

УДК 541.64:539.199

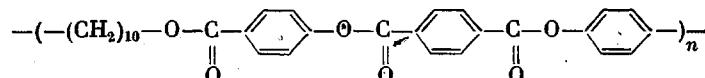
**ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ
ПОЛИЭФИРОВ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ И ГИБКИМИ
РАЗВЯЗКАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

**Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Билибин А. Ю.,
Скорогодов С. С.**

Методами ИК-спектроскопии и поляризационной микроскопии изучены конформационные изменения и изменения межмолекулярной упорядоченности полидекаметилентерефталоил-ди-оксибензоата в различных агрегатных состояниях: частично-кристаллическом, жидкокристаллическом и изотропном расплавах. Показано, что при переходе от частично-кристаллического к жидкокристаллическому состоянию происходят изменения как в мезогенной, так и гибкой частях молекулы: в первой изменяется взаимное расположение бензольных колец и эфирных групп, во второй исчезают длинные *транс-транс*-последовательности и увеличивается содержание *гост*-изомеров в метиленовых участках. Переход из жидкокристаллического расплава в изотропный практически не сопровождается конформационными изменениями, но характеризуется перераспределением *гост-транс*-изомеров вдоль цепи, что влияет на межмолекулярную упорядоченность и размеры упорядоченных областей.

Из известных в настоящее время нескольких классов полимеров различной жесткости, способных образовывать жидкокристаллический порядок в расплаве, значительный интерес представляют полимеры с чередующимися мезогенными группами и гибкими связями различной химической структуры в основной цепи [1]. Интерес к этим полимерам обусловлен тем обстоятельством, что разбавление мезогенного «скелета» макромолекулы гибкими связями позволяет изменять в значительных пределах как температурную границу перехода полимеров из частично-кристаллического в жидкокристаллическое состояние, так и интервал существования жидкокристаллического расплава. Типичными и достаточно хорошо исследованными с точки зрения возможности образования жидкокристаллического расплава представителями такого класса полимеров являются ароматические полиефиры с метиленовыми гибкими связями [2]. Общими для этого класса полимеров являются вопросы конформационного строения полимеров в различных агрегатных состояниях. В большой степени конформационное строение макромолекул должно определять как тип жидкокристаллической структуры, так и степень упорядоченности макромолекул в жидкокристаллическом расплаве.

В настоящей работе предпринята попытка исследования особенностей конформационного строения указанного класса полимеров на примере полидекаметилентерефталоил-ди-оксибензоата (ПДМОБ).



Полимер был получен по методике, описанной ранее [3]. Исследовали образцы с $M=140\ 000$, определенной вискозиметрически [3]. Температуры перехода из частично-кристаллического в жидкокристаллическое $T_{\text{ж}}$ и из жидкокристаллического в изотропное состояние $T_{\text{и}}$ определяли методом поляризационной микроскопии. Для использованных образцов $T_{\text{ж}}=212-218^\circ$, $T_{\text{и}}=270-275^\circ$. При исследовании конформационного состава макромолекулы использовали метод ИК-спектроскопии (спектрометры UR-20, и ИКС-29). Образцы полимера исследовали в виде пленок, полученных

из трифторуссной кислоты. Для предотвращения деструкций образцов все температурные измерения проводили в среде аргона или гелия. Кристалличность образцов фиксировали рентгенографическим методом.

На рис. 1 представлен ИК-спектр ПДМОБ. Примерное отнесение наблюдавшихся полос поглощения (таблица) было проведено на основании лит. данных [4–6], полученных при исследовании поли-*m*-метилентерефталатов ($n=2, 3, 4$). Видно, что в ИК-спектре ПДМОБ достаточно независимо проявляются колебания, связанные как с мезогенными частями макромолекулы, так и с гибкими метиленовыми связями. Исследование ряда полимеров этого типа показало, что в разбавленных растворах [3] и в расплаве [7] эти полимеры гибкоцепные. В частично-кристаллическом со-

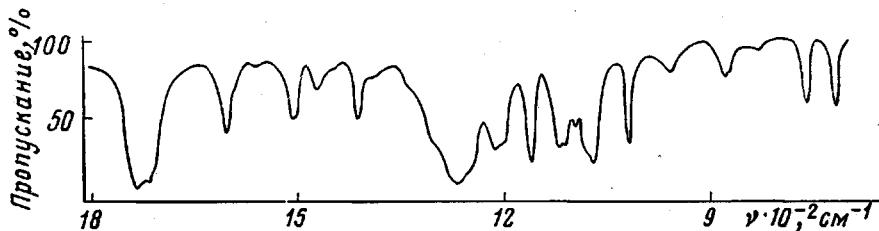


Рис. 1. ИК-спектр образца ПДМОБ при комнатной температуре

стоянии в элементарную кристаллическую ячейку ПДМОБ входят как мезогенная, так и метиленовая части молекулы. Значение периода идентичности свидетельствует о том, что метиленовые группы образуют *транс*-последовательность [3]. Очевидно, что в изотропном растворе и расплаве гибкость макромолекулы должна быть связана в первую очередь с метиленовыми последовательностями, способными находиться либо в *транс*-, либо в *гойш*-конформациях, разность энергий между которыми достаточно мала [8]. Переход полимера из изотропного в жидкокристаллический расплав может сопровождаться двумя типами конформационных изменений в гибкоцепной части макромолекулы. Первый тип — увеличение конформационной упорядоченности макромолекул, в предельном случае приводящее к полному выпрямлению молекулярной цепи, подобно тому как это предсказывается в теории Флори [9] для полужестких молекул при образовании жидкокристаллических растворов. Второй предельный случай — в жидкокристаллическом расплаве происходит взаимное упорядочение мезогенных частей макромолекул. В этом случае роль гибкой метиленовой связь заключается в создании условий для осуществления соответствующего порядка мезогенных частей макромолекул. При реализации первой из рассмотренных возможностей все метиленовые группы должны находиться в *транс*-конформации, во втором случае на соотношение *гойш*-*транс*-изомеров в метиленовой цепи накладывается влияние упорядоченного расположения мезогенных частей макромолекул в жидкокристаллических доменах. Изменение конформационного состава в метиленовых последовательностях в соответствии с таблицей должно проявляться в области 1400–1500, 1300 см⁻¹ и 950 см⁻¹. Согласно рентгеноструктурным данным, при отжиге образцов ПДМОБ при 200–230° происходит увеличение степени их кристалличности, что может сопровождаться увеличением числа *транс*-последовательностей в метиленовых цепях ПДМОБ.

На рис. 2 приведены ИК-спектры ПДМОБ, отожженного при 200°. Видно, что происходит значительное увеличение интенсивности полос 957 и 1340 см⁻¹ и увеличение отношения оптических плотностей полос 1470 и 1455 см⁻¹. В соответствии с данными работ [5, 6] и изменениями интенсивностей полос 957 и 1340 см⁻¹ при отжиге образца, указанные полосы могут быть отнесены к *транс*-последовательностям CH₂-групп определенной длины. Поглощение в области 1480–1450 см⁻¹ связано с присутствием CH₂-групп, но на него могут оказывать влияние несколько факторов, а именно возмущающее влияние концевых групп C=O, а также межмолекулярной упорядоченности в расположении метиленовых групп в кристал-

лической ячейке, сопровождающееся расщеплением полос поглощения. Однако, по-видимому, если влияние этих факторов и проявляется, то все же доминирующий вклад в изменение поглощения в этой области вносят *гош-транс*-изомерные превращения в метиленовых связях.

Действительно, как видно из рис. 2, влияние межмолекулярной упорядоченности в метиленовых цепях, увеличивающееся при отжиге образца, приводит не к увеличению, а уменьшению предполагаемого расщепления, характеризуемого отношением оптических плотностей полос в области $1470-1455 \text{ см}^{-1}$. Влияние же концевых групп на поглощение в этой области достаточно мало даже в случае четырех последовательно соединенных метиленовых групп [4]. Отметим также, что нет полной симметрии между зависимостью от температуры конформаций мезогенной части макромолекулы и характером изменения поглощения при $1450-1480 \text{ см}^{-1}$. Свернутые конформации в метиленовых последовательностях обычно хорошо проявляются в области 1300 см^{-1} , однако в случае ПДМОБ эта область маскируется сильным поглощением $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ (рис. 1). Возможно, что к колебаниям свернутых конформаций метиленовой цепи относится поглощение в области 965 и 1380 см^{-1} . Однако зависимость от температуры этих полос незначительна. С другой стороны, наблюдается сильная температурная зависимость полос поглощения в области $895-875$ и 832 см^{-1} . Однако поглощение в этой области может относиться как к колебаниям мезогенных частей, так и колебаниям CH_2 -групп. Поэтому для анализа конформационных изменений в метиленовых связях ПДМОБ с температурой эти по-

Отнесение полос поглощения в спектре ПДМОБ

$\nu, \text{ см}^{-1}$			
частично-криSTALLическое состояние	жидкокристаллическое состояние	изотропный расплав	отнесение
1715	1715 (-)	1715 (-)	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1722	1725 (+)	1725 (+)	
1740	1740	1740	
1605	1605	1605	$\nu(-\text{C}-\text{C}-)$ бензольного кольца
1510	1510	1510	
1410	1410	1410	
1455-60	1455-1460 (+)	1455 (+)	$\delta(\text{CH}_2)$ – <i>гош</i> -изомер
1470-1480	1470-80 (-)	1470-80 (-)	$\delta(\text{CH}_2)$ – <i>транс</i> -изомер
1340	Не наблюдается	Не наблюдается	Маятниковые колебания, CH_2 – <i>транс</i> -изомер
1270	1270 (-)	1270 (-)	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{O}-\text{C}-)$
1220	1220 (-)	–	$\delta(\text{CH}_2)$ плоские колебания
1200	1200 (+)	1200 (+)	бензольного кольца
1170	1170	1170	$\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C}-)$ бензольного
1120	–	–	кольца
1110	1005	1100 (+)	
1085	1080	1085	
1075	–	–	
955	–	–	
965	965 (+)	965	$\nu(\text{C}-\text{C}-)$ метиленовых последовательностей
875	875 (-)	875 (-)	Внеплоскостные колебания CH бензольного кольца или $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ и $\delta(\text{CH}_2)$
880	880 (-)	880 (-)	
887	887 (+)	887 (+)	
770	770	770	
725	725	725	$\delta(-\text{C}-\text{C}-)$ кольца, $\delta(\text{CH})$
695	695	695	кольца, крутильные (CH_2)

Примечание. Минус и плюс соответствуют уменьшению или увеличению коэффициента поглощения по сравнению с его значением в спектре частично-криSTALLического полимера.

лосы не использовали. Конформационные изменения, происходящие в мезогенных участках цепи ПДМОБ, могут сказываться на поглощении в областях 1700 и 1200–1300 см⁻¹, а также 1100–1200 см⁻¹ (таблица).

На рис. 3 приведены ИК-спектры ПДМОБ в указанных выше областях для различных агрегатных состояний полимера: частично-кристаллического, жидкокристаллического и изотропного. Видно, что переход из частично-кристаллического в жидкокристаллическое состояние сопровождается значительными изменениями в ИК-спектрах в областях, характеризующих конформационное строение как мезогенных, так и гибких метиленовых участков макромолекулы. Практически полное исчезновение в спектрах жидкого кристалла и изотропного расплава полос 957 и 1340 см⁻¹

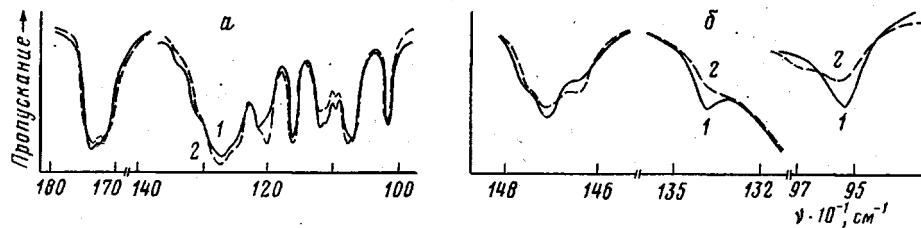


Рис. 2. ИК-спектры исходного (1) и отожженного при 200° образцов (2) ПДМОБ, снятые на приборах UR-200 (а) и ИКС-29 (б)

свидетельствует об исчезновении длинных *транс*-последовательностей в метиленовых участках не только в изотропном, но и жидкокристаллическом расплавах. Уменьшение отношения оптических плотностей полос в области 1480 и 1450 см⁻¹ свидетельствует об общем изменении *гош-транс*-последовательностей в сторону увеличения *гош*-изомеров при переходе образца из частично-кристаллического в жидкокристаллическое состояние. При переходе полимера из жидкокристаллического в изотропный расплав изменений в ИК-спектре в области поглощения метиленовых групп практически не наблюдается. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что при рассматриваемом переходе соотношение поворотных изомеров практически не меняется.

Таким образом, на примере ПДМОБ видно, что образование жидкокристаллического расплава макромолекулами, содержащими мезогенные и гибкие развязки, не сопровождается увеличением упорядоченности гибких участков даже по сравнению с частично-кристаллическим состоянием, соотношение же *гош-транс*-изомеров в изотропном и жидкокристаллическом состояниях приблизительно одинаково. Наличие дихроизма на полосах валентных колебаний CH₂-групп в области 2900 см⁻¹ [10] указывает на то, что имеется корреляция в расположении метиленовых развязок в жидкокристаллическом расплаве, которое может обеспечиваться соответствующим перераспределением поворотных изомеров вдоль цепи, подобно тому как это происходит при малых степенях ориентации гибкоцепных макромолекул, в частности ПЭ [11]. Это обстоятельство, по-видимому, и отличает состояние метиленовой развязки в изотропном и жидкокристаллическом состояниях этого класса полимеров. Отсутствие полос 1340 и 957 см⁻¹ свидетельствует о том, что длина *транс*-последовательностей меньше, чем в частично-кристаллическом полимере.

Как видно из рис. 3, при переходе ПДМОБ из частично-кристаллического в жидкокристаллическое состояние наблюдаются изменения, характеризующие конформационное состояние мезогенных участков макромолекул, выражющееся в исчезновении ряда полос в области 1100–1000 и 1200 см⁻¹ и изменении сложного контура полос поглощения в области ν_{C=O} колебаний ~1700 см⁻¹. Эти изменения могут быть обусловлены изменением взаимного расположения бензольных колец и эфирных групп относительно друг друга [12]. Однако переход из жидкокристаллического в изотропное состояние для мезогенных участков не сопровождается значительными изменениями конформационного состава. Таким образом, из

сравнения ИК-спектров ПДМОБ в различных агрегатных состояниях следует, что отжиг образца, сопровождающийся его кристаллизацией, приводит к увеличению транс-изомеров в метиленовых связях. Конформации мезогенных и метиленовых участков полимерной цепи в жидкокристаллическом и изотропном расплавах практически одинаковы. При реализации этих состояний конформационные изменения противоположны тем, которые наблюдаются при кристаллизации полимера. Переход ПДМОБ из жидкокристаллического в изотропное состояние, как и в случае низкомолекулярных жидкких кристаллов, в основном связан с разориентацией макромолекул. В то же время переход из частично-кристаллического в жидкокристаллическое состояние сопровождается значительными конфор-

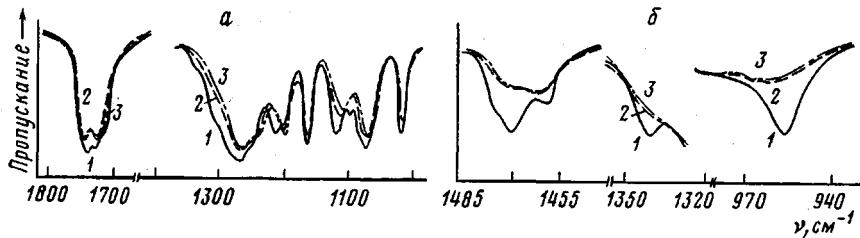


Рис. 3. ИК-спектры образцов ПДМОБ в частично-кристаллическом (28°) (1), жидкокристаллическом (230°) (2) и изотропном (270°) (3) состояниях, снятые на приборах UR-20 (а) и ИКС-29 (б)

мационными изменениями в макромолекуле. Переход из жидкокристаллического в изотропное состояние, очевидно, должен сопровождаться сравнительно малыми изменениями энергии, что обычно и наблюдается на опыте [7].

В жесткоцепных полимерах образование жидкокристаллического порядка в растворе или расплаве может происходить в отсутствие каких-либо межмолекулярных взаимодействий. В полимерах исследуемого класса межмолекулярное взаимодействие в мезогенных участках макромолекул, вероятно, имеет значительное, если не решающее значение в реализации этого состояния. В значительной степени асимметрия межмолекулярного взаимодействия и зависимость последнего от температуры приводят к тому, что в низкомолекулярных соединениях в зависимости от температуры реализуется одно из трех состояний: кристаллическое, жидкокристаллическое или изотропное. В полимерах вследствие кинетических причин, как известно, при температурах ниже температуры плавления реализуется только частично-кристаллическое состояние. В аморфных областях гибкоцепных полимеров межмолекулярная упорядоченность, охватывающая значительные участки макромолекул, практически не наблюдается. Для полимеров с мезогенными и гибкими участками в основной цепи, способных к образованию жидкокристаллического порядка в расплаве, вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий следует ожидать в отличие от обычных гибкоцепных полимеров, что и при температурах ниже плавления, т. е. в аморфном или частично-кристаллическом состояниях, мезогенные группы в аморфных областях, а следовательно и макромолекулы в целом, расположены в той или иной степени упорядоченно по отношению друг к другу. Размер таких упорядоченных образований будет определяться природой мезогенных участков и предысторией образца (отжиг и т. д.).

На рис. 4 представлены зависимости ИК-спектров в температурном интервале 20–200°, т. е. до перехода полимера в жидкокристаллическое состояние. Видно, что в этом интервале температур в спектре наблюдаются изменения, которые можно сопоставить с изменениями конформационного состава как в мезогенной, так и в гибкоцепной частях макромолекулы ПДМОБ. Если изменения конформационного состава мезогенных участков можно объяснить значительной заторможенностью вращения и соответствующей чувствительностью к температурным изменениям [13], то измене-

ние соотношения гош-транс-изомеров в метиленовых связях в сторону увеличения содержания гош-изомера при повышении температуры не согласуется с малыми величинами разности энергий между этими конформациями. Как было показано выше (рис. 2), увеличение межмолекулярной упорядоченности при отжиге образца приводит к значительному изменению соотношения гош-транс-изомеров. Учитывая это, можно думать, что и в аморфных областях исследуемого частично-кристаллического полимера реализуется упорядоченное расположение макромолекул, вызываемое сильными взаимодействиями между мезогенными участками макромолекул. При повышении температуры эта упорядоченность нарушается, что приводит к изменению соотношения гош-транс-изомеров. Обратимость конформационных изменений вплоть до температуры 150–160° свидетельст-

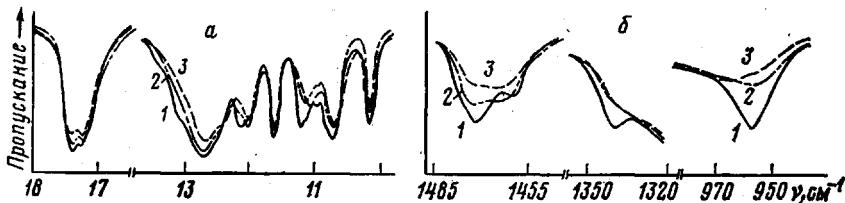


Рис. 4. ИК-спектры образцов ПДМОБ при 28 (1), 140 (2) и 200° (3), снятые на приборах UR-20 (а) и ИКС-29 (б)

вует о значительной роли кристаллических областей полимера в фиксации размеров межмолекулярной упорядоченности в аморфных участках полимера. Широкий температурный интервал, в котором происходит разрушение межмолекулярного порядка, а также достаточно низкие температуры, соответствующие началу конформационных изменений в ПДМОБ, свидетельствуют как о значительной дисперсности размеров упорядоченных образований, так и об их достаточно малых размерах. Последним, вероятно, объясняется и тот факт, что указанные области не наблюдаются не только с помощью рентгенографии, но и в поляризационном микроскопе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jin J., Antoni S., Oler C., Lenž R. British Polymer J., 1980, v. 12, p. 132.
2. Oler C., Jin J., Lenž R. Polymer J., 1982, v. 14, № 1, p. 9.
3. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1082.
4. Holland-Moritz K., Sislon M. Polymer Bull., 1981, v. 4, № 3, p. 165.
5. Ward J. H., Wilding M. A. Polymer, 1977, v. 18, № 4, p. 327.
6. Tashiro K., Nakai Y., Kobayashi M., Tadokoro H. Macromolecules, 1980, v. 13, № 1, p. 137.
7. Kriegbaum W. R., Salaris F. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 5, p. 883.
8. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
9. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, № 1, p. 60.
10. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. В кн.: Тез. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981.
11. Никитин В. Н., Волькенштейн М. В., Волчек Б. З. Ж. теорет. физики, 1955, т. 248, № 1, с. 6.
12. Shibaev V., Plate N., Smoljansky A., Voloskov V. Makromolek. Chemie, 1980, v. 181, № 7, p. 1393.
13. Волчек Б. З., Короткина О. З., Пуркина А. В., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 564.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30.VI.1982

SPECIFIC FEATURES OF THE CONFORMATIONAL STATE
OF POLYESTERS WITH MESOGENIC GROUPS AND FLEXIBLE
SPACERS WITHIN THE MAIN CHAIN

*Volchek B. Z., Kholmuradov N. S., Bilibin A. Yu.,
Skorohodov S. S.*

Summary

Conformational changes and variations in intermolecular ordering of polydeca-methyleneterephthaloyl-di-oxybenzoate in various physical states: semi-crystalline, liquid-crystalline and isotropic melt, were investigated by means of IR-spectroscopy and polarization microscopy. On a transition from the semi-crystalline state to the liquid-crystalline changes were shown to occur in the mesogenic so as in the flexible portions of the molecule: mutual position of the benzene rings and the ester groups was demonstrated to alter in the former, while in the latter long *trans-trans*-sequences were shown to vanish and the content of *gosh*-isomers in the methylene spacers to increase. The transition from liquid-crystalline melt to the isotropic one was not actually accompanied by conformational changes but was characterized by redistribution of the *gosh-trans*-isomers along the chain, which influenced the intermolecular ordering and the dimensions of the ordered regions.