

УДК 541.64:539.199

РЕПТАЦИОННЫЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ РАСПРЯМЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ¹

© 2004 г. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

Российской академии наук

194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 18.03.2004 г.

Принята в печать 18.07.2004 г.

В термотропных жесткоцепных ЖК-полимерах спонтанное изменение порядка при повышенных температурах связано со специфической подвижностью распрямленных макромолекул, совершающих высокочастотные конформационные движения в очень органическом пространстве. На основе трубчатой модели оценены величины рептационных продольных перемещений макромолекул в зависимости от времени с использованием данных ЯМР для сополимера 4-гидробензойной и 6-гидрокси-2-нафтоиновой кислот. Обсуждается связь скорости рептаций с временами структурных перестроек и показано, что змеевидное движение жестких цепей можно представить наглядно и оценивать количественно.

Крупномасштабное движение макромолекул играет важную роль в структурных перестройках полимеров. Сегментальное движение гибких цепей исследуется как теоретически, так и экспериментально. Для описания перемещения (рептации) гибких цепей как целого в растворах и расплавах (выше температуры стеклования) успешно используется предложенная Эдвардсом модель трубок [1–4]. С появлением жесткоцепных термотропных ЖК-полимеров возникла необходимость особого подхода к проблеме крупномасштабного движения жестких макромолекул, которые не стремятся свернуться в клубок, так как их персистентная длина слишком велика. При температуре термотропного перехода, т.е. в состоянии ЖК-расплава, цепи могут оставаться распрямленными и сохранять высокую взаимную ориентацию. Это делает затруднительным непосредственное перенесение на них теоретических представлений, разработанных для описания теплового движения гибких цепей. Эксперимент показывает, что при специальной термообработке (длительном прогревании вблизи температуры термотропного перехода) в ЖК-полимерах могут происходить крупномасштабные процессы самоорганизации [5, 6], для осуществления которых

цепи должны перемещаться на значительные расстояния в “поисках партнера”.

В данной работе рассматривается модель, позволяющая количественно описать продольные рептационные перемещения макромолекул в ЖК-расплаве, образованном сильно распрямленными жесткими цепями. При этом используются как полученные нами экспериментальные данные, так и теоретические разработки упомянутых в работах [1–4] авторов, которые мы пытались приспособить для решения нашей специальной задачи.

Ранее было показано, что для изучения крупномасштабного движения макромолекул в термотропных сополиэфирах в ЖК-состоянии может быть использован метод ЯМР широких линий (резонанс протонов) [7–9]. Для ряда высокоориентированных термотропных полностью ароматических сополиэфиров было обнаружено, что с повышением температуры при переходе полимера в состояние ориентированного ЖК-расплава ЯМР-спектры расплава в целом оставались широкими, что характерно для твердого тела, но распадались на ряд узких перекрывающихся компонент, симметрично расположенных относительно центра. Как известно, спектры расплавов гибкоцепных полимеров и других нежидкокристаллических веществ представляют собой узкую одиночную линию [10]. В этом принципиальное различие ЯМР-спектров расплавов ЖК-сополиэфиров и гибкоцепных полимеров. Примеры спект-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32589).

E-mail: evg.egorov@mail.ioffe.ru (Егоров Евгений Аркадьевич).

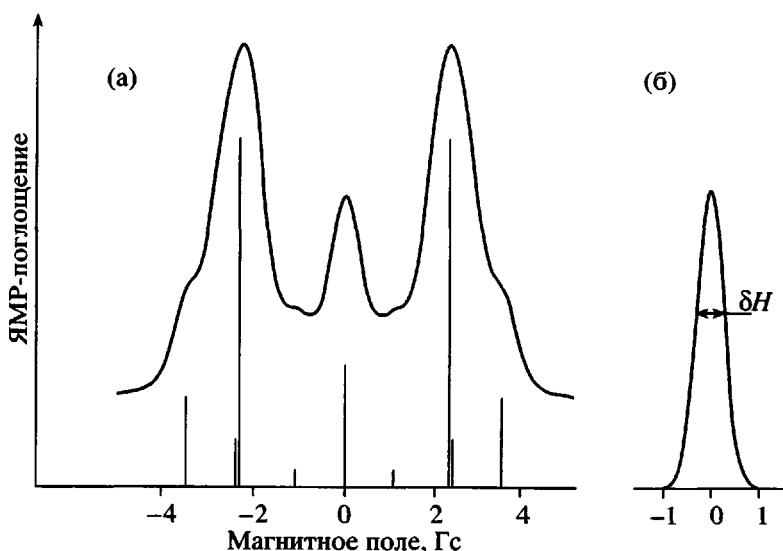
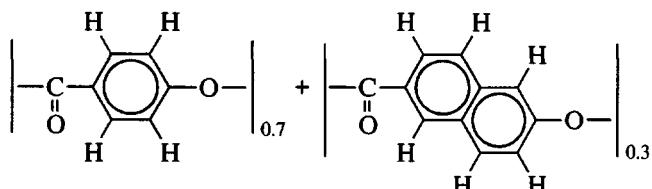


Рис. 1. Спектр ЯМР свежесформованных волокон Vectra при 553 К (а) и компонента (любая) спектра в увеличенном масштабе (б). а – ось ориентации совпадает с направлением магнитного поля спектрометра; вертикальные линии – рассчитанные компоненты спектра; б – центр каждой компоненты совпадает с положением соответствующей линии на рис. 1а, площадь пропорциональна высоте этой линии.

ров термотропных ЖК-полимеров, их трансформация в зависимости от температуры и связь этих изменений с движением цепей подробно обсуждались ранее [7–9]. Согласно указанным работам, информация о молекулярном движении извлекается на основе анализа формы спектра. Известно, что спектры от изолированных одиночных протонов, протонов, объединенных в пары и тройки, должны состоять соответственно из одной, двух и семи линий [11, 12]. Ниже температуры термотропного перехода (твердое состояние) компоненты спектра сильно размываются из-за большого диполь-дипольного магнитного взаимодействия протонов соседних групп и макромолекул [10]. При размораживании характерного для ЖК-состояния кооперативного движения цепей межмолекулярный вклад усредняется до очень малой, но конечной величины, и в результате структура спектра, обусловленная взаимодействием протонов внутри групп, проявляется. Появление такой структуры в ЯМР-спектре можно рассматривать как признак перехода вещества в ЖК-состояние: кроме локальных ротаций [13] возникают непрерывные высокочастотные конформационные движения цепей. Из исследованных ранее сополиэфиров наиболее удобным для детального изучения движения распрямленных жестких макромолекул оказались высокоориентированные волокна статистического сополимера 4-гидробензойной и бигидрокси-2-нафтойной кислот:



Этот сополиэфир под маркой Vectra A950 производится фирмой “Hoechst-Celanese Corp”. Его преимущества как модельного соединения следующие: не слишком высокая температура термотропного перехода (около 550 К), из него получаются высокоориентированные волокна [13], его ЯМР-спектр очень информативен, а структурные превращения в нем хорошо изучены [14].

На рис. 1а приведен спектр свежесформованных волокон Vectra при 553 К. В макромолекуле Vectra A950 протоны объединены только в пары и триады, поэтому спектр этого сополиэфира состоит из девяти линий, обозначенных на рис. 1а вертикальными отрезками. Расстояние между компонентами в спектре и их интенсивность подаются точному расчету при заданных расстояниях между протонами в группе (брались из литературы) и средних во времени ориентациях межъядерных векторов относительно магнитного поля спектрометра [11, 12]. Эти средние ориентации определяются амплитудой колебаний фрагментов относительно оси волокна, т.е. высокочастотными изгибными движениями цепи. Для значительного упрощения расчета при про-

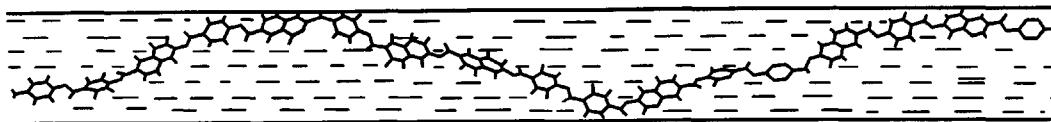


Рис. 2. Модель движущейся макромолекулы в трубке.

ведении эксперимента волокна располагались в спектрометре вдоль магнитного поля. При этом все девять линий оказывались хорошо разрешенными, что особенно заметно при записи спектров в виде первой производной [7, 9]. ЯМР-спектр ориентированных волокон в ЖК-состоянии можно представить теоретически как сумму отдельных линий, каждая из которых размыта по закону Гаусса за счет остаточного межмолекулярного магнитного взаимодействия.

На рис. 1б в увеличенном масштабе приведена одна из составляющих спектра, ее ширина δH определяется остаточным (неусредненным) межцепным магнитным взаимодействием, т.е. отражает интенсивность взаимного перемещения фрагментов цепей [10], а положение центра соответствует положению линии на рис. 1а. Методом итераций можно добиться хорошего совпадения теоретического спектра с экспериментальным; тогда по положению компонент и соотношению их интенсивностей можно сделать заключение об угловой амплитуде быстрых колебаний фрагментов цепей относительно оси ориентации; эти колебания происходят в плоскостях, проходящих через ось ориентации волокна. На такие высокочастотные релаксационные колебания накладываются еще ротационные движения звеньев, что следует из анализа спектров, записанных при разной ориентации волокон относительно магнитного поля спектрометра. В результате цепь движется подобно змее в трубе. Угловая амплитуда Φ_0 колебаний локальных директоров звеньев (векторов, характеризующих направление звеньев относительно оси ориентации) была оценена так: Φ_0 – не более 30° (для нафтиловых фрагментов несколько меньше, чем для фениленовых). Отсюда средняя во времени степень распрямленности цепи в расплаве (отношение расстояния между концами к контурной длине), равная среднему $\cos \Phi$, оказывается более 0.9. “Запрет” фрагментам при движении отклоняться от оси ориентации на угол более 30° отражает пространственные ограничения конформационного движения цепей: движение осуществляется в пределах виртуальной нанотрубки диаметром около 20 Å, ориентированной вдоль оси волокна (рис. 2). Такое движение было названо квазисегментальным [7]. То, что ква-

зисегментальное движение приводит к усреднению межмолекулярного магнитного взаимодействия протонов, означает следующее: изменение конформации цепей происходит непрерывно и быстро, с характеристическим временем не более 10^{-5} с [10]. Приведенная на рис. 2 модель движения отдельной цепи позволяет по аналогии с работами [1–4] ставить вопрос о вероятности рептационных перемещений центра тяжести цепи в зависимости от времени.

В моделях Эдвардса–де Женна [1, 2] предполагается, что трубка сильно изогнута, ее границы определяются стерическими факторами, а диаметр трубы больше сегмента Куна. За счет истинного сегментального движения гибкой цепи в трубке могут случайно возникать локализованные “избытки длины” (локальные повышения плотности), которые в следующие моменты будут перемещаться вдоль оси изогнутой трубы в соответствии с законами статистики. Считается, что такими элементарными актами обеспечивается перенос массы – происходит диффузия центра тяжести цепи вдоль трубы.

Принципиальные отличия предлагаемой нами трубочной модели (рис. 2): трубка распрямленная и ориентирована вдоль оси волокна; диаметр трубы много меньше сегмента Куна, поэтому сегментальное движение, связанное с поворотно-изомерными переходами, в ней невозможно; пространственные ограничения в плоскости, перпендикулярной оси ориентации, определяются ЖК-природой полимера: окружающие “выделенную цепь” макромолекулы образуют некоторое среднее поле, препятствующее поперечным смещениям элементов цепи [4]; в первом приближении трубы рассматривается как бесконечная.

Для описания поступательного движения сильно распрямленной цепи в прямой трубке (рис. 2) воспользуемся основными представлениями теории рептаций [1–4], но учтем специфику нашей задачи. Уточним принятую модель. Выделенная цепь, состоящая из N звеньев, заключена в узкую трубку, характеристическое время конформационных перестроек в пределах трубы $\tau_c < 10^{-5}$ с. Цепь находится в “среде”, имеющей вязкость η . Заменим реальную цепь модельной, состоящей из $N + 1$ связанных шариков радиуса a ; длина всех

звеньев цепи (расстояния между соседними шариками) одинакова. Мы вправе воспользоваться формулой (8.11) из работы [2] для коэффициента диффузии D цепи вдоль трубы независимо от изогнутости последней:

$$D = D_1/N, \quad (1)$$

где $D_1 = kT/6\pi\eta a$, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Для изогнутых трубок понятия “диффузия вдоль трубы” и “поступательная рептация” различаются [2]: диффузия внутри трубы происходит по искривленной в трех измерениях линии, воспроизводящей форму трубы; поступательная рептация – перемещение по прямой в одном направлении. Поэтому расстояние, проденное цепью по изогнутой трубке за время t , существенно больше рептационного смещения. Коэффициент продольной рептации может быть записан как Db^2 , где b – степень распрямленности цепи (отношение расстояния между концами к контурной длине). Для изогнутых подобно свободно-сочлененной цепи трубок $b^2 \sim 1/N$. Для нашей модели (рис. 2) коэффициенты рептации и диффузии практически совпадают: $b^2 \sim 0.9$. Отсюда среднеквадратичное смещение центра тяжести цепи за время t составит

$$\langle x^2 \rangle = 2Db^2 t = (kT/3\pi\eta aN) \times 0.9t \quad (2)$$

С точки зрения перестроения структуры величина $\langle x^2 \rangle$ представляет интерес, поскольку при структурообразовании цепи должны перемещаться на расстояния, по крайней мере соизмеримые с длиной мономерного звена. Для количественной оценки продольной рептации цепи надо оценить величины, входящие в формулу (2). Температура известна – 550 К; допустим, $a = 3 \text{ \AA}$ (это средняя величина между размером нафтилинового и фениленового циклов); ММ исследуемого со полиэфира около 20000, а среднего мономерного звена – 135, “мономер” содержит два шарика, поэтому положим $N = 300$. Осталось оценить η . Если бы на каждую выделенную цепь приходилась своя трубка, то плотность материала была бы на порядок меньше реальной (это часто упускается из вида). Следовательно, стенки трубы проницаемы для соседей. Будем считать, что кроме выделенной цепи в трубу “случайно” проникают фрагменты соседних цепей. Они-то и создают “среду”, эквивалентная вязкость η которой нас интересует. Движение фрагментов цепей гораздо более высокочастотное, чем движение цепей как цело-

го; взаимодействие фрагментов среды с выделенной цепью близкодействующее, быстро затухающее вдоль цепей. Поэтому в первом приближении отвлечемся от цепного строения “среды” и с точки зрения сопротивления движению выделенной цепи будем рассматривать ее как низкомолекулярную вязкую жидкость.

Согласно теории ЯМР [10], линия поглощения жидкости узкая, но конечная; ее ширина δH пропорциональна отношению вязкости η к температуре T . Будем считать, что эта закономерность выполняется для компонент спектра (рис. 1б), их ширина, равная 0.6 Гц, определяется остаточным магнитным взаимодействием со “средой”, быстро затухающим с расстоянием. Для ориентировочной оценки вязкости “среды” воспользуемся приведенной в работе [15] экспериментальной зависимостью $\delta H = f(\eta/T)$ для глицерина, вязкость которого с температурой изменялась в пределах четырех порядков. Согласно этой работе (см. также работу [10, рис. 32]), ширине линии $\delta H = 0.6 \text{ Гц}$ соответствует $\eta/T = 4.3$, откуда $\eta = 2400 \text{ П}$ – величина, вполне разумная для характеристики “среды”. Теперь среднеквадратичное смещение за время t рептирующей в ориентированном расплаве цепи может быть оценено количественно:

$$\langle x^2 \rangle = 3.4 \times 10^3 t [\text{\AA}^2] \quad (3)$$

Величину $X = (\langle x^2 \rangle)^{1/2}$ обычно рассматривают как среднюю характеристику смещения. При ее использовании для теоретических построений следует иметь в виду следующее: при нормальном (гауссовом) распределении вероятность смещения цепи за время t_i на величину X_i больше или равна 0.3174; нормальное распределение нарушится, если конец (или фрагмент) цепи окажется закрепленным (например, в образовавшемся кристалле), – рептация станет односторонней. Ниже приведены рассчитанные вероятные смещения модельной цепи за разные промежутки времени.

$t, \text{ с}$	10^{-4}	1	60	3600	18000
$X, \text{\AA}$	0.6	58	450	3500	7800

Время 18000 с (5 ч) соответствуют среднему времени термообработки свежесформованных волокон Vectra A950.

Скорость рептаций в молекулярном масштабе оказалась довольно высокой. Очевидно, именно по-

этому крупные структурные перестроения в мезофазе, например переходы смектик–нематик [14], происходят практически без запаздывания. Другое дело кристаллизация – образование в расплаве стабильных трехмерных структур. Из приведенных выше данных видно, что не скорости поиска “партнера” лимитируют кристаллизацию, а, по-видимому, вероятность встречи одновременно большого числа партнеров, достаточного для образования устойчивого кристаллита. Эта вероятность может быть оценена при известном времени кристаллизации, массе возникших кристаллов и скорости рептационных перемещений цепей с поправкой на их замедление на последних стадиях кристаллизации.

Очевидно, вопросы конкретной связи молекулярной динамики и структурных перестроений в термотропных ЖК-полимерах могут изучаться на уровне более детальном, чем при скейлинговом подходе.

Эту работу мы рассматриваем как первую попытку моделирования специфического поведения жестких цепей в высокоориентированном ЖК-расплаве. При использовании в модели представления о бесконечной трубке не учитывались такие термодинамические ограничения продольных перемещений цепи, как барьеры, определяющие смектическую слоевую структуру, или наличие второй (более жесткой) фазы. Некоторые подобные ситуации, в разной степени влияющие на статистику цепи, мы предполагаем изучить в дальнейшем.

Авторы благодарят Н.Ф. Фаткуллина за полезные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
- Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
- Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.
- Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
- Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Плате Н.А. М.: Химия, 1988.
- Савицкий А.В., Билибин А.Ю., Горшкова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 143.
- Egorov E.A., Zhizhenkov V.V., Gorshkova I.A., Savitsky A.V. // Polymer. 1999. V. 40. № 13. P. 3891.
- Егоров Е.А., Савицкий А.В., Жиженков В.В., Горшкова И.А. // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 5. С. 859.
- Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1119.
- Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
- Pake G.E. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 4. P. 327.
- Andrew E.R., Bersohn R. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 2. P. 159.
- Allen R.A., Ward I.M. // Polymer. 1991. V. 32. № 2. P. 202.
- Антипов Е.М., Артамонова С.Д., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 800.
- Blombergen N., Purcell E.M., Pound R.V. // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 679.

Reptation Movements of Extended Macromolecules in Highly Oriented Liquid-Crystalline Polymers

E. A. Egorov and V. V. Zhizhenkov

*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

Abstract—In thermotropic rigid-chain LC polymers, spontaneous changes in their order at elevated temperatures are due to specific mobility of extended macromolecules, which accomplish their high-frequency conformational movements in a rather confined space. In terms of the tube model, reptational longitudinal displacements of macromolecules were determined as a function of time on the basis of the NMR data obtained for the copolymer of 4-hydroxybenzoic and 6-hydroxy-2-naphthoic acids. Relation between the reptation rate and the times of structural rearrangements was discussed; it was shown that the snakelike motion of rigid chains could be visualized and quantitatively estimated.