

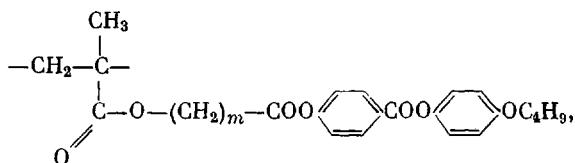
**ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРЯДКА  
В ЧАСТИЧНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ  
С БОКОВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ МЕТОДОМ ЯМР**

**Молчанов Ю. В., Привалов А. Ф., Америк Ю. Б., Гребнева В. Г.,  
Константинов И. И.**

Изучены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ряда гребнеобразных ЖК-полимеров. По угловым зависимостям вторых моментов спектров определены функции распределения директоров макроскопических образцов, сформированных в магнитном поле. Показана возможность определения параметра порядка мезогенных фрагментов макромолекул при частичной ориентации образцов.

Для определения параметра порядка жидких кристаллов методом ЯМР необходимо иметь совершенно ориентированный образец. Если в случае низкомолекулярных жидких кристаллов это легко, то для полимерных систем получение совершенной ориентации представляет определенную проблему. Ориентированные образцы полимерных жидких кристаллов можно сформировать только путем медленного охлаждения изотропного расплава в магнитном поле [1–4]. При этом в ряде случаев, особенно если мезогенные группы встроены в основную цепь, удается получить достаточно хорошее качество ориентации. Однако, как правило, образуются частично ориентированные образцы, неприменимые для изучения параметра порядка.

В данной работе показана возможность определения упорядоченности мезогенных фрагментов при неполной ориентации образца. Исследовали ЖК-полимеры – полиметакрилоилокси-*m*-алканилокси-(*n*-*n*-бутилоксифенил)бензоаты (ПМ-*m*) со строением мономерного звена



где  $m=3, 5, 10$ . Плавное охлаждение изотропного расплава в магнитном поле ЯМР спектрометра 1,4 Тл при переходе в ЖК-состояние приводит к образованию анизотропного образца, качество ориентации которого зависит от скорости понижения температуры.

Для того чтобы определить параметр порядка мезогенных фрагментов в частично ориентированном полимере, необходимо знать функцию распределения директора  $P(\alpha)$ . Ее можно вычислить из угловых зависимостей вторых моментов спектров ЯМР, которые описываются соотношением [5]

$$M_2(\beta) = M_2(0) \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} P(\alpha) \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta(\alpha, \beta, \varphi) - 1)^2 \sin \alpha d\alpha d\varphi \quad (1)$$

$$\cos \theta(\alpha, \beta, \varphi) = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \cos \varphi,$$

где  $\beta$  – угол поворота образца;  $\theta$  – угол директора с направлением магнитного поля и  $\varphi$  – его азимутальный угол. Подставляя в уравнение (1) экспериментальные значения  $M_2(\beta)$  и  $M_2(0)$  и решая его, получаем  $P(\alpha)$ . Для облегчения процедуры удобно предварительно задаться видом функции распределения директора. В нашем случае зависимости  $M_2(\beta)$  хорошо удовлетворялись при выборе  $P(\alpha)$  в виде

$$P(\alpha) = A_1 \exp(k \cos^2 \alpha) + A_2, \quad (2)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – доля ориентированной и неориентированной (пристеночной) частей образца, а  $k$  характеризует степень ориентации директора. Для наилучшей ориентации полимеров серии ПМ-*m*, которой удалось достичь при минимально возможной скорости охлаждения 0,06 град/мин, эти параметры составляли для ПМ-3  $A_1=0,4 \pm 0,1$ ;  $A_2=0,6 \pm 0,1$ ;  $k=7 \pm 1$ ; для ПМ-5 –  $A_1=0,5 \pm 0,1$ ;  $A_2=0,5 \pm 0,1$ ;  $k=8 \pm 1$ ; для ПМ-10  $A_1=0,7 \pm 0,1$ ;  $A_2=0,3 \pm 0,1$ ;  $k=11 \pm 1$ . Таким образом, если образцы ПМ-3 и ПМ-5 со сравнительно короткими связями ориентируются достаточно слабо, то в случае ПМ-10 с более длинной и гибкой связью удается сориентировать образец значительно лучше.

Зная функцию распределения директора, из экспериментального спектра ЯМР частично ориентированного полимера  $f(\omega)$  можно выделить необходимый для определения параметра порядка спектр его полностью ориентированной части  $f_0(\omega)$ . Если разбить исследуемый образец на  $N$  локальных областей, директор каждой из которых составляет с направлением поля угол  $\alpha_i$ , то спектр отдельной области име-

ет вид  $f_0 \left( \frac{2}{3 \cos^2 \alpha_i - 1} \omega_i \right)$ . Тогда экспериментальная форма линии всего образца с учетом  $P(\alpha_i)$  может быть записана в виде

$$f(\omega) = \sum_{i=1}^N f_0 \left( \frac{2}{3 \cos^2 \alpha_i - 1} \omega_i \right) \cdot \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha_i - 1) P(\alpha_i), \quad (3)$$

откуда легко извлекается величина  $f_0(\omega)$ .

Зарегистрированные на опыте спектры  $f(\omega)$  и рассчитанные по формуле (3) спектры полностью ориентированных образцов ПМ- $m$   $f_0(\omega)$  показаны на рис. 1.

Все синтезированные спектры имеют четкую тройную структуру. Внешний дублет является в основном сигналом ЯМР ароматических протонов мезогенных фрагментов молекул ПМ- $m$ . Центральная компонента — сигнал оставшихся протонов алифатических фрагментов, основной цепи и алифатических развязок. Проведенные оценки величины констант прямых диполь-дипольных взаимодействий и их влияния на спектр ЯМР показали, что взаимодействие между группами ароматических и алифатических протонов заметно слабее, чем основные взаимодействия внутри

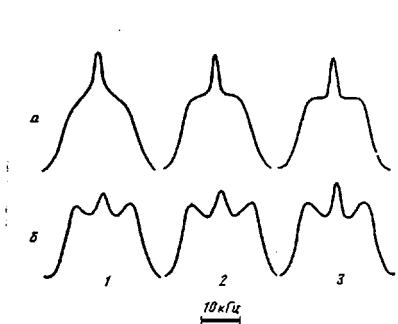


Рис. 1

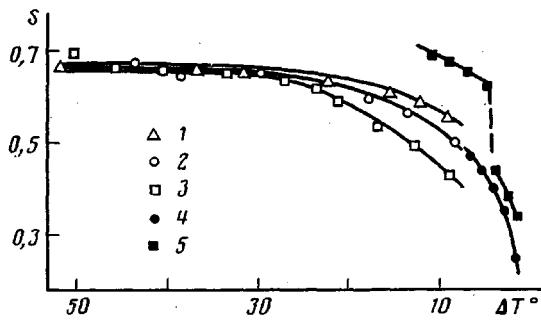


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальные (а) и рассчитанные для полной ориентации (б) спектры ЯМР ЖК-полимеров ПМ-3 (1), ПМ-5 (2) и ПМ-10 (3)

Рис. 2. Температурная зависимость параметра ориентационного порядка для ЖК-полимеров ПМ-3 (1), ПМ-5 (2), ПМ-10 (3), М-5 (4) и М-10 (5)

каждой из групп. Поэтому, полагая, что центральная компонента имеет лоренцеву форму линии, можно, вычитая ее из экспериментального спектра, выделить спектр ароматических протонов. С другой стороны, спектр восьмиспиновой системы протонов двух фениленовых колец легко рассчитывается теоретически [6]. Сравнение масштабов модельного и экспериментального спектров дает параметр ориентационного порядка мезогенных фрагментов молекул ПМ- $m$  (рис. 2). На рис. 2 приведены результаты измерения параметра порядка мономерных соединений М-5 и М-10. В случае  $m=5$  значения  $S$  для полимера и мономера оказываются близкими. Для  $m=10$  параметр порядка низкомолекулярного жидкого кристалла заметно выше. Рост величины  $m$  приводит к различному изменению  $S$  в полимерных и низкомолекулярных системах. В мономерных жидкких кристаллах происходящее при этом удлинение молекул вызывает возрастание параметра ориентационного порядка. В полимерах в высокотемпературной области существования мезофазы с увеличением длины развязки параметр порядка мезогенных фрагментов уменьшается. На наш взгляд, это следствие увеличения их самостоятельной подвижности относительно основной цепи. Цепь не дает реализоваться эффекту удлинения мезогенных групп. Поэтому здесь преобладает эффект «разбавления», т. е. снятия ограничений, наложенных основной частью на ориентацию фрагментов.

Следует отметить некоторую сложность сравнения зависимостей  $S(T_0 - T)$  для низкомолекулярных и полимерных жидкких кристаллов, так как в случае последних фазовый переход размыт и осуществляется в интервале 8–10°. (Под  $T_0$  здесь понимается температура, соответствующая эндотермическому пику на термограмме.)

Таким образом, отсутствие полной ориентации ЖК-образца не является препятствием для определения параметра порядка методом ЯМР. Получение по угловым зависимостям функции распределения директора и проведение регенерации спектра для идеальной ориентации позволяют исследовать параметр порядка даже при наличии незначительной анизотропии образца.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Noel C., Monnerie L., Achard M. P., Hardouin F., Sigaud G., Gasparoux H. Polymer, 1981, v. 22, № 5, p. 578.
- Piskunov M. V., Kostromin S. G., Stroganov L. B., Shibaev V. P., Plate N. A. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1982, B. 3, № 6, S. 443.

3. Молчанов Ю. В., Привалов А. Ф., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. В кн.: V Конф. соц. стран по жидким кристаллам. Одесса, 1983, т. 2, ч. 1, с. 111.
4. Sigaud G., Yoon D. Y., Griffin A. C. Macromolecules, 1983, v. 16, № 6, p. 875.
5. Moltchanov Yu., Borodin P. M., Privalov A., Grande S., Lösche A. In: Advances in Liquid Cryst. Res. and Appl./Ed. by Bata L. Oxford: Pergamon Press; Budapest: Akadémiai Kiado, 1980, p. 333.
6. Фокин А. С., Молчанов Ю. В. В кн.: V Конф. соц. стран по жидким кристаллам. Одесса, 1983, т. 1, ч. 1, с. 177.

Научно-исследовательский институт  
физики при Ленинградском  
государственном университете

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
24.X.1984

## NMR STUDY OF THE LIQUID-CRYSTALLINE ORDER IN PARTIALLY ORIENTED FLEXIBLE POLYMERS WITH SIDE MESOGENIC GROUPS

*Molchanov Yu. V., Privalov A. F., Amerik Yu. B., Grebneva V. G.,  
Konstantinov I. I.*

### Summary

<sup>1</sup>H NMR spectra of some comb-like liquid-crystalline polymers have been studied. From the angle dependences of second moments of spectra the distribution functions of directors of macroscopic samples formed in magnetic field are determined. The possibility of determination of the parameter of order of mesogenic fragments of macromolecules at partial orientation of samples is shown.

УДК 541.64:539.893

## СЖИМАЕМОСТЬ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ ДО 40 МПа

*Капоровский Б. М., Азарх М. З., Юрцев Н. Н.*

Описан новый способ измерения объемной сжимаемости эластомеров, позволяющий исключить погрешности из-за трения при перемещении поршня в камере и осевой деформации образца. Метод проверен при давлении до 40 МПа.

Одним из важнейших параметров, характеризующих свойства резины, является объемная сжимаемость, используемая, например, при расчете напряженно-деформированного состояния резиновых изделий [1], поэтому ряд исследований посвящен измерению модуля объемного сжатия [2, 3]. Известен метод исследования сжимаемости полимерных материалов, заключающийся в измерении перемещения поршня, нагруженного осевой силой и сжимающего помещенный в цилиндре образец. При этом трудно учесть два фактора — трение при перемещении поршня и наличие осевой деформации образца. Первый из этих факторов существует при относительно малых осевых силах, создающих напряжение порядка единиц МПа.

Разработан способ определения сжимаемости, лишенный этих недостатков. Способ основан на измерении сокращения длины образца при воздействии на него гидростатического давления.

Образец в виде двухсторонней лопатки с рабочей длиной 100 мм подвешен в толстостенном сосуде, заполненном водой, или другой инертной жидкостью. Сосуд снабжен двумя парами окон: два окна использованы для измерения, два — для освещения внешним источником света (рис. 1). Положение концов образца измеряли катетометром с погрешностью  $\pm 0,01$  мм (0,01%). Измерение длины образца прово-

### Величина модуля объемного сжатия технических резин на основе различных каучуков

Каучук	K, МПа	Каучук	K, МПа
СКС-ЗОРП + СКДС	2800	СКМС-40	2800
СКИ-3	2740	Наирит	2600
СКЭПТ	2500	Полиуретан	3000
СКФ-26	3200	СКТФТ-400	1300
СКН-26			