

УДК 541.64:539.199:543.

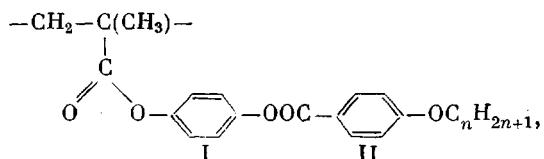
**ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ
С БОКОВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

Ходжаева В. Л., Константинов И. И., Гребнева В. С.

Изучены конформационные изменения полимеров с боковыми мезогенными группами — полиметакрилоилоксифениловых эфиров *n*-алкоксибензойных кислот в интервале температур, включающем стеклообразное, жидкокристаллическое и изотропное состояния. Конформационные изменения наблюдаются в стеклообразном состоянии за 40–80° до перехода в жидкокристаллическую фазу в зависимости от длины алкильной цепи и сопровождаются возникновением гомеотропной ориентации в полимерных пленках.

Интерес к исследованию конформационного состояния жидкокристаллических полимеров методом ИК-спектроскопии вызван, с одной стороны, значительной ролью конформационного строения в реализации жидкокристаллической упорядоченности в полимерах с мезогенными группами как в основной [1], так и в боковых цепях [2, 3], с другой — возможностями ИК-спектроскопии при изучении температурной зависимости параметров конформационно чувствительных полос поглощения.

Ранее методом ИК-спектроскопии было показано, что присоединение боковых мезогенных групп к основной цепи посредством полиметиленового мостика (CH_2)₁₀, обеспечивающего независимое поведение боковых групп, дает возможность получать гомогенно ориентированные полимерные пленки со степенью упорядоченности, близкой к степени упорядоченности низкомолекулярных жидких кристаллов [4]. Цель данной работы — изучение конформационного состояния и ориентационных свойств термотропных жидкокристаллических полимеров — поли-*n*-метакрилоилоксифениловых эфиров *n*-алкоксибензойных кислот (ПМБ) со следующим строением мономерного звена:



($n=4, 9, 16$) — полимеров с непосредственным присоединением мезогенных групп к основной цепи.

В широком интервале температур, включающем стеклообразное, жидкокристаллическое и изотропное состояния, исследовали конформационные изменения двух сложноэфирных групп, одна из которых связывает боковую группу с основной цепью, другая соединяет ароматические кольца, а также изменения конформации алкооксигрупп различной длины. Для установления спектрально-структурных корреляций исследовались также полимеры на основе *n*-акрилоил- и *n*-метакрилоилокси-*n'*-замещенных азобензолов, полифенилметакрилат (ПФМА), а также низкомолекулярные соединения, моделирующие фрагменты боковых групп исследуемых полимеров.

Синтез полимеров и модельных соединений описан в работах [5, 6]. Температуры переходов из стеклообразного состояния в жидкокристаллическое T_c и из жидкокристаллического в изотропное (T_u) равны: для ПМБ-4¹ ($\bar{M}_w=0,45 \cdot 10^6$) $T_c=172^\circ$, $T_u=260^\circ$, для ПМБ-9 ($\bar{M}_w=0,54 \cdot 10^6$) $T_c=134^\circ$, $T_u=209^\circ$ и для ПМБ-16 ($\bar{M}_w=0,9 \cdot 10^6$) $T_c=180^\circ$, $T_u=213^\circ$. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометрах Перкин – Эльмер, модель 577 и UR-20, скорость изменения температуры образцов 0,1 град/мин. Образцы полимеров готовили в виде пленок из растворов в четыреххлористом углероде и хлороформе с последующей сушкой в вакууме, таблеток с бромистым калием, 2%-ных растворов в бензоле, *o*-ксилоле, тетрахлортилене или 1,2-дихлорэтане. Для получения данных по поляризации полос поглощения исследовали пленки полимеров, ориентированные сдвигом в жидкокристаллическом состоянии. При этом боковые группы полимеров ориентировались перпендикулярно направлению сдвига преимущественно в плоскости подложки – пластины из КВг. Получение образцов с гомогенной ориентацией методом Шатлена оказалось невозможным.

В ИК-спектрах исследуемых полимеров в области 1050–1300 см⁻¹ присутствуют полосы, положение которых, высокая интенсивность, а также σ -поляризация в спектрах ориентированных сдвигом образцов позволяет отнести их к скелетным колебаниям сложноэфирных и простой эфирной групп. На рис. 1 представлены спектры одного из гомологов – ПМБ-16, при разных температурах. Относительные интенсивности полос в этой области обнаруживают зависимость от температуры. Изменения интенсивностей полос наблюдаются при повышении температуры еще в стеклообразном состоянии за 40–80° до T_c в зависимости от длины алcoxиси-группы и нарастают при переходе в жидкокристаллический и изотропный расплавы. При нагревании полимерной пленки понижение интенсивности полос 1100 см⁻¹ сопровождается увеличением интенсивности полос 1163 см⁻¹ и 1060 см⁻¹. Температурная зависимость интенсивности полос в этой области, наблюдавшаяся в ИК-спектрах поликарилатов и метакрилатов, связана с изменениями конформации сложноэфирной группы [7, 8].

Присутствие в мономерном звене двух сложноэфирных и простой эфирной групп обусловливает сложность спектра в этой области. Тем не менее можно попытаться провести отнесения конформационно чувствительных полос, пользуясь литературными данными и спектрами соединений, моделирующих элементы структуры исследуемых полимеров. При этом имеется в виду лишь преимущественный вклад колебаний отдельных групп и связей в ту или иную полосу. Полосу 1102 см⁻¹ можно отнести к скелетному колебанию (CH_3)C–C(O)–O. В пользу отнесения этой полосы к колебанию сложноэфирной группы у основной цепи говорят следующие факты. Полоса сохраняется в спектре полимеров при замене ароматической сложноэфирной группы на азо-группу. Интенсивная полоса 1102 см⁻¹ присутствует в ИК-спектре ПФМА. В спектрах *n*-пропионилфениловых эфиров *n*-*n*-алcoxисибензойных кислот она не наблюдается. В спектрах мономеров полоса смешена к 1140 см⁻¹ вследствие мезомерного эффекта, приводящего к увеличению порядка связи C–C и высокочастотному сдвигу полосы соответствующего колебания. Асимметричная форма, вероятно, объясняется наложением слабой полосы 1115 см⁻¹ неплоских колебаний C–H бензольных колец [9, 10]. Во вторую конформационно чувствительную полосу 1163 см⁻¹ также вносит преимущественный вклад колебание сложноэфирной группы у основной цепи.

Присутствие интенсивной полосы 1163 см⁻¹ в спектре ПФМА и полосы 1158 см⁻¹ в спектрах полимеров с азобензольными боковыми группами свидетельствует в пользу этого отнесения. Поглощение при 1177 см⁻¹, наблюдаемое в виде плеча на полосе 1163 см⁻¹ может быть отнесено на основе анализа спектров родственных соединений как к колебанию сложноэфирной группы у основной цепи, так и к ароматической сложноэфирной группе. Полоса 1060 см⁻¹ относится к колебанию $\nu(\text{C}_{\text{Alk}}-\text{O})$ простой эфирной группы, наблюдаемому в спектрах ароматических простых эфиров в области 1075–1020 см⁻¹ [9, 11]. В спектрах модельных соединений полоса 1060 см⁻¹ исчезает при замене алcoxисгруппы алкильным радикалом. Другая интенсивная полоса в исследуемом интервале – 1255 см⁻¹.

¹ Здесь и далее цифра означает число атомов углевода алcoxисильной боковой группы ПМБ.

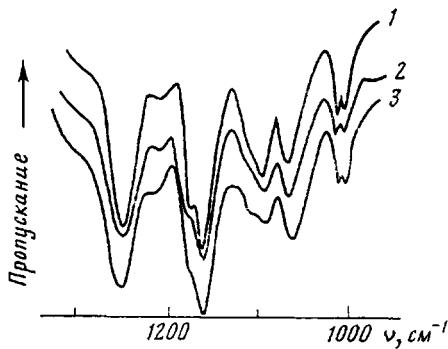


Рис. 1

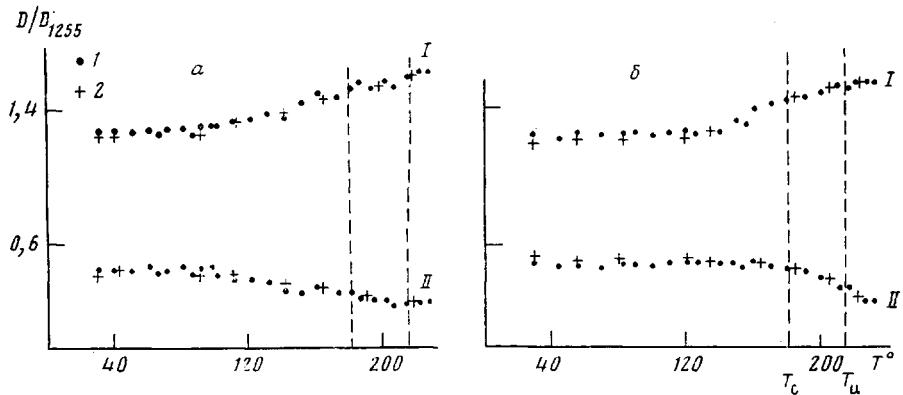


Рис. 2

является сложной. На основе литературных данных [9, 11, 12] и анализа спектров родственных соединений можно считать, что в нее вносят вклад валентные колебания $C_{Alk}-O$ обеих сложноэфирных групп и простой эфирной связи. Полосу 1255 см⁻¹ использовали в качестве внутреннего стандарта, так как ее интенсивность не зависит от температуры, что можно объяснить компенсирующим влиянием разных факторов, учитывая сложный характер полосы.

На рис. 2, а представлена температурная зависимость оптической плотности полос 1163 и 1100 см⁻¹ в спектрах пленки ПМБ-16. Аналогичное перераспределение интенсивностей этих полос наблюдается и в спектрах двух других полимеров. Учитывая, что исследуемые полимеры обнаруживают тенденцию к гомеотропной ориентации, которая проявляется в спектрах при нагревании полимерной пленки одновременно с конформационными изменениями, исследовали также образцы полимеров в виде таблеток. Как видно из рис. 2, б, изменения интенсивностей конформационно чувствительных полос сложноэфирной группы наблюдаются и в этом случае, однако они проявляются при более высокой температуре. По-видимому, это связано с влиянием твердой поверхности, стабилизирующей более устойчивую конформацию полимеров в таблетке.

Изменение конформации сложноэфирной группы у основной цепи при изменении температуры, приводящее к перераспределению интенсивностей полос 1163 и 1100 см⁻¹, происходит также и в разбавленных растворах исследуемых полимеров (рис. 3). Качественно эти результаты совпадают с полученными при исследовании полимеров в виде пленок и таблеток. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые конформационные изменения сложноэфирной группы определяются внутримолекулярными взаимодействиями. Повышение интенсивности полосы 1060 см⁻¹, вызванной колебанием $\nu(C_{Alk}-O)$, при нагревании полимеров, возможно, тоже имеет поворотно-изомерный характер и связано с изменением конформации аллокси-группы при вращении вокруг связи $C_{Alk}-O$. Следует указать, что все из-

Рис. 1. ИК-спектры пленки ПМБ-16 при 20° (1), 160° (2) и 210° (3)

Рис. 2. Температурная зависимость оптических плотностей полос 1163 см⁻¹ (I) и 1102 см⁻¹ (II) по отношению к оптической плотности полосы 1255 см⁻¹ в спектрах пленки (а) и таблетки (б) ПМБ-16 при нагревании (1) и охлаждении (2)

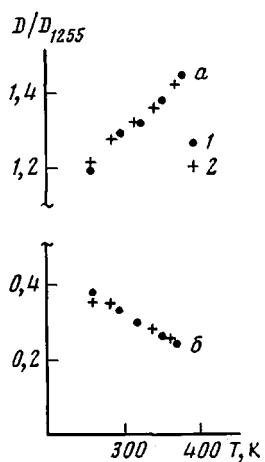


Рис. 3

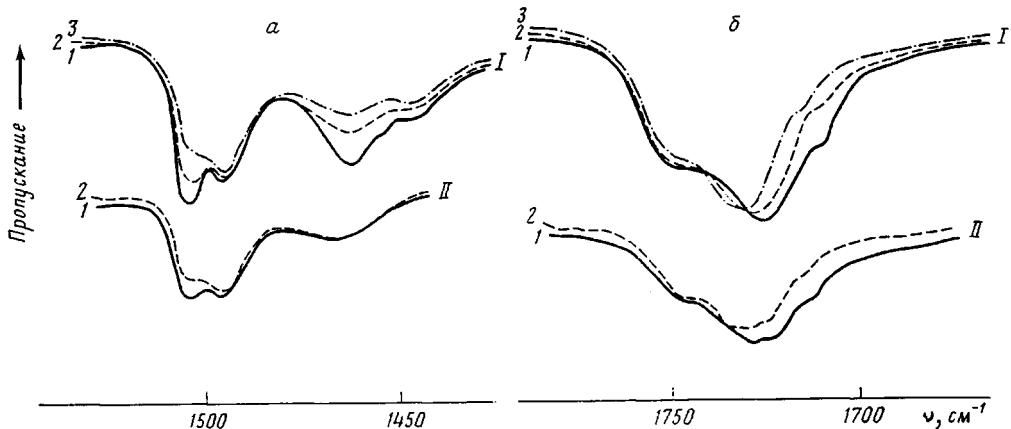


Рис. 4

менения в спектрах в области $1050\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ носят обратимый характер; кривые нагревания и охлаждения не обнаруживают гистерезиса.

Заметное влияние температуры на спектры исследуемых полимеров, связанное с изменением конформационного строения фенилбензоатного фрагмента боковой цепи, проявляется в области скелетных колебаний бензольных колец и валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$. В спектрах исследуемых полимеров в области $1490\text{--}1520\text{ см}^{-1}$ наблюдаются две полосы скелетных колебаний бензольных колец (рис. 4, a). На основе анализа спектров модельных соединений полосу 1498 см^{-1} отнесли к колебаниям первого по отношению к основной цепи кольца (I), полосу 1508 см^{-1} — к колебанию второго (II). При повышении температуры полимера как в спектрах пленок, так и в спектрах растворов, одновременно с изменениями в области $1050\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ интенсивность полосы 1508 см^{-1} уменьшается. В стеклообразном состоянии вблизи T_c , а также в спектрах жидкокристаллического и изотропного расплавов полоса наблюдается лишь в виде плеча на полосе 1498 см^{-1} . Как известно, интенсивность полос скелетных колебаний бензольного кольца возрастает при сопряжении со связью $\text{C}=\text{O}$ [11, 12]. Понижение интенсивности полосы 1508 см^{-1} при нагревании полимеров можно объяснить выходом связи $\text{C}=\text{O}$ из плоскости бензольного кольца на небольшой угол и связанным с этим нарушением сопряжения.

Спектральные изменения, связанные с изменением конформационного состояния сложноэфирных групп, следует ожидать в области валентных колебаний карбонильных групп. Полосы $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ сложноэфирных групп в

Рис. 3. Температурная зависимость оптических плотностей полос 1163 см^{-1} (a) и 1102 см^{-1} (b) по отношению к оптической плотности полосы 1255 см^{-1} в спектре 2%-ного раствора ПМБ-16 в *o*-ксилоле при нагревании (1) и охлаждении (2)

Рис. 4. ИК-спектры ПМБ-16 в области $1450\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ (a) и $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ (b); I — пленка при -20 (1), 100 (2), 200° (3); II — 4%-ный раствор в 1,2-дихлорэтане при -20 (1) и 70° (2)

спектрах ПМБ сильно перекрываются; наблюдаемая в этой области полоса имеет сложный контур по крайней мере с тремя максимумами — 1718, 1726 и 1745 см⁻¹ (рис. 4, а). Анализ ИК-спектров азотсодержащего полимера и ПФМА позволил отнести две последние полосы к колебаниям сложноэфирной группы у основной цепи. Низкочастотный максимум, очевидно, относится к колебаниям ароматической сложноэфирной группы; частота ν(C=O) понижена из-за сопряжения с бензольным кольцом и имеет значение, характерное для фенилбензоатной группы [13]. При нагревании полимерных пленок ПМБ контур сложной полосы ν(C=O) меняется: интенсивность максимума при 1718 см⁻¹ понижается и наблюдается смещение полосы в высокочастотную область. Такие же изменения происходят при исследовании образцов полимеров, приготовленных в виде таблеток и растворов. Изменение контура полосы носит обратимый характер. Сильное наложение полос в этой области затрудняет интерпретацию наблюдаемых изменений. Тем не менее понижение интенсивности полосы 1718 см⁻¹ и ее смещение в высокочастотную область при нагревании ПМБ можно связать с перераспределением ароматической сложноэфирной группы между вращательными состояниями в пользу конформера, характеризующегося выходом π-связи карбонила из плоскости бензольного кольца. Этот вывод согласуется с понижением интенсивности полосы скелетного колебания кольца II — 1508 см⁻¹.

Таким образом, при термическом воздействии еще в стеклообразном состоянии за 40–80° до T_c полимеров происходит изменение конформационного состояния сложноэфирной группы, соединяющей боковые группы с основной цепью. Эти изменения сопровождаются изменением конформации сложноэфирной группы в боковой цепи полимера. Последний вывод согласуется с результатами теоретического конформационного анализа замещенных фенилбензоатов, свидетельствующими о существовании большого числа значительно различающихся конформаций этого мезогенного фрагмента в растворах [14]. Переход из жидкокристаллического расплава в изотропный существенно не влияет на конформационное состояние исследуемых полимеров.

Конформационное строение *n*-алкильной группы полимеров в зависимости от температуры и фазового состояния изучали по спектрам в области деформационных колебаний метиленовых групп. В области ножничных колебаний метиленовых групп в спектрах ПМБ присутствует полоса, имеющая сложный контур с максимумами при 1470 и 1450 см⁻¹ (рис. 4, а). Интенсивность полосы 1470 см⁻¹ увеличивается при удлинении *n*-алкильной цепи и резко понижается при нагревании полимеров ПМБ-9 и ПМБ-16 > 50°. Уменьшение отношения оптических плотностей этих полос, как указывалось в работе [1], свидетельствует об общем изменении *гомо-транс*-последовательностей в сторону увеличения *гомо*-изомеров. Однако в полосе 1450 см⁻¹, по-видимому, вносит существенный вклад четвертая полоса скелетного колебания бензольного кольца, наблюдаемая обычно в интервале 1430–1460 см⁻¹ [9–12], что подтверждается присутствием интенсивной полосы 1450 см⁻¹ в спектре ПМБ-4 при комнатной температуре. Тем не менее значительное обратимое понижение интенсивности полосы 1470 см⁻¹ в спектрах ПМБ-9 и ПМБ-16 при нагревании, вероятно, связано с изменением конформационного состояния *n*-алкильной группы.

Более четкий характер носят температурные изменения полосы маятникового колебания метиленовых групп. В спектрах ПМБ-9 и ПМБ-16 присутствует полоса 720 см⁻¹, характерная для маятниковых колебаний метиленовых групп в цепочке (CH₂) при $n \geq 5$. Отсутствие вклада в эту

полосу колебания $\delta\left(\begin{array}{c} O \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ O \end{array}\right)$, взаимодействующего с колебаниями атомов

водорода кольца, наблюдаемое обычно в области 720–850 см⁻¹ [15], подтверждается отсутствием этой полосы в спектре ПМБ-4. На рис. 5 представлена температурная зависимость оптической плотности полосы

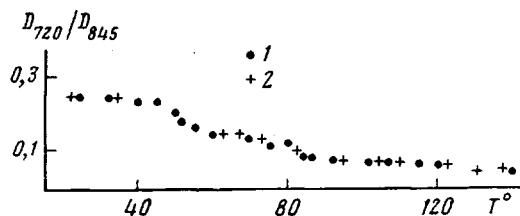


Рис. 5. Температурная зависимость оптической плотности полосы 720 см^{-1} по отношению к оптической плотности полосы 845 см^{-1} в спектре ПМБ-16 при нагревании (1) и охлаждении (2)

720 см^{-1} . В качестве внутреннего стандарта использовали полосу 845 см^{-1} неплоского колебания атомов водорода бензольного кольца, интенсивность которой не зависит от температуры. Интенсивность полосы 720 см^{-1} резко понижается при нагревании $\text{ПМБ-16} > 50^\circ$ и возрастает при охлаждении при той же температуре. Такая же зависимость наблюдается для ПМБ-9. Как известно, маятниковые колебания метиленовых групп наиболее чувствительны к изменению температуры и фазового состояния; при кристаллизации *n*-парафинов в виде плоских *транс*-цепочек оптическая плотность полосы 720 см^{-1} обычно возрастает в 2–3 раза. Резкое увеличение интенсивности полосы 720 см^{-1} при охлаждении $< 50^\circ$ в спектрах ПМБ-9 и ПМБ-16 свидетельствует о возрастании взаимодействия *n*-алкильных групп в боковых цепях. Увеличение температуры выше T_g заметно не влияет на картину спектра в области деформационных колебаний метиленовых групп, что свидетельствует об отсутствии значительных конформационных изменений *n*-алкильной цепи в изотропном состоянии по сравнению с жидкокристаллическим.

Таким образом, переходу исследуемых полимеров из стеклообразного состояния в жидкокристаллическое предшествует изменение конформационного строения *n*-алкоксигрупп, сложноэфирной группы, соединяющей боковые группы с основной цепью, и сложноэфирной группы фенилбензозатного фрагмента боковой цепи. В пленках полимеров изменения конформационного состояния сложноэфирных групп сопровождаются возникновением гомеотропной ориентации, которая возрастает в жидкокристаллическом состоянии и исчезает в области перехода в изотропную фазу. Подвижность структурных элементов боковых групп и сложноэфирной группы, соединяющей их с основной цепью, обеспечивает упорядоченность боковых групп, являясь одним из необходимых условий образования жидкокристаллической фазы в исследуемых полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 328.
2. Shibaev V., Plate N., Smoljansky A., Voloskov V. Makromolek. Chem., 1980, B, 181, № 7, S. 1393.
3. Ходжаева В. Л., Константинов И. И., Гребнева В. С., Америк Ю. Б. В кн.: Тез. докл. V конф. соц. стран по жидким кристаллам. Одесса, 1983, т. 2, ч. 1, Е-23.
4. Ходжаева В. Л., Шишкова М. В., Гребнева В. С., Константинов И. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 612.
5. Константинов И. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1970.
6. Konstantinov I. J. Phys., Suppl. 4, 1979, v. 40, p. 475.
7. Havriliak S., Roman J. N. Polymer, 1966, v. 7, № 8, p. 387.
8. Белопольская Т. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 3, с. 640.
9. Owen N. L., Hester R. E. Spektrochim. Acta, A, 1969, v. 25, № 2, p. 343.
10. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.
11. Holly S., Sohar P. Absorption Spectra in the Infrared Region/Ed. by Láng L., Prichard W. H. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1975, p. 101.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

13. *Nakanishi K.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 74.
14. *Birher P., Kugler S., Simon K., Naray-Szabo G.* Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1982, v. 82, p. 11.
15. *Miyake A.* J. Polymer Sci., 1959, v. 38, № 134, p. 497.

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

Поступила в редакцию
18.VII.1984

**IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF CONFORMATIONAL PROPERTIES
OF POLYMERS HAVING SIDE MESOGENIC GROUPS**

Khodzhaeva V. L., Konstantinov I. I., Grebneva V. S.

S u m m a r y

The conformational changes of polymers having side mesogenic groups — polymethacryloyloxyphenyl esters of *p-n*-alkoxybenzoic acids — have been studied in the temperature range including glassy, liquid-crystalline and isotropic states. The conformational changes are observed in the glassy state 40–80° below the transition into the liquid-crystalline phase depending on the length of the alkyl chain and are accompanied by appearance of the homeotropic orientation in polymer films.