

УДК 541.64.539.199.535.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА С НЕЛИНЕЙНЫМ Т-ОБРАЗНЫМ МЕЗОГЕННЫМ ФРАГМЕНТОМ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ¹

© 2004 г. Л. Н. Андреева*, С. В. Бушин*, Е. В. Беляева*,
М. А. Безрукова*, М. Н. Большаков*, Н. В. Климова**, Л. И. Рудая**,
Т. А. Юрре**, В. В. Шаманин*, С. С. Скороходов*

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

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)
198013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Поступила в редакцию 19.03.2003 г.
Принята в печать 24.09.2003 г.

Синтезирован термотропно мезогенный ароматический полиэфир с нелинейной Т-образной структурой жесткого фрагмента, обусловленной бензоильным заместителем. Определены интервалы существования ЖК-фазы в массе в зависимости от ММ, измерены характеристические вязкости $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D и оптические коэффициенты сдвига для фракций полимера в диоксане. ММ фракций $M_{\eta D}$ $(2.4-13.4) \times 10^3$ найдены из $[\eta]$ и D с использованием гидродинамического инварианта $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/К. Гидродинамическое поведение макромолекул описывается моделью протекаемого червеобразного клубка. Длина сегмента Куна $A = 35 \times 10^{-8}$ см оценена из гидродинамических исследований. Найденная по данным динамооптических и гидродинамических исследований разность поляризуемостей мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$ соответствует его структуре. На основе принципа аддитивности гибкостей выполнен анализ конформационных свойств полиэфира. Показано, что введение бензоильного заместителя в мезогенный фрагмент приводит к уменьшению энергии сопряжения и нарушению компланарности сложноэфирной группы.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования молекулярных характеристик мезогенных ароматических полиэфиров (АПЭ), в которых варьировались строение и длина как жестких ариленовых, так и разделяющих их гибких фрагментов, представлены в ряде работ [1–12].

Наиболее детальные исследования конформационных свойств в разбавленных растворах и поведения нематической фазы ЖК-расплавов под воздействием внешних полей проведены для АПЭ, у которых мезогенным ядром был тереф-

талоил ди-*n*-оксibenзоат. Установлено [3, 4], что образованию термотропной нематической фазы способствует увеличение молекулярной подвижности мезогенных звеньев в цепях полимера. При этом внутримолекулярная ориентационная подвижность жестких мезогенов определяется строением, гибкостью и длиной спейсеров, соединяющих эти фрагменты [3].

Сравнительные исследования поли[(*n*-этиленгликоль-терефталат-ди-*n*-оксibenзоатов)] при $n = 2, 3$ и 4 [5] показали, что при повышении подвижности мезогена с увеличением длины гибкого фрагмента константа упругости продольного изгиба уменьшается. Симбатное изменение равновесной жесткости молекулярной цепи в растворе и константы упругости продольного изгиба наблюдалось также в работах [6, 7].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32292а и 01-03-32376а).

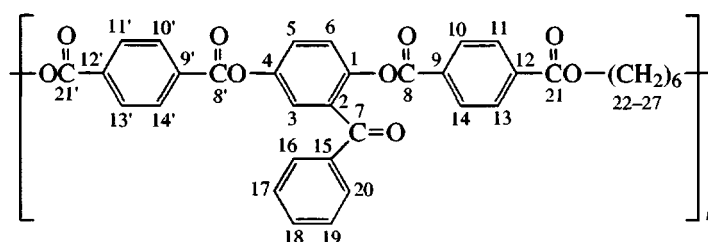
E-mail: bushin@imc.macro.ru (Бушин Станислав Васильевич).

Влияние типа включения мезогенного фрагмента в цепь на конформационные свойства АПЭ и свойства нематических расплавов во внешних полях исследовано в работах [8, 9] для полифенилтерефталат-бис-(4-оксибифенил-4'-карбонил)а и политерефталат-бис-(4-оксибифенил-3'-карбонил)а. Переход от *пара*- к *мета*-включению бифениленовых фрагментов в основную цепь привел к увеличению внутримолекулярной ориентационной подвижности мезогенов (уменьшению отношения A/λ , где A – длина сегмента Куна, λ – длина мономерного звена) и, как можно

было ожидать, к уменьшению константы упругости продольного изгиба.

В настоящей работе изучены фракции термотропно мезогенного линейного ароматического полиэфира с нелинейным Т-образным мезогенным фрагментом в основной цепи. Исследование проведено методами молекулярной гидродинамики (вискозиметрия, поступательная диффузия), а также ДЛП в потоке.

Структурная формула этого полиэфира (АПЭ-1) представлена ниже.



В отличие от ранее исследованных АПЭ, в которых мезогенным ядром являлся терефталатди-*n*-оксибензоат [2, 3], в центральную фениленовую группу мезогенной триады АПЭ-1 введен весьма объемный боковой заместитель, значительно снижающий симметрию мезогенного ядра. Наличие данного заместителя оказывает влияние на конформационные свойства нелинейного мезогенного фрагмента. Ранее было показано [10, 11], что при введении ароматических заместителей в фениленовые циклы цепей *пара*-ароматических полиэфиров уменьшается их равновесная жесткость.

Однако эффект бензоильной группы в качестве заместителя в сопоставлении с фенильной [10, 11] предполагает не только увеличение объема ароматического заместителя, но и влияние карбонильной составляющей на характер электронного сопряжения и распределение электронной плотности в мезогенном фрагменте. Следует также отметить, что введение бензоильного заместителя в ароматическое ядро триады приводит к образованию “бензофеноновой структуры”. Производные бензофенона широко используются в исследовании фотохимических свойств молекул как в органической, так и в полимерной химии и физике [13].

Цель настоящей работы – определить интервалы существования ЖК-фазы в массе в зависи-

мости от ММ, а также исследовать методами молекулярной гидродинамики и оптики влияние бензоильного бокового заместителя на конформационные свойства молекулярной цепи АПЭ-1 в целом, а также на подвижность сложноэфирных связей Т-образного мезогенного ядра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли[2-бензоил-1,4-бис-(*n*-карбоксихександиоло)бензоил]бензол (АПЭ-1) синтезировали безацепторной поликонденсацией бис-(4-хлорформил-бензоил)-2-бензоил-гидрохинона, полученного из бис-(4-карбоксихександиоло)2-бензоил-гидрохинона (I) [14], с гександиолом в дифенилоксиде при 200°C.

Предварительную очистку АПЭ-1 осуществляли переосаждением из реакционного раствора в метанол и повторным переосаждением из хлороформа в изопропанол. Очистку растворителей и гександиола проводили по известным методикам [15].

Бис-(4-хлорформилбензоил)-2-бензоил-гидрохинон

К смеси кислоты I (1.05 г, 2.06 ммоль) и 8 мл SOCl_2 (13.0 г, 110 ммоль), нагретой до 60°C, добавляли каталитическое количество ДМФА (2 капли) и реакционную массу медленно нагревали до ки-

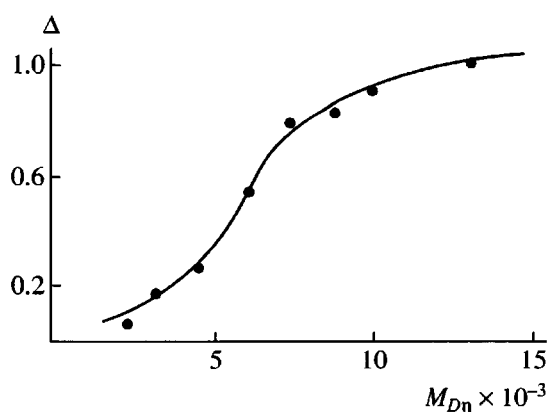


Рис. 1. Интегральное ММР образца АПЭ-1 по результатам его фракционирования.

пения. При нагревании кислота I переходила в раствор, который кипятили еще 2 ч. Избыток SOCl_2 отгоняли, добавляли к остатку 10 мл бензола и с ним отгоняли следы SOCl_2 . Остаток дважды кристаллизовали из 10 мл сухого бензола, каждый раз декантируя раствор с кристаллов. Сушили в эксикаторе под вакуумом над P_2O_5 . Выход 0.833 г (74%), $T_{\text{пл}} = 164\text{--}167^\circ\text{C}$.

Найдено, %: С 63.44; 63.56. Н 3.09; 3.16. Cl 13.06; 13.12.
Для $\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Cl}_2$
вычислено, %: С 63.64; Н 2.95; Cl 12.95.

*Поли[2-бензоил-1,4-бис-(*n*-карбокси-гександиоло)бензоил]бензол*

В поликонденсационную термостойкую пробирку объемом 15 мл загружали 0.631 г (1.15 ммоль) бис-(4-хлорформилбензоил)-2-бензоил-гидрохинона, 0.136 г (1.15 ммоль) 1,6-гександиола, и 3.5 мл (4.03 г) дифенилоксида. Реакцию проводили в токе азота, быстро нагревая до 140°C , затем медленно до 200°C и выдерживая при этой температуре в течение 3 ч. Полученный раствор самопроизвольно охлаждался до 50°C , и его выливали при перемешивании в 200 мл охлажденного метанола. Выпавший осадок отфильтровали, растворяли в 25 мл CHCl_3 и переосаждали в 300 мл изопропанола. Сушили в вакууме. Выход 0.560 г (82%). Характеристическая вязкость $[\eta] = 0.30$ дл/г в CHCl_3 . Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 20°C): δ_{C} (м.д.) = 193.394 (C_7); 163.559, 164.045, 165.637 (д. C_8 , C_8 ; с. C_{21} , C_{21}); группа полос от

123.696 до 137.050 (C_{9-12} , C_{9-12} , C_{15-20}); 65.457 (C_{22} , C_{27}); 29.603 (C_{23} , C_{26}); 25.758 (C_{24} , C_{25}).

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре "Brucker AM-500" (рабочая частота 125 МГц для ^{13}C). Внутренний стандарт тетраметилсилан. Для снятия спектров использовали 15%-ные растворы полимера в CDCl_3 . Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе "Perkin-Elmer".

Фракции получали дробным осаждением этанолом из раствора исходного образца в диоксане. По результатам фракционирования на рис. 1 представлено интегральное ММР исходного образца.

Методы исследования

Определяли характеристическую вязкость $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D и двойное лучепреломление в потоке исходного образца и фракций полимера в диоксане (плотность $\rho_0 = 1.034$ г/см 3 , вязкость $\eta_0 = 1.265$ мПа с при 24°C).

Характеристическую вязкость измеряли по стандартной методике в капиллярном вискозиметре Оствальда. Константы Хаггинса колеблются около средней величины 0.5. Величины $[\eta]$ для раствора в диоксане приведены в табл. 1.

Коэффициенты поступательной диффузии D определяли на поляризационном диффузомере [1] в растворах концентрации c , не превышающей 0.1×10^{-2} г/см 3 . Среднее значение инкремента показателя преломления dn/dc полимера в диоксане, найденного по площадям под интерференционными кривыми, составляет 0.11.

ДЛП измеряли на установке с визуальной регистрацией эффекта, используя титановый динамооптиметр с внутренним ротором диаметром 3, высотой 4 см и шириной зазора между ротором и статором 0.035 см. Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.038$ (λ – длина волны зеленой линии ртути). Наблюдаемое положительное ДЛП как для растворов (Δn), так и для растворителей (Δn_0) пропорционально градиенту скорости потока g . Величина двойного лучепреломления диоксана $\Delta n_0/g = 0.2 \times 10^{-12}$ с $^{-1}$. Измерения проводили в об-

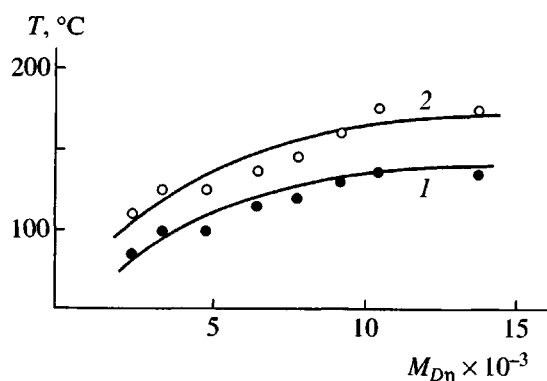


Рис. 2. Температуры фазовых переходов АПЭ-1 в зависимости от ММ: 1 – переход в ЖК-состояние, 2 – переход жидкий кристалл–изотропный расплав.

ласти концентраций $c \approx (1.5-0.5) \times 10^{-2}$ г/см³. Избыточный оптический коэффициент сдвига растворенного полимера $(\Delta n/\Delta\tau)_p$ вычисляли по соотношению $(\Delta n/\Delta\tau)_p = (\Delta n - \Delta n_0)/[g(\eta - \eta_0)]$, где η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно. Ввиду малости ММ фракций растворенного полимера принимали, что оптические оси ДЛП раствора образуют с направлением потока углы, близкие к $\pi/4$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный полимер является термотропно мезогенным. Для его фракций на поляризационном микроскопе определены температуры фазовых переходов в ЖК-состояние ($T_{пл}$) и в изотропное состояние ($T_{из}$). Как следует из рис. 2, для исследованных фракций наблюдается некоторое возрастание температур фазовых переходов с увеличением ММ. Температурный интервал существования ЖК-состояния при пятикратном изменении ММ практически остается неизменным и составляет $\sim 25^\circ\text{C}$.

Гидродинамические свойства

Молекулярные массы $M_{\eta D}$ фракций полимера определены из характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициентов поступательной диффузии D с привлечением параметров эмпирической зависимости $[\eta] = K_{\eta D} D^{-\gamma}$ ($K_{\eta D} = 3.9 \times 10^{-9}$ и $\gamma = 1.26$, $[\eta]$ – в дл/г), и гидродинамической постоянной Цвет-

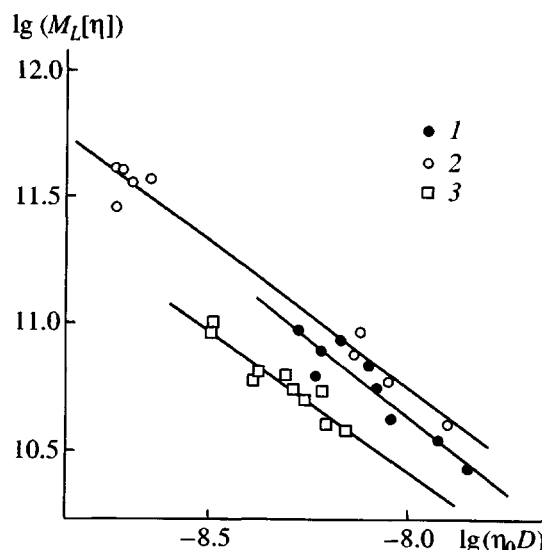


Рис. 3. Зависимости $\lg([\eta]M_L)$ от $\lg(\eta_0 D)$ для АПЭ-1 в диоксане (1), АПЭ-2 в дихлоруксусной кислоте (2) [2] и АПЭ-3 в тетрафлорэтаноле (3) [12].

кова–Кленина $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/К [15]. ММ рассчитывали по формуле [16]

$$M_{\eta D} = K([\eta]/D)^x = 0.36 \times ([\eta]/D)^{0.772}, \quad (1)$$

где постоянные K и x найдены из соотношений

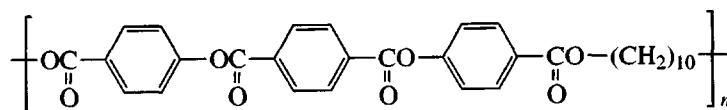
$$K = (A_0 T / \eta_0)^3 K_{\eta D}^{-\zeta} \quad (2)$$

$$\zeta = 4/(1 + \gamma), \quad x = \zeta - 1 \quad (3)$$

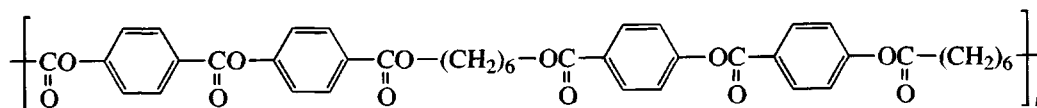
Величины ММ приведены в табл. 1.

Небольшое отличие от единицы показателя степени $\gamma = 1.26$ в эмпирической зависимости $[\eta]$ от D , учитывая невысокие ММ фракций полимера, указывает на незначительное протекание молекул и равновесную жесткость, несколько большую, чем у обычных гибких полимеров. Поэтому при расчете ММ по формуле (1) была использована величина $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/К [15].

На рис. 3 зависимость $\lg([\eta]M_L)$ от $\lg(\eta_0 D)$ для АПЭ-1 сопоставлена с такими же зависимостями для пара-ароматических полимеров сходной структуры АПЭ-2 [2] и АПЭ-3 [12], отличающихся строением жесткого фрагмента и малой вариацией длины алифатического спейсера:



АПЭ-2



АПЭ-3

При построении зависимостей на рис. 3 использованы следующие параметры: $M_L = 20.4 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$ ($M_0 = 592$, $\lambda = 29 \times 10^{-8} \text{ см}$) для АПЭ-1, $M_L = 16.0 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$ ($M_0 = 544$, $\lambda = 34 \times 10^{-8} \text{ см}$) для АПЭ-2 и $M_L = 16.7 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$ ($M_0 = 368$, $\lambda = 22 \times 10^{-8} \text{ см}$) для АПЭ-3, где M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена полимера, λ – его длина вдоль направления вытянутой цепи (рассчитанная по структуре полимера), $M_L = M_0/\lambda$.

Результаты измерений $[\eta]$ и D , представленные на рис. 3, позволяют провести качественное сравнение равновесных жесткостей АПЭ-1, АПЭ-2 и АПЭ-3. Действительно, из инвариантности гидродинамического параметра

$$A_0 = (\eta_0 D/T) \{ (M_L [\eta]) L \}^{1/3} \quad (4)$$

следует, что при фиксированном значении $\eta_0 D$ величина $M_L [\eta]$ уменьшается с ростом L . Из двух точек с одной и той же абсциссой $\eta_0 D$ та, которая принадлежит нижележащей прямой, имеет меньшую величину $M_L [\eta]$ и отвечает, следовательно, большей длине L . Она принадлежит поэтому зависимости для полимера с меньшей равновесной

жесткостью молекул. В случае коротких цепей необходим также учет толщины цепи, что приводит к увеличению $[\eta]$ при неизменной длине L . Экспериментальные точки для АПЭ-1, имеющего объемный боковой заместитель в ароматическом фрагменте, располагаются под точками для АПЭ-2, не имеющего боковых заместителей. Это позволяет сделать вывод о том, что у АПЭ-1 размеры и равновесная жесткость молекул меньше, чем у АПЭ-2.

Относительное расположение экспериментальных точек для полимеров АПЭ-1 и АПЭ-3 может быть связано как с меньшей толщиной молекул АПЭ-3, не имеющих боковых заместителей, так и с их меньшей равновесной жесткостью.

В уравнениях Марка–Куна–Хаувинка для исследуемого полимера в интервале ММ от 2400 до 13400 в диоксане ($[\eta]$ в $\text{см}^3/\text{г}$)

$$[\eta] = 3.09 \times 10^{-2} M^{0.75} \quad (5)$$

$$D = 1.1 \times 10^{-4} M^{-0.58} \quad (6)$$

Таблица 1. Гидродинамические и оптические характеристики алкиленароматического полиэфира АПЭ-1 и его фракций в диоксане

Фракция, №	$[\eta]$, дл/г	$D \times 10^7$, $\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$[\eta]/[\eta] \times 10^{10}$, $\text{г}^{-1} \text{ см}^2 \text{ с}^2$	$\Delta n/\Delta c$	$T_{\text{пл}}$, °С	$T_{\text{из}}$, °С
1	0.38	4.6	13.4	22.5	0.12	135	175
2*	0.31	5.2	10.2	21.9	–	135	175
3	0.34	5.8	10.2	–	0.12	137	175
4	0.25	5.0	9.0	21.9	0.10	130	160
5	0.27	6.7	7.6	–	0.10	120	145
6	0.22	7.1	6.3	22.1	0.10	115	137
7	0.17	7.7	4.7	–	–	100	125
8	0.14	10	3.4	20.2	0.10	100	125
9	0.11	11.7	2.4	–	–	85	110

* Нефракционированный образец.

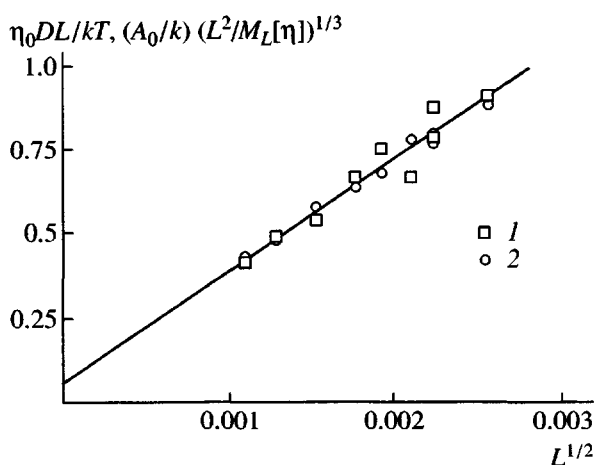


Рис. 4. Зависимости $\eta_0 DL/kT$ (1) и $(A_0/k)(L^2/M_L[\eta])^{1/3}$ (2) от $L^{1/2}$ для фракций АПЭ-1 в диоксане.

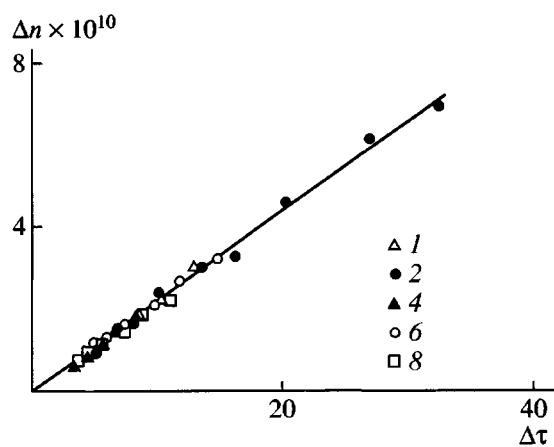


Рис. 5. Зависимость двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для фракций АПЭ-1 в диоксане при концентрации $c = 0.63$ (1), 2.55 (2), 0.47 (4), 1.20 (6) и 1.41 г/дл (8). Номера точек соответствуют номерам фракций в табл. 1.

показатели степени превышают 0.5 по абсолютной величине, что можно отнести, учитывая невысокие ММ, к проявлениям гидродинамического протекания молекул.

Анализ данных по $[\eta]$ и D на молекулярном уровне выполняли для модели червеобразной цепи с учетом эффекта протекания [17–20].

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости от $L^{1/2}$ величин $\eta_0 DL/kT$ (полученных из D) и $(A_0/k)(L^2/M_L[\eta])^{1/3}$ (найденных из $[\eta]$), где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Множитель (A_0/k) введен для совмещения экспериментальных точек, отвечающих $[\eta]$ и D , по оси ординат. Экспериментальные данные аппроксимированы линейной функцией в согласии с характером зависимостей

$$\eta_0 DL/kT = P^{-1}(L/A)^{1/2} + B_2(d/L) \quad (7)$$

в теории поступательного трения в области $L/A \geq 2.3$ [17] и

$$\begin{aligned} (L^2/M_L[\eta])^{1/3} &= \Phi_\infty^{-1/3}(L/A)^{1/2} + \\ &+ 0.73\Phi_\infty^{-1/3}[\ln(A/d) - 0.75] \end{aligned} \quad (8)$$

в теории характеристической вязкости [18, 19] в области $(L/A)^{1/2} \geq 5.8(d/A)$ [20]. Здесь d – гидродинамический диаметр цепи, A – длина сегмента Куна, P – постоянная теории поступательного трения для червеобразной цепи, равная 5.11 [17], предельное значение коэффициента Флори

$\Phi_\infty = 1.7 \times 10^{23}$ моль⁻¹ согласно $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/К. Слагаемое $B_2(d/A)$ в уравнении (7), учитывающее вклад протекания цепи в ее поступательную подвижность, можно представить [17] как

$$\begin{aligned} B_2(d/A) &= (3\pi)^{-1} \{ -[1 - 0.01412(d/A)^2 + \\ &+ 0.0059(d/A)^4] \ln(d/A) - 1.0561 - 0.1667(d/A) - \\ &- 0.19(d/A)^2 - 0.0224(d/A)^3 + 0.019(d/A)^4 \} \end{aligned} \quad (9)$$

Из параметров прямой, аппроксимирующей экспериментальные данные на рис. 4, и уравнений (7), (8) и (9) находим длину сегмента Куна $A = 35 \times 10^{-8}$ см и гидродинамический диаметр цепи $d = 6.6 \times 10^{-8}$ см. Эта величина A меньше, чем длина сегмента Куна $A = 50 \times 10^{-8}$ см для АПЭ-2 [2], что согласуется с качественным сопоставлением измеренных величин $[\eta]$ и D для АПЭ-1 и АПЭ-2, представленным на рис. 3. Величина d разумно коррелирует с химическим строением изучаемого полимера.

Двойное лучепреломление в потоке

На рис. 5 приведены экспериментальные зависимости двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$ для ряда фракций АПЭ-1. Для всех исследованных растворов значения Δn положительны и пропорциональны напряжению сдвига $\Delta\tau$. Линейные зависимости свидетельствуют о том, что растворы АПЭ-1 в диоксане являются молекулярно дисперсными. За

Таблица 2. Конформационные и оптические характеристики макромолекул ряда ароматических полиэфиров и энергия сопряжения их сложноэфирных групп

Полимер	Растворитель	A, Å	λ, Å	$[n]/[\eta] \times 10^{10}$, см ² г ⁻¹	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см ³	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \times 10^{25}$, см ³	U_0 , кДж/моль
АПЭ-1	Диоксан	35	29	21.9	273	218	20.8
АПЭ-2 [2]	ДХУК	50/60	33	16.2	200	133	–
АПЭ-3 [12]	ТХЭ	31	22	17.5	210	150	–
АПЭ-4 [10, 11]	ДХУК	400/350	12.5	240	3000	107	79.8
АПЭ-5 [10, 11]	ДХУК, диоксан	260/200	12.5	130	1620	101	44.9

величины оптических коэффициентов сдвига $[n]/[\eta] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n / \Delta \tau)$ были приняты значения $(\Delta n / \Delta \tau)_p$, полученные для растворов весьма малой концентрации.

В системах полимер–растворитель, в которых оптические плотности молекулярного клубка и растворителя (т.е. показатели преломления n_k^2 и n_s^2) различаются, кроме эффекта, обусловленного собственной анизотропией макромолекул $[n]_i/[\eta]$, можно ожидать проявления эффектов макро- и микроформы [1]. Иначе говоря, оптический коэффициент сдвига $[n]/[\eta]$ представляется в виде суммы трех членов

$$[n]/[\eta] = [n]_i/[\eta] + [n]_{fs}/[\eta] + [n]_f/[\eta], \quad (10)$$

где $[n]_f/[\eta]$ – эффект макроформы, $[n]_{fs}/[\eta]$ – эффект микроформы.

Характерной особенностью эффекта макроформы является зависимость оптического коэффициента сдвига от ММ полимера [1]:

$$\frac{[n]_f}{[\eta]} = \frac{0.058 \Phi (n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2 M}{\pi \rho^2 N_A R T n_s^3 [\eta]}, \quad (11)$$

где Φ – постоянная Флори. Поскольку ММ исследованных фракций являются весьма умеренными, вклад эффекта макроформы в наблюдаемое ДЛП невелик. Так, для наиболее высокомолекулярной фракции $[n]_f/[\eta] = 0.56 \times 10^{-10}$.

Эффект микроформы определяется ММ сегмента M_s и функцией отношения его осей L_2-L_1 [1]:

$$\frac{[n]_{fs}}{[\eta]} = \frac{(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)^2 M_s}{180 \pi R T n_s^3 \rho [\eta]} (L_2 - L_1)_s, \quad (12)$$

Вклад этого эффекта можно оценить, если воспользоваться результатами гидродинамических исследований. Полагая $M_s = 735$, даже при максимальном значении функции $L_2-L_1 = 2\pi$ вклад эффекта микроформы (0.25×10^{-10}) в наблюдаемое ДЛП составляет не более 1 %.

Таким образом, в пределах погрешности эксперимента измеряемое ДЛП обусловлено эффектом собственной анизотропии.

Несмотря на то, что исследованные фракции имеют небольшие значения ММ, число сегментов в их молекулярных цепях (от 4.5 до 18 для исследованных фракций) является вполне достаточным, чтобы воспользоваться формулой Куна

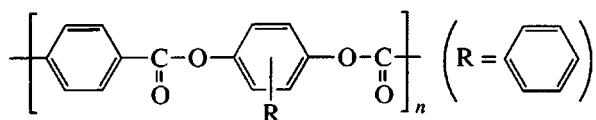
$$[n]/[\eta] = [4\pi(n_s^2 + 2)^2 / 45kTn](\alpha_1 - \alpha_2) \quad (13)$$

для определения разности поляризуемостей сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)$.

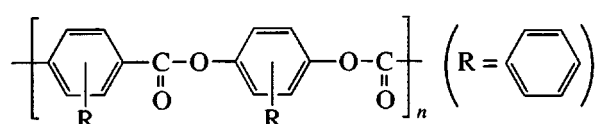
Величина $(\alpha_1 - \alpha_2)$ для АПЭ-1, вычисленная по уравнению (13), равна 270×10^{-25} см³. Разность поляризуемостей мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$ и анизотропия единицы длины цепи β_L для изученного полимера рассчитаны с использованием значений $S = A/\lambda$ (число мономерных звеньев в сегменте

Куна) и A , полученных из гидродинамических исследований в диоксане. Эти характеристики равны $a_{\parallel} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2)/S = 220 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ и $\beta_L = (\alpha_1 - \alpha_2)/A = 7.7 \times 10^{-17} \text{ см}^2$.

Значения $[n]/[\eta]$, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и $a_{\parallel} - a_{\perp}$ приведены в табл. 2. Здесь же представлены результаты гидродинамических и оптических исследований для ранее исследованных полимеров АПЭ-4



и АПЭ-5



Оптические коэффициенты сдвига $[n]/[\eta]$ и разности поляризуемостей сегментов $(\alpha_1 - \alpha_2)$ для АПЭ-1, АПЭ-2 и АПЭ-3 близки по величине и более чем на порядок отличаются от аналогичных характеристик для полностью *para*-ароматических полиэфиров АПЭ-4 и АПЭ-5. Как следует из уравнения (13) и данных табл. 2, это различие в первую очередь вызвано тем, что равновесная жесткость для АПЭ-4 и АПЭ-5 существенно выше, чем для АПЭ-1, АПЭ-2 и АПЭ-3. Значения разности поляризуемостей мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$ для всех полимеров, представленные в табл. 2, по порядку величин близки.

Конформационный анализ

В табл. 2 приведены конформационные и оптические характеристики АПЭ-1 и близких по структуре полимеров АПЭ-2 и АПЭ-3, отличающихся длиной жестких *para*-ароматических или разделяющих их алифатических фрагментов, а также введением бокового заместителя в жестком фрагменте АПЭ-1.

Можно было бы ожидать, что боковой объемный заместитель в мезогенном ядре и более короткий разделяющий гибкий фрагмент приведут к увеличению равновесной жесткости АПЭ-1 по сравнению с АПЭ-2. Однако сопоставление величин A для АПЭ-1 и АПЭ-2 показывает, что длина сегмента Куна АПЭ-1 в 1.4 раза меньше. Практи-

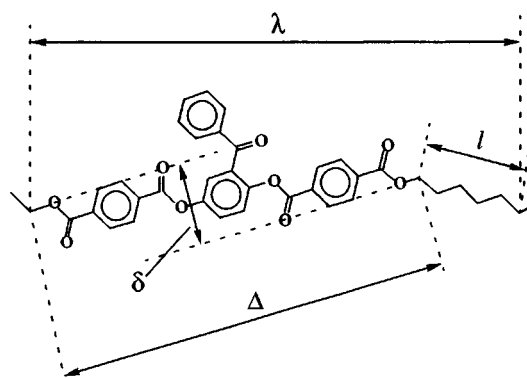


Рис. 6. Структура мономерного звена вытянутой цепи АПЭ-1. Пояснения в тексте.

чески такое же по величине уменьшение A отмечается при переходе от АПЭ-2 к АПЭ-3, у которого мезогенные фрагменты почти в 1.5 раза короче, чем у АПЭ-2. Однако, у АПЭ-1 и АПЭ-3, имеющих то же 1.5-кратное соотношение длины мезогенных фрагментов, значения длины сегмента Куна A близки. Таким образом, уменьшение величины A для АПЭ-1 по сравнению с АПЭ-2 не может быть объяснено стерическим фактором или изменением соотношения длины гибкого и жесткого фрагментов цепи. Причину этого уменьшения следует искать в природе изменений жесткости, иллюстрируемых в двух последних строках табл. 2 (переход от АПЭ-4 к АПЭ-5).

Ранее было показано [1], что деформационный механизм гибкости (представляющий собой тепловые нарушения планарности связей сложноэфирных групп) является основным для молекул *para*-ароматических полиэфиров. Существенное влияние на этот механизм оказывает введение в сопряженную основную цепь боковых заместителей. Количественная оценка такого влияния выполнена для фенилзамещенных АПЭ в работах [10, 11].

Вклад в гибкость молекулярной цепи ее различных структурных элементов (структура мономерного звена АПЭ-1 представлена на рис. 6) и связанных с ними механизмов внутримолекулярной подвижности можно оценить методом аддитивности гибкостей, разработанным Цвет-

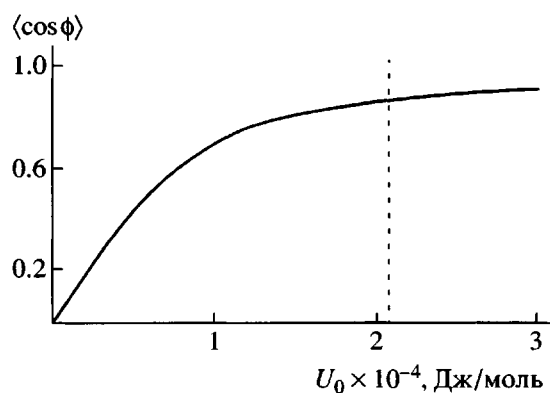


Рис. 7. Зависимость $\langle \cos \phi \rangle$ от U_0 .

ковым [1]. Баланс гибкостей исследуемого полимера представлен уравнением

$$\frac{\lambda}{A} = \frac{\left(k_{a1} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)}{\sigma^2 \times 2.45} + \frac{\left(\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{\delta}{\Delta} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)^2}{\sigma_1^2 \left[\left(\frac{\delta}{\Delta}\right)^2 + \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}\right]} + \frac{k_{est}}{\sigma_1^2 S_1} + \frac{k_{est}}{\sigma_1^2 S_2} \quad (14)$$

Здесь первое слагаемое – вклад в суммарную гибкость молекулы вращений вокруг метиленовых связей алифатического спейсера; фактор заторможенности вращений σ взят равным обычной величине 2.3; угол, дополнительный к тетраэдрическому $\theta \approx 70.6^\circ$; $k_{a1} = n - 1$; число метиленовых групп $n = 6$. Второе слагаемое уравнения (14) – вклад вращений вокруг *para*-ароматических осей жестких фрагментов цепи, где длина жесткого фрагмента вдоль *para*-ароматического направления $\Delta = 22.8 \times 10^{-8}$ см; сумма смещений *para*-ароматических осей в перпендикулярном к ним направлении (пропорциональная числу сложноэфирных групп $k_{est} = 4$ *para*-ароматического фрагмента) $\delta = 4.7 \times 10^{-8}$ см; при этом $\delta/\Delta = 0.21$. Фактор заторможенности вращений вокруг *para*-ароматических осей σ_1 взят равным 1.1, согласно обычным представлениям о практически свободном вращении вокруг них [1]. Два последних слагаемых уравнения (14) представляют собой вклады в гибкость молекулярной цепи поворотов направлений *para*-ароматических осей свободного вращения. Это, во-первых, вклады обусловленные неравенством валентных углов

при атомах С и О сложноэфирных групп (третье слагаемое), и, во-вторых, вклады, связанные с тепловыми нарушениями планарности (деформациями) сопряженных групп связей $C_{ap}-(CO)-O-C_{ap}$ или $C_{al}-(CO)-O-C_{ap}$ (четвертое слагаемое). Параметр S_1 (третье слагаемое) равен 130 [1] при разности валентных углов у атомов С и О сложноэфирных групп, составляющей 10° .

Уравнение (14) позволило найти по экспериментальному значению $A = 35 \times 10^{-8}$ см параметр жесткости $S_2 = 25$, характеризующий устойчивость сложноэфирных групп к тепловым нарушениям их планарности. Используемая в расчете величина $\lambda = 29 \times 10^{-8}$ см вычислена по структуре мономерного звена АПЭ-1 с учетом указанных выше значений Δ и δ , а также длины гексаметиленового спейсера 6.25×10^{-8} см.

Сравнение величин S_1 и S_2 показывает, что подвижность связей внутри эфирноароматических мезогенных фрагментов АПЭ-1 определяется практически целиком лишь тепловыми деформациями планарности связей сложноэфирных групп.

Полученное значение $S_2 = 25$ и спользуется при расчете средней энергии U_0 тепловых *цис-транс*-изменений плоской конфигурации сложноэфирных групп жестких фрагментов (энергии сопряжения). С этой целью по формуле

$$S_2 = 2\sigma^2/\sin^2\theta(1 - \langle \cos \phi \rangle) \quad (15)$$

найден средний косинус $\langle \cos \phi \rangle = 0.87$ угла ϕ тепловых вращательных колебаний вокруг сложноэфирной связи $(CO)-O$, $(\pi-\theta)$ – валентный угол в эфирной группе ($\theta \approx 60^\circ$). Величина $\langle \cos \phi \rangle$ как функция энергии U_0 удовлетворяет уравнению

$$\langle \cos \phi \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \phi \exp\left[\frac{-U_0(1 - \cos \phi)}{2RT}\right] d\phi}{\int_0^\pi \exp\left[\frac{-U_0(1 - \cos \phi)}{2RT}\right] d\phi} \quad (16)$$

Энергия U_0 согласно уравнению (16) (см. также рис. 7), составляет 20.8 кДж/моль при $\langle \cos \phi \rangle = 0.87$.

Значение $U_0 = 20.8$ кДж/моль, полученное для АПЭ-1, как и величины U_0 для АПЭ-4 и АПЭ-5 [11] (табл. 2), меньше теоретической величины

$U_0 = 87.8$ кДж/моль для квазисопряженной сложноэфирной группы [21]. Падение энергии U_0 характеризует способность ароматических боковых заместителей участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии с “линейной” частью мезогенного фрагмента, эффективно влияя на распределение электронной плотности и кратность связей, образуемых сложноэфирными группами основной цепи. Это во многом предопределяет деформационный механизм гибкости и конформационные свойства молекул замещенных ароматических полиэфиров. Сопоставление величин U_0 (табл. 2, АПЭ-1, АПЭ-4, АПЭ-5) показывает существенную зависимость U_0 как от химического строения, так и от количества боковых заместителей.

Таким образом, явно выраженная асимметричность нелинейного Т-образного мезогенного фрагмента не мешает проявлению мезоморфных свойств ароматического полиэфира – поли[2-бензил-1,4-бис-(*n*-карбоксихександиоло)бензоил]бензола. Эта особенность обусловлена тем, что снижение симметрии мезогена сопровождается ростом вращательной подвижности связей сложноэфирных групп, входящих в его состав (т.е. компенсируется увеличением конформационной лабильности мезогена).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
2. Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Цветков В.Н., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 74.
3. Бушин С.В., Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Асиновская Д.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1376.
4. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Смирнова Г.С., Скороходов С.С., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 104.
5. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 4. С. 672.
6. Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Зуев В.В., Скороходов С.С., Zentel R. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1139.
7. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Zentel R. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1357.
8. Tsvetkov V.N., Bushin S.V., Astapenko E.P., Belyaeva E.V., Bezrukova M.A., Bilibin A.Yu. // Mol. Cryst., Liq. Cryst. 1999. V. 331. P. 35.
9. Andreeva L.N., Filippov A.P., Tsvetkov V.N., Bilibin A.Yu. // Mol. Cryst., Liq. Cryst. 1999. V. 331. P. 191.
10. Цветков В.Н., Бушин С.В., Андреева Л.Н., Смирнов К.П., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Степанова А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 64.
11. Tsvetkov V.N., Bushin S.V., Andreeva L.N., Smirnov C.P., Belyaeva E.V., Bilibin A.Yu., Stepanova A.R. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 1. P. 91.
12. Бушин С.В., Астапенко Э.П., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Ксенофонтов И.В., Куракина В.О., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 683.
13. Martin R. Handbook of Hydroxy Benzophenones. Dordredt; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 2000.
14. Большаков М.Н., Климова Н.В., Рудая Л.И., Юре Т.А., Шаманин В.В., Скороходов С.С. // Журн. орган. химии. 2002. Т. 38. № 10. С. 1591.
15. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
16. Бушин С.В., Смирнов К.П., Беляева Е.В., Цветков В.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 5. С. 895.
17. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
18. Yamakawa H., Yoshizaki T. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 633.
19. Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
20. Бушин С.В., Цветков В.Н., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Скороходов С.С., Зуев В.В., Центель Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 19.
21. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1960.

Hydrodynamic, Optical, and Conformational Properties of an Aromatic Polyester Containing a Nonlinear T-Shaped Mesogenic Fragment in the Backbone

L. N. Andreeva*, S. V. Bushin*, E. V. Belyaeva*, M. A. Bezrukova*, M. N. Bol'shakov*, N. V. Klimova**, L. I. Rudaya**, T. A. Yurre**, V. V. Shamanin*, and S. S. Skorokhodov*

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

***St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 198013 Russia*

Abstract—A thermotropic mesogenic aromatic polyester with a nonlinear T-shaped structure of the rigid fragment related to the presence of a benzoyl substituent was synthesized. Intervals of LC phase existence in bulk as dependent on the polymer molecular mass were determined; for polyester fractions in dioxane, intrinsic viscosities $[\eta]$, translational diffusion coefficients D , and optical shear coefficients were estimated. The molecular masses of fractions $M_{\eta D} = (2.4-13.4) \times 10^3$ were calculated from $[\eta]$ and D values using the hydrodynamic invariant $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ erg/K. The hydrodynamic behavior of macromolecules was described within the framework of the draining wormlike coil model. The Kuhn segment length $A = 35 \times 10^{-8}$ cm was evaluated from dynamic measurements. A difference in the polarizabilities of the monomer unit $a_{\parallel} - a_{\perp}$ derived from dynamooptical and hydrodynamic experiments agrees with its structure. The conformational properties of the polyester of interest were analyzed in terms of the flexibility additivity concept. It was shown that the introduction of the benzoyl substituent into the mesogenic fragment leads to a reduction in the conjugation energy and disturbs the complanarity of an ester group.