

УДК 541.64:539.2

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ  
С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ  
В БЛОЧНОМ СОСТОЯНИИ**

Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В.,  
Билибин А. Ю., Скороходов С. С.

Показано, что способ получения образцов влияет на конформационное строение ароматических полиэфиров с мезогенными группами в основной цепи в блочном состоянии. В образцах, полученных из жидкокристаллического состояния, сохраняется структура жидкокристаллического расплава, которая не изменяется при отжиге и ориентации образцов. Рассмотрены особенности строения образцов в блоке, полученным из раствора.

В последнее время синтезировано значительное число ароматических полиэфиров, содержащих мезогенные и гибкие фрагменты в основной цепи. При определенном содержании мезогенных фрагментов такие полимеры способны к образованию ЖК-расплава [1]. Реализация такого состояния наряду с анизотропией формы макромолекул связана с сильной анизотропией межмолекулярных взаимодействий, обусловленных строением мезогенных фрагментов молекулы.

Структура полимеров, способных к образованию ЖК-порядка в расплаве, в блочном состоянии может зависеть от предыстории образца, в частности от способа его получения (из раствора или расплава). При этом поведение рассматриваемых полимеров в растворе и в изотропном расплаве подобно поведению гибкоцепных полимеров [2, 3].

Объектами исследования служили образцы ароматических полиэфиров, мезогенные участки которых имели строение



а в качестве гибкого блока использовали либо цепочку  $\text{CH}_2$ -групп ( $n=6$  и  $10$ ), либо блоки полипропиленгликоля различных ММ ( $50-150 \cdot 10^3$ ). Образцы готовили в виде пленок из трифтормукусной кислоты (ТФУК) — в случае полидекаметилен-терефталоил-диоксибензоата (ПДОБ) и полигексаметилен-терефталоил-диоксибензоата (ПГОБ) или из смеси ТФУК с хлороформом, а также из ЖК-расплава при различных режимах охлаждения образца. Способы ориентации таких образцов описаны ранее [4].

Исследование проводили методом ИК-спектроскопии (спектрофотометр «Perkin — Elmer 580B») в поляризованном и неполяризованном излучении.

На рис. 1 приведены ИК-спектры блочных образцов ПДОБ, полученных из раствора в ТФУК и ЖК-расплава ( $250^\circ$ ), и спектры этих же образцов, отожженных при  $180^\circ$  (температура плавления высокомолекулярных образцов ПДОБ  $\sim 220^\circ$ ).

По данным рентгеноструктурного анализа, отжиг образцов ПДОБ, полученных из раствора в ТФУК, приводит к увеличению степени их кристалличности. Отжиг сопровождается и значительными изменениями в ИК-спектре поглощения, в частности заметным перераспределением интенсивностей полос в области колебаний  $\nu_{\text{с-с}}$  бензольных колец, колебаний сложноэфирных групп мезогенных участков, а также ряда колебаний  $\text{CH}_2$ -групп гибких фрагментов молекулы. Характер температурных изменений интенсивностей соответствующих полос объясняется наличием в

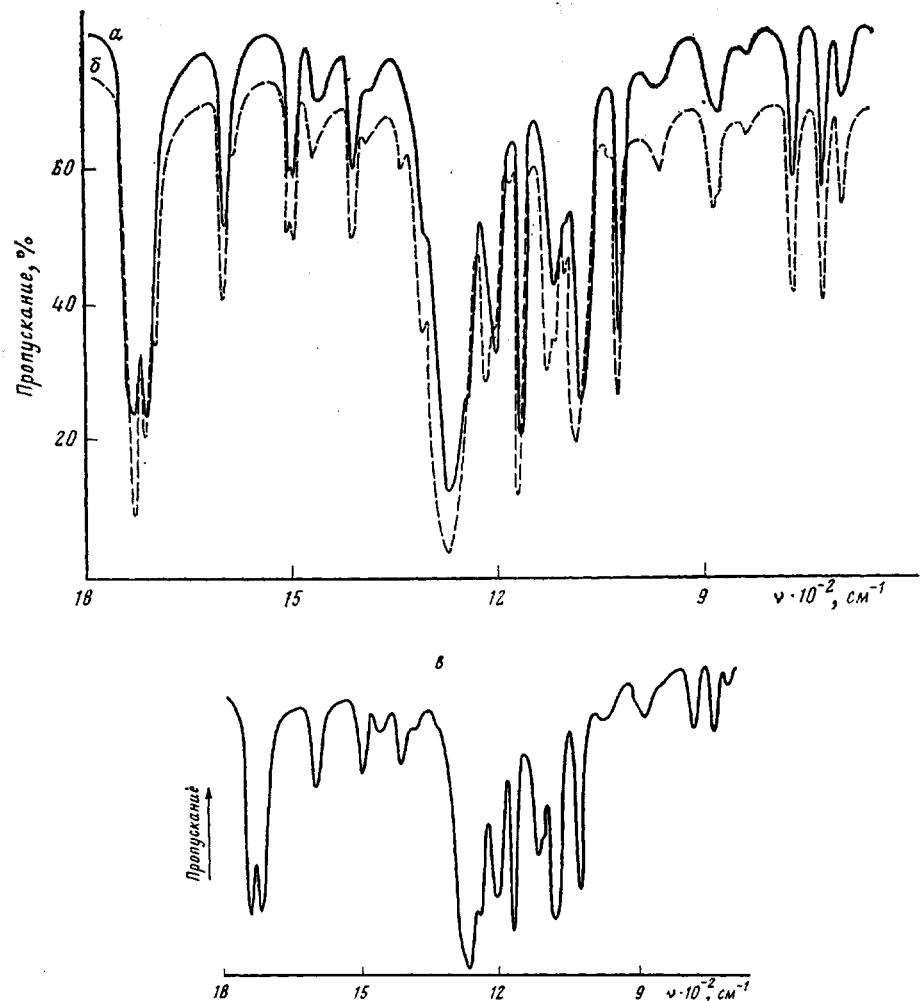


Рис. 1. ИК-спектры блочных образцов ПДОБ: *a*, *b* – пленка из раствора, неотожженная и отожженная; *в* – блок из расплава

образцах ПДОБ, полученных как из раствора, так и из расплава, областей со значительной межмолекулярной упорядоченностью [5]. Хотя рентгенограммы образцов достаточно четкие, количественное определение степени кристалличности рентгенографическим методом затруднено. Степень кристалличности ПДОБ и ПГОБ можно определить полуколичественно, используя метод ИК-спектроскопии. На рис. 2 представлены спектральные изменения интенсивностей полос  $1212$  и  $1202\text{ см}^{-1}$  (относящихся к колебаниям различных конформеров сложноэфирной группы) от температуры и температурный ход отношения указанных полос. Видно, что полоса  $1212\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектре отожженного образца (рис. 2, *a*, 1), практически полностью отсутствует в спектре расплава (рис. 2, 2 *a*, 4). Исходя из естественного предположения, что изменение поворотно-изомерного состава в кристаллической части полимера не происходит до плавления, можно оценить степень кристалличности образцов ПДОБ по соотношению интенсивностей рассматриваемых полос при  $200^\circ$ , т. е. достаточно близко к  $T_{\text{пл}}$  образца. При этом предполагается, что коэффициенты поглощения рассматриваемых полос поглощения одинаковы. Определенная таким образом степень кристалличности отожженных образцов ПДОБ и ПГОБ оказалась равной  $25\text{--}30\%$ . Для образцов, полученных из ЖК-расплава, эта величина еще меньше. Следует отметить, что отжиг образцов ПДОБ и ПГОБ, полученных из ЖК-расплава, не приводит ни к конформационным изменениям, ни к увеличению степени

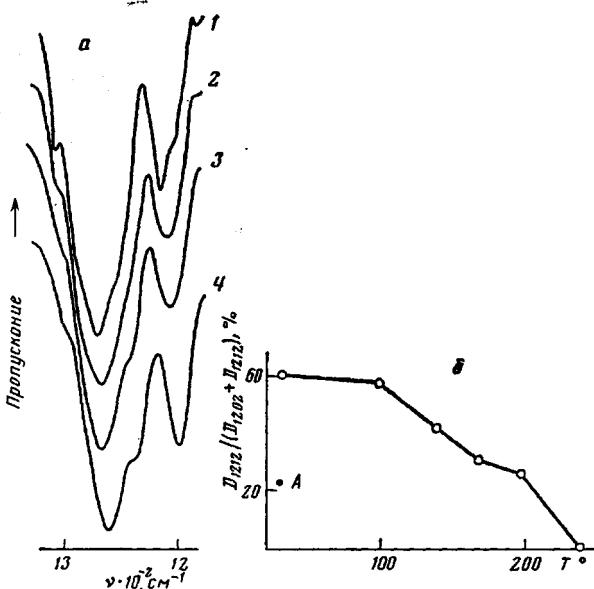


Рис. 2. ИК-спектры в области  $1300-1200 \text{ см}^{-1}$  для блока, отожженного при  $180^\circ$  при температурах 30 (1), 140 (2), 200 (3), 240 (4) (а) и температурная зависимость отношения оптических плотностей полос  $1212$  и  $1202 \text{ см}^{-1}$  (б). А — образец до отжига

криSTALLичности. Образцы с полипропиленгликоловой гибкой развязкой (ППГ – ОБ) по рентгенографическим данным не кристалличны. Это подтверждается и тем, что в их ИК-спектрах отсутствует полоса  $1212 \text{ см}^{-1}$ . Низкая степень кристалличности характерна и для других ароматических полизифиров с отличным от исследованных нами строением мезогенных и гибких фрагментов [6]. По-видимому, низкая степень кристалличности характерна для всех ароматических полизифиров, способных к образованию ЖК-расплавов. С другой стороны, из прямых измерений конформационного состава блочных образцов ПДОБ, полученных из раствора в ТФУК, видно, что конформационная упорядоченность молекулярных цепей в таких образцах высока. Подобная конформационная упорядоченность сопровождается и значительным межмолекулярным порядком (таблица). Аналогичные выводы можно сделать на основании исследования образцов ПГОБ, полученных из раствора в ТФУК. Незначительная степень трехмерного порядка при наличии общей упорядоченности в блочных образцах ПДОБ и ПГОБ свидетельствует о значительной конформационной упорядоченности в аморфных областях указанных полимеров. Это явление отличает строение рассматриваемого класса полимеров в блоке от строения гибкоцепных полимеров, не способных к образованию ЖК-состояния в

**Равновесные значения фактора ориентационного порядка для образцов, полученных из раствора, расплава и в ЖК-расплаве**

Полимер	$S_M$	$S_T$	$S_M$	$S_T$	$S_M$	$S_T$	$S_M$	$S_T$
	из раствора				из расплава		в ЖК-расплаве *	
	до отжига	после отжига						
ПДОБ	0,65	0,40	0,84	0,60	0,60	0,30	0,64	0,25
ПГОБ	0,65	~0	0,80	~0	0,60	~0	0,65	~0
ППГ – ОБ с ММ гибкого блока								
200	—	—	—	—	0,58	~0	0,60	~0
250	—	—	—	—	0,52	~0	0,58	~0
300	—	—	—	—	0,47	~0	0,62	~0

\* Максимальные значения ориентационных характеристик в интервале существования ЖК-порядка.

расплаве. Более сложно на основании прямых измерений конформационного состава судить о межмолекулярном порядке в аморфных участках ПДОБ и ПГОБ, полученных из расплава, а также в образцах (ППГ – ОБ), полученных как из раствора, так и из расплава. Это связано с тем, что конформационные составы как гибкой, так и мезогенной частей макромолекул достаточно близки или полностью совпадают в блочном, ЖК- и изотропном состояниях. В этом случае о межмолекулярной упорядоченности в блочном состоянии можно судить по ориентационным характеристикам полимеров. Ориентация гибкоцепных полимеров происходит в основном в два этапа. Для первого этапа характерно перераспределение поворотных изомеров вдоль полимерной цепи без изменения их соотношения. Для второго – более значительные изменения, связанные с увеличением доли поворотных изомеров, отвечающих наибольшей длине цепи [7]. В случае исследованных нами полимеров, способных к образованию ЖК-расплавов, механизм ориентации, по-видимому, другой. В этом случае ориентация не только в ЖК-расплаве, но и в блочном состоянии, как видно на примере ПДОБ и ПГОБ, идет в основном не на уровне отдельных макромолекул, а на уровне доменных структур, существующих в полимере в блоке. Об этом свидетельствует неизменность конформационного состава мезогенных и гибкоцепных фрагментов при ориентации [4], значительная конформационная упорядоченность в блочном состоянии полимеров, о которой упоминалось выше, а также то, что значительные степени ориентации образцов достигаются при малых удлинениях образца (150–200%). Учитывая это обстоятельство, межмолекулярная упорядоченность образцов в блочном состоянии может быть определена по аналогии с ЖК-состоянием равновесными значениями факторов ориентационного порядка гибких  $S_r$  и жестких  $S_m$  фрагментов, характеризующих ориентацию макромолекул в доменах по отношению к директору (таблица) [8]. Под равновесным значением параметра порядка подразумевается предельное значение, которое может быть получено без разрушения доменной структуры, характерной для блочного состояния образца. Из таблицы видно, что в отожженных образцах ПДОБ, полученных из ТФУК, параметры порядка  $S_m$  и  $S_r$  в блоке близки к предельным, в то время как эти же параметры для образцов, полученных из ЖК-расплава, близки к аналогичным значениям в этом расплаве. Отметим, что отжиг образцов, полученных из расплава, не только не приводит к конформационным изменениям и увеличению степени кристалличности, но и не влияет на ориентационные характеристики образцов. Такое поведение этих образцов связано с переохлаждением, наблюдавшимся для ряда низкомолекулярных ЖК-расплавов и ряда термотропных полизэфиров [9]. Это явление вследствие кинетических причин, связанных как с размерами молекулярных цепей, так и со значительными размерами доменов, по-видимому, является общим для полимеров, способных к образованию ЖК-порядка в расплаве. Переохлаждением расплава можно объяснить и низкую степень кристалличности образцов, полученных из него.

Остановимся на особенностях блочного состояния ПДОБ и ПГОБ, полученных из раствора. Как видно из рис. 1 и таблицы, конформационное состояние и факторы порядка  $S_m$  и  $S_r$  в блочных образцах, полученных из раствора, достаточно близки к характеристикам образцов, полученных из ЖК-расплава. Однако после отжига конформационная упорядоченность и ориентационные характеристики  $S_m$  и  $S_r$  для ПДОБ близки к предельным. Образец при такой обработке самоудлиняется на 30%. Для образцов  $S_m$  ПГОБ имеет предельное значение  $\sim 0,8$ , тогда как значение  $S_r$  мало и не меняется в зависимости от агрегатного состояния. Отсюда, вероятно, следует, что межмолекулярная упорядоченность в рассматриваемых образцах, полученных из раствора, охватывает меньшее число молекулярных цепей по сравнению с ЖК-расплавом. Это подтверждается и тем обстоятельством, что неотожженные образцы ПДОБ, ПГОБ не обладают анизотропными свойствами по данным поляризационной микроскопии. Упорядоченность молекул на небольших участках приводит к возможности температурных структурных перестроек. В этом случае, хотя образец и не

кристаллизуется при отжиге по кинетическим причинам полностью, упаковка цепей и их конформационный состав близки к наблюдаемым в кристаллической части, а структура образца близка к монодоменной.

Таким образом, наряду с низкой степенью кристалличности или даже с полным ее отсутствием в полимерах, способных к образованию ЖК-порядка в расплаве, существует значительная ориентационная упорядоченность не только в ЖК-состоянии, но и в аморфных областях блочного полимера. При этом ориентационные характеристики, как и конформационная однородность в блоке, в случае образцов, полученных из ЖК-расплава, из-за кинетических причин могут быть меньше, чем в образцах, полученных из раствора. В этом случае возможно получение образцов с достаточно высокой степенью ориентационного и конформационного порядка как в мезогенных, так и в гибких участках макромолекул, несмотря на гибкость цепей полимеров. Ориентационные характеристики таких образцов сравнимы с аналогичными характеристиками образцов, полученных из жесткоцепных полимеров [10]. Очевидно, что особенности строения полимеров, способных к образованию ЖК-порядка в расплаве, следует учитывать при их технологическом использовании.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ober C., Jin J., Lenz R. Polymer J., 1982, v. 14, № 1, p. 9.
2. Магарик С. Я., Филиппов А. Л. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 340.
3. Krigbaum W. R., Salaris F. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed, 1978, v. 16, № 5, р. 883.
4. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. В кн.: Тез. докл. IV конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 154.
5. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 26, № 2, с. 327.
6. Krigbaum W. R., Watanabe J., Ishikawa T. Macromolecules, 1983, v. 16, № 8, р. 1271.
7. Птицын О. В., Бирштейн Т. М. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964, с. 250.
8. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978, с. 20.
9. Frozini V., Morchelt A. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1982, v. 3, p. 795.
10. Volchek B. Z., Purkina A. V., Ovsjannicova L. A., Vlasov G. P. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1981, v. 73, p. 283.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16.VII.1984

#### FEATURES OF THE STRUCTURE OF AROMATIC POLYESTERS HAVING MESOGENIC GROUPS IN THE MAIN CHAIN IN BULK STATE

Volchek B. Z., Kholmuradov N. S., Purkina A. V., Bilibin A. Yu.,  
Skorokhodov S. S.

#### Summary

The method of preparation of samples is shown to affect the conformational structure of aromatic polyesters having the mesogenic groups in the main chain in the bulk state. In samples obtained from the liquid-crystalline state structure of the liquid-crystalline melt is kept being not changed after annealing and orientation of samples. The features of the structure of samples in bulk obtained from solution are discussed.