
30. Цветков В.Н., Сосновский А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 13. № 9/10. С. 353.

Effect of Hydrogen Bonds on the Order Parameter and Elastic Constants of Comb-Shaped Liquid-Crystalline Copolymers

A. P. Filippov*, L. N. Andreeva*, E. B. Barmatov**, M. B. Barmatova**, S. Grande***,
F. Kremer***, and V. P. Shibaev**

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

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

***Leipzig University, Faculty of Physics and Ceosciences, Linnestr., 5
04103 Leipzig, Germany.

Abstract—Comb-shaped LC copolymers containing phenylbenzoate mesogenic groups and functional carboxyl groups, the derivatives of alkyloxybenzoic acid, with a variable number n of methylene groups in a spacer ($n = 3, 6$, and 9) were synthesized. The effect of hydrogen bonds on the phase state and properties of LC polymers was examined. It was established that an increase in the length of a flexible fragment in the functional monomer unit ($n = 6$ and 9) assists formation of intermolecular hydrogen bonds; for a short spacer ($n = 3$), intramolecular hydrogen bonds are predominantly formed. The appearance of intra- and intermolecular hydrogen bonds affects the values and the temperature dependences of birefringence, the order parameter, and the orientational elastic constants of the LC copolymers under study.