ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXVIII 1986 № 7

УДК 541.64:539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА В ТЕРМОТРОПНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕЗОГЕННЫЕ И ГИБКИЕ ФРАГМЕНТЫ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

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

В ряду ароматических термотропных полиэфиров, содержащих одинаковые мезогенные и различные гибкие фрагменты в основной цепи, определены параметры порядка мезогенных $S_м$ и гибких $S_г$ фрагментов. Показано, что значения $S_м$ практически не зависят от химической природы и длины гибкой развязки. Определено относительное расположение осей мезогенных и гибких фрагментов в различных агрегатных состояниях.

Ранее была предложена методика ориентации термотропных полиэфиров и определены равновесные значения параметра порядка мезогенных фрагментов полидекаметилентерефталоил-ди-оксибензоата (**ПДОБ**) в частично кристаллическом и ЖК-состояниях [1]. В настоящей работе предпринята попытка определения параметров порядка мезогенных и гибких фрагментов в ряду ароматических полиэфиров, имеющих такую же, как ПДОБ, мезогенную единицу $(COC_6H_4OCOC_6H_4COOC_6H_4COO)_n$ и различные гибкие развязки во всем температурном интервале существования ЖК-порядка. Отметим, что указанные параметры характеризуют не только строение ЖК-доменов, но и определяют эксплуатационные свойства рассматриваемых полимеров в блоке [2]. Существуют различные теоретические представления относительно поведения гибкой развязки в ЖК-состоянии. В работе [3] предполагается, что конформационное строение гибкой развязки практически одинаково в ЖК- и изотропном состояниях. С другой стороны, при определенных условиях предусматриваются изменения конформации гибких фрагментов вплоть до полного их выпрямления [4, 5]. В последнем случае полимер, обладающий свойствами гибкоцепного в растворе и изотропном расплаве, ожесточается в ЖК-состоянии. В большинстве случаев для низкомолекулярных термотропных веществ при нахождении параметра порядка молекулы аппроксимируются жесткими цилиндрами и параметр порядка определяет расположение осей этих цилиндров по отношению к директору домена. В случае ароматических термотропных полиэфиров, содержащих как жесткие, так и гибкие фрагменты в основной цепи, аппроксимация всей макромолекулы единым жестким цилиндром некорректна. В этом случае необходимо вводить по крайней мере два параметра порядка: для мезогенных $S_м$ и гибких $S_г$ фрагментов. При этом каждый фрагмент макромолекулы попрежнему может быть аппроксимирован жестким цилиндром. Такая аппроксимация верна для жестких участков макромолекулы. Для гибких фрагментов данное предположение верно только при их полной конформационной однородности. В противном случае параметр порядка будет характеризовать среднее расположение групп, входящих в гибкие развязки, относительно оси полностью вытянутого гибкого фрагмента. Для определения параметра порядка термотропных ароматических полиэфиров применяются методы, хорошо зарекомендовавшие себя при изучении низкомолекулярных соединений — рентгенографический [6], диамагнитной восприимчивости [7] и ЯМР [8]. Эти методы (за исключением по-

следнего) дают только одно значение параметра порядка. Методом ЯМР в твердом теле получены значения параметров порядка $S_м$ и $S_г$ для одного ароматического полиэфира, однако методические трудности, возникающие при применении этого метода (нахождение равновесных значений степени ориентации, разделение сигналов, принадлежащих гибким и жестким фрагментам макромолекулы, а также применяемый способ ориентации — не из ЖК, а из изотропного состояния) усложняют количественную интерпретацию результатов и делают их неоднозначными даже для одного и того же объекта [9].

Для определения параметра порядка в исследованных системах использовали метод ИК-спектроскопии в поляризованном излучении (прибор «Perkin – Elmer 580 B» со стандартным поляризатором). В случае ПДОБ и полигексаметилентерефталоилди-оксибензоата (**ПГОБ**) в ИК-спектре поглощения удается раздельно наблюдать полосы характеристических колебаний групп, входящих в мезогенные и гибкие фрагменты. Это позволяет достаточно достоверно определять параметры порядка $S_м$ и $S_г$. В случае полипропиленгликоль-терефталоил-*бис*-(4-оксибензоата) (**ППГОБ**) определение $S_г$ менее точно вследствие химической неоднородности развязки и возможного влияния соседних групп на соответствующие колебания.

Методика получения равновесных значений параметра порядка в ЖК-состоянии для полимеров этого класса, предложенная в работе [1], заключается либо в предельной ориентации блочных образцов, полученных из раствора, с последующим переводом их в ЖК-расплав, либо приложением сдвиговых напряжений к ЖК-расплавам. Для некоторых полимеров с пропиленгликолевой развязкой удалось получить спонтанную гомеотропную ориентацию макромолекул на подложках, прозрачных в ИК-спектре.

В табл. 1 приведены характеристики исследованных полимеров. В большинстве случаев изучение температурных зависимостей параметров $S_м$ и $S_г$ проводили в отсутствие внешнего ориентирующего поля. Для низкомолекулярных жидких кристаллов в отсутствие поля происходит разориентация доменов за счет теплового движения. В случае полимерных жидких кристаллов даже в лиотропных системах ориентационные характеристики не изменяются в течение от нескольких часов до нескольких суток после снятия внешнего поля [9]. В термотропных системах, исследованных нами, значения параметра порядка при данной температуре по крайней мере в течение 3—4 ч также сохраняются. Более того, в значительном температурном интервале существования ЖК-состояния наблюдается обратимость получаемых значений параметра порядка. Эти факты свидетельствуют о том, что влияние температурной разориентации доменов на значения параметра порядка в отсутствие внешнего поля незначительно.

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов

Полимер	Гибкая развязка	Температуры переходов		$M \cdot 10^{-3}$	Фазовое состояние
		кристаллическая — жидкокристаллическая	жидкокристаллическая — изотропная фаза		
ПДОБ	$-(CH_2)_{10}-$	220	270–280	15	Кристаллическое
				60	»
				90	»
				120	»
				140	»
				160	»
				210	»
				270	»
ПГОБ	$-(CH_2)_6-$	250	320–335	40	»
				90	»
ППГОБ-200	$(-O-CH(CH_3)-CH_2-)_4$	145	180	20	Аморфное
ППГОБ-250	$(-O-CH(CH_3)-CH_2-)_5$	130	150	25	»
ППГОБ-300	$(-O-CH(CH_3)-CH_2-)_6$	95	135	30	»
ППГОБ-350	$(-O-CH(CH_3)-CH_2-)_7$	60	90	35	»

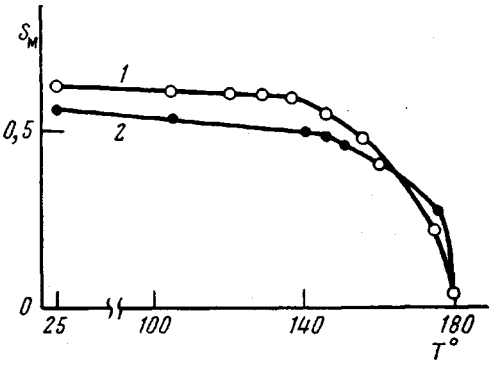

Рис. 1. Температурная зависимость параметра $S_м$ в зависимости от способа ориентации при приложении сдвигового напряжения (*1*) и при гомеотропной ориентации (*2*)

Прямым подтверждением этого положения явилось сравнение температурных изменений значений $S_м$ для достаточно низкомолекулярных образцов ППГОБ-200 ($M=2\cdot10^4$) в присутствии и в отсутствие внешнего ориентирующего поля (рис. 1). На рис. 1, кривая *1*, представлена температурная зависимость, полученная при приложении сдвигового напряжения к ЖК-расплаву полимера с последующим охлаждением полимера и повторным переводом образца в ЖК-состояние в отсутствие внешнего поля. Кривая *2* характеризует зависимость, полученную при спонтанной ориентации образцов на подложках KBr с последующим многократным прохождением через ЖК и застеклованное состояния. В этом случае роль ориентирующего поля играли подложки KBr. Из рис. 1 видно, что внешнее ориентирующее поле не влияет ни на ход, ни на абсолютные значения параметра порядка изучаемого полимера. Отсутствие разориентирующего воздействия температуры на домены в случае полимерных систем связано с высокими значениями вязкости расплавов. Это означает, что можно пренебречь влиянием разориентации в отсутствие внешнего поля на измеряемые значения параметра порядка во всех исследованных системах, поскольку даже для образцов ППГОБ-200 разориентация не наблюдается, а ММ остальных изученных полимеров были существенно больше.

По данным рентгенографии, все исследованные полимеры в ЖК-состоянии образуют либо смектическую структуру типа А, либо нематическую структуру [10]. Для таких структур параметр порядка может быть определен по формуле $S=\frac{R-1}{R+2}\left[\frac{1}{(1-1{,}5\sin^2\theta)}\right]$, где θ – угол между колебательным моментом перехода и осью макромолекулы, R – дихроизм поглощения.

На рис. 2 схематически представлена молекула ПДОБ в полностью вытянутой конформации. Ось мезогенных участков проходит через атомы О–О эфирных групп, ось гибких фрагментов при *транс*-конформации метиленовых групп располагается под углом 26° к оси мезогенных фрагментов. Расчет параметра порядка мезогенных фрагментов проводили по дихроизму полосы поглощения 1600 $см^{-1}$, угол момента перехода этого колебания в различных соединениях составляет 0–19° с большой осью бензольного кольца. Для уточнения значений этого угла в нашей системе использовали значения дихроизма полосы валентных колебаний эфирных групп C=O 1726 $см^{-1}$. Совместное решение системы уравнений

$$\begin{cases} R_1=[f\cos^2\theta_{1600}+{}^1/_3(1-f)]/[0{,}5f\sin^2\theta_{1600}+{}^1/_3(1-f)] \\ R_2=[f\cos^2\theta_{1726}+{}^1/_3(1-f)]/[0{,}5f\sin^2\theta_{1726}+{}^1/_3(1-f)], \end{cases} \quad (1)$$

где R_1 – дихроизм полосы 1600 $см^{-1}$, R_2 – дихроизм полосы 1726 $см^{-1}$, θ_{1726} – угол момента перехода колебания 1726 $см^{-1}$ с осью макромолекулы, равный 64° [11], f – доля полностью ориентированных молекул, позволило определить значение θ_{1600}, которое оказалось равным 19°. Следует отметить, что это значение соответствует его верхнему предельному, поскольку

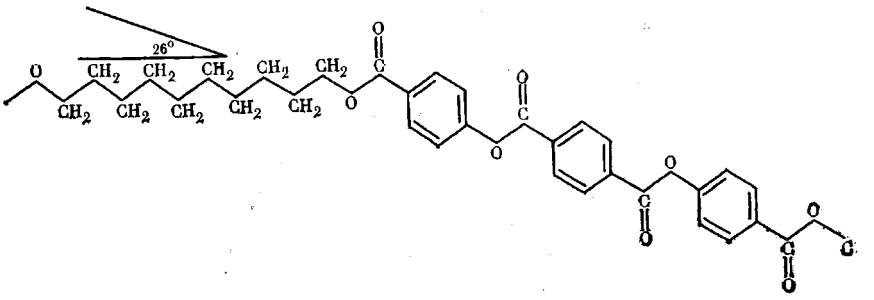

Рис. 2. Схема мономерного звена ПДОБ

ку ограничено тем, что максимальное значение угла θ еще для одного колебания мезогенного участка, а именно колебания с частотой 765 $см^{-1}$ (внеплоскостные деформационные колебания бензольного кольца) составляет 90°. Тогда рассчитанное по дихроизму полосы 1600 $см^{-1}$ значение параметра $S_м$ является предельным.

Для вычисления параметра $S_г$ была выбрана полоса 2926 $см^{-1}$ (антисимметричные валентные колебания групп CH_2). Это колебание достаточно характеристично, его момент перехода направлен под углом 90° к оси *транс*-цепи. Однако в случае полиэтилена этот угол равен 75° [12], вследствие наложения веерных колебаний групп CH_2. По-видимому, из-за малой длины метиленовой последовательности в случае ПДОБ и ПГОБ значения этого угла могут быть еще меньше. Нижний предел значений θ_{2926} можно определить из условия, что фактор ориентации гибких фрагментов не может быть больше, чем мезогенных. Тогда из формулы (1) в предположении независимой ориентации мезогенных и гибких фрагментов получаем $\theta_{2926}=70°$ (для ПДОБ). Так как в частично-кристаллическом образце в метиленовых последовательностях наряду с *транс*- присутствуют и *гош*-изомеры [1], предложение о равенстве параметров ориентации жестких и гибких фрагментов маловероятно. Поэтому использовали значение $\theta_{2926}=75°$. Следует отметить, что такое увеличение θ_{2926} практически не влияет на значение параметра $S_г$. Так, в случае ПДОБ $S_г=0{,}32$ для $\theta_{2926}=75°$ и 0,42 при $\theta_{2926}=70°$.

Из конфигурации полностью вытянутой цепи для ПДОБ (рис. 2), следует, что в случае сохранения в ЖК-расплаве этой конформации момент перехода колебания 2926 $см^{-1}$ должен составлять 50° с направлением ориентации — направлением директора домена. Тогда в ЖК-образцах эта полоса должна иметь слабый параллельный дихроизм ($D_\parallel > D_\perp$) [1]. На опыте в случае ПДОБ полоса 2926 $см^{-1}$ всегда имеет сильный перпендикулярный дихроизм ($D_\parallel < D_\perp$). Это означает, что в цепи развязки присутствуют не только *транс*-, но и *гош*-изомеры, отклоняющие ось гибких фрагментов от направления полностью вытянутой цепи. Прямые измерения конформационного состава данной молекулы подтверждают это предположение [13]. На рис. 3 приведены температурные зависимости значений $S_м$ и $S_г$ для образцов ПДОБ с $M=14\cdot10^4$. Видно, что величины $S_м$ и $S_г$ в ЖК-состоянии меньше соответствующих значений в частично-кристаллическом. В температурном интервале существования ЖК-порядка происходит постепенное уменьшение значений $S_м$ и $S_г$, которое имеет обратимый характер до 250—255°. На рис. 4 приведена зависимость от температуры отношения $S_г/S_м$, которое характеризует изменение взаимной ориентации мезогенных и гибких фрагментов макромолекулы ПДОБ. Видно, что при переходе из частично-кристаллического в ЖК-состояние меняется относительное расположение осей мезогенных и гибких фрагментов. При 220—250°, т. е. в области существования ЖК-порядка, молекулярные цепи полимера разориентируются как целое, а при 250—255° вновь меняется относительное расположение гибких и жестких участков молекулы. Именно при этой температуре предполагается переход из смектической в нематическую

[1] При $\theta=54°$ дихроизм равен единице при любых степенях ориентации образцов

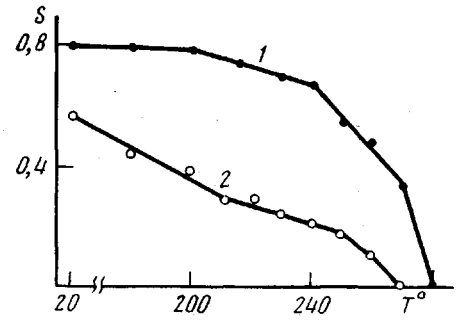

Рис. 3

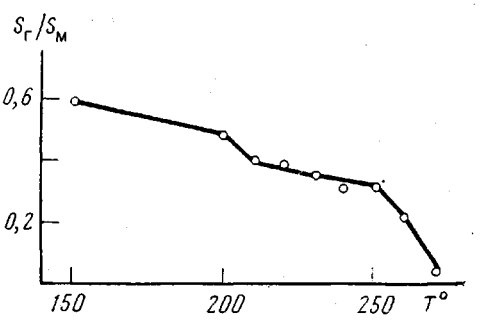

Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости $S_м$ (*1*) и $S_г$ (*2*) для образца ПДОБ с $M=14\cdot10^4$

Рис. 4. Зависимость отношения $S_г/S_м$ от температуры

фазу [14]. Более быстрое уменьшение $S_г$ по сравнению с $S_м$ и близость значений $S_г$ к нулю в этом температурном интервале могут быть обусловлены конформационными изменениями в гибкой развязке. Близость значений $S_г$ к нулю в указанном температурном интервале означает, что средний угол между моментом перехода колебания 2926 $см^{-1}$ и директором становится ~54°. Это может произойти как при выпрямлении, так и при сворачивании развязки по отношению к директору домена. Поскольку при 250—255° не наблюдаются значительные конформационные изменения в полимерной цепи по сравнению с интервалом 220—250° (в частности увеличение содержания *транс-* и уменьшение *гош*-изомеров) следует предположить, что величина $S_г$ уменьшается за счет перераспределения поворотных изомеров вдоль метиленовой цепи, обеспечивающего ее сворачивание. Следует отметить, что температурная зависимость $S_г$ и $S_м$ практически одинакова для образцов с ММ от $5\cdot10^4$ до $14\cdot10^4$.

На рис. 5 приведена температурная зависимость параметра $S_м$ образца ПГОБ с $M=9\cdot10^4$. Из сравнения рис. 3 и 5 видно, что максимальные значения $S_м$ и для этих полимеров в ЖК- и частично-кристаллическом состояниях совпадают. Дихроизм полосы поглощения 2926 $см^{-1}$ в спектре полимеров отсутствует во всем интервале температур независимо от агрегатного состояния полимера. Этот факт можно объяснить либо полным выпрямлением метиленовых развязок — тогда угол $\theta_{2926}\sim50°$, либо неупорядоченным расположением их относительно директора домена. Однако первое предположение следует отвергнуть, так как измерение конформационного состава метиленовых развязок, проведенное по методике, описанной для ПДОБ, показало, что в ЖК-состоянии наряду с *транс*-изомерами присутствует значительное количество менее энергетически выгодных *гош*-изомеров. Соотношения *гош-* и *транс*-изомеров в случае ПГОБ в ЖК и изотропном состояниях практически одинаковы. Поэтому отсутствие дихроизма полосы 2926 $см^{-1}$ в спектре ПГОБ следует объяснить неупорядоченным расположением групп CH_2 метиленовых цепей относительно оси ориентации.

Исследованные полимеры с пропиленгликолевой развязкой имели относительно малые ММ (табл. 1). Кроме того, по условиям синтеза гибкая развязка полидисперсна. В зависимости от средней длины гибкого блока наблюдалось изменение температурных интервалов существования жидкого кристалла. Температурная зависимость параметра порядка $S_м$ для этих полимеров приведена на рис. 6. Для образцов с ММ развязки 200 и 250 наблюдали спонтанную ориентацию на подложках КВг. Такая ориентация возникала при прогревании образцов до температур, на 5—6° ниже температуры перехода полимера в изотропное состояние. Ориентация остальных образцов осуществлялась при приложении к ним сдвиговых напряжений при температурах, близких к переходу полимера из застеклованного в ЖК-состояние. Степень гомеотропной ориентации полимеров определяли по изменению оптической плотности полосы 1600 $см^{-1}$ в спек-

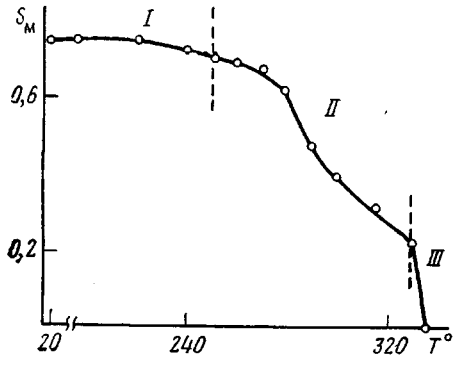

Рис. 5

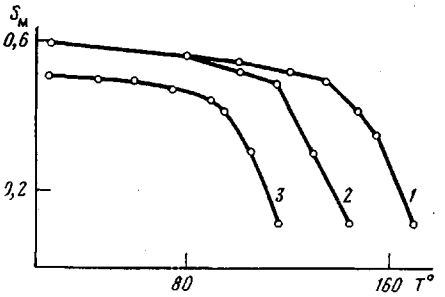

Рис. 6

Рис. 5. Температурная зависимость $S_м$ для ПГОБ с $M=9\cdot10^{-4}$. I — частично-кристаллический, II — жидкий кристалл, III — изотропный расплав

Рис. 6. Температурная зависимость $S_м$ для ППГОБ-200 (*1*), ППГОБ-250 (*2*) и ППГОБ-300 (*3*)

тре свежеотлитой[2] пленки по сравнению с интенсивностью этой полосы в спектре пленки, полученной из ЖК-расплава по формуле, выведенной ранее [10]. Рассчитанная степень гомеотропной ориентации составляла ~0,5.

Степень ориентации образцов ППГОБ, ориентированных с помощью сдвиговых напряжений, зависит от температуры, при которой происходит приложение напряжений. Это, по-видимому, обусловлено явлением переохлаждения расплава, при котором происходит фиксация состояния полимера, соответствующее данной температуре. При таком способе ориентации максимальная степень ориентации равна той, которую удается получить при гомеотропной ориентации вблизи перехода полимера в ЖК-состояние. Полосы валентных колебаний групп CH_2 и CH_3 в спектрах образцов ППГОБ не дихроичны. Хотя, как указывалось выше, это не может безусловно свидетельствовать об отсутствии конформационной однородности в гибкой развязке, однако трудно ожидать, что такая однородность имеет место в исследованных образцах вследствие выпрямления развязки, поскольку сама развязка полидисперсна.

В табл. 2 приведены максимальные значения параметра $S_м$ для всех исследованных образцов полиэфиров. Видно, что эти значения мало зависят от длины и химической структуры гибкой развязки. Это еще раз свидетельствует о том, что гибкая развязка существенно не влияет на величину $S_м$. Ее роль, очевидно, сводится к тому, чтобы обеспечить соосность соседних мезогенных участков. То обстоятельство, что параметр $S_т$ в ЖК-состоянии в случае образцов ПДОБ отличен от нуля при подобии конформации гибкой развязки в ЖК- и изотропном состояниях, вероятно, свидетельствует о некотором распрямлении развязки за счет перераспределения поворотных изомеров аналогично ранним стадиям ориентации гибкоцепных полимеров [15]. Отметим, что подобное заключение согласуется с калориметрическими и рентгенографическими исследованиями этих полимеров [14]. Согласно рентгеноструктурным данным, длина повторяющейся единицы в ЖК-состоянии отличается от соответствующего значения для полностью вытянутой цепи ПДОБ на 3 Å, для ПГОБ — на 2 Å. Длина развязки в ЖК-состоянии отличается от длины полностью вытянутой метиленовой цепочки на 20—25%. Анализ структуры ПДОБ и ПГОБ с помощью атомных моделей, показывает, что соосность мезогенных участков этих молекул действительно можно осуществить при соотношении *транс-* и *гош*-изомеров в гибких развязках, наблюдаемом на опыте в ЖК-состоянии.

Важной характеристикой ЖК-состояния является значение параметра порядка на границе перехода вещества в изотропное состояние. Однако

[2] Отсутствие гомеотропной ориентации в образцах ППГОБ-200, полученных из раствора, контролировали, сравнивая отношения оптических плотностей полос 1600 и 765 $см^{-1}$ с аналогичными в спектрах ПДОБ, полученных из раствора.

Таблица 2

Максимальные значения $S_м$ для всех исследованных образцов

Полимер	$T°$	$S_м$	Полимер	$T°$	$S_м$
ПДОБ	240	0,65±0,05	ППГОБ-250	135	0,52±0,05
ПДОБ	260	0,65±0,05	ППГОБ-300	90	0,47±0,05
ППГОБ-200	145	0,56±0,05			

значения, полученные для исследованных полимеров, по-видимому, не являются корректными. Это связано с тем, что при температурах, близких к температурам перехода в изотропное состояние, во многих термотропных полимерах этого типа наблюдается двухфазная область [9]. Наличием двухфазной области, вероятно, объясняется и более широкий температурный интервал перехода полимерных ЖК-систем в изотропное состояние по сравнению с низкомолекулярными соединениями, а также различия в температурах перехода в изотропное состояние при сравнении данных различных методов для одного и того же полимера. Наличием двухфазной области можно объяснить необратимость ориентационных характеристик исследуемых полимеров при прогревании ориентированных образцов до температур, близких к температурам перехода в изотропное состояние. Появление же двухфазной области, вероятно, связано с полидисперсностью исследуемых образцов и зависимостью температуры перехода в изотропное состояние от ММ полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.* В кн.: Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981.
2. *Ophir Z., Ide Y.* Polymer Engng Sci., 1983, v. 23, № 14, p. 792.
3. *Flory P.* J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, № 1, p. 60.
4. *Бирштейн Т. М., Колегов Б. И., Горюнов А. Н.* В кн.: Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981.
5. *Vasilenko S. V., Shibaev V. P., Khokhlov A. R.* Markomolek. Chemie Rapid Commun., 1983, v. 3, p. 317.
6. *Liebert L., Strezelecki M., Luyen D. V., Levelut A.* Europ. Polymer J., 1981, v. 17, № 1, p. 71.
7. *Sigaud G., DoYoon Y., Griffin A.* Macromolecules, 1983, v. 16, № 4, p. 875.
8. *Blumstein A., Thomas O., Asrar J., Cauthier M., Macris P., Clough S., Blumstein B.* Polymer Preprints, 1983, v. 24, № 2, p. 258.
9. *Samulski E. T., Cauthier M., Blumstein R. B., Blumstein A.* Macromolecules, 1984, v. 17, № 4, p. 479.
10. *Волчек Б. З., Грибанов А. В., Кольцов А. И., Пуркина А. В., Власов Г. П., Овсянникова Л. А.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 519.
11. *Willmhurst K.* J. Molec. Spectr., 1957, v. 1, p. 201.
12. *Збинден Р.* Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966, с. 319.
13. *Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 328.
14. *Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1082.
15. *Бирштейн Т. М., Птицын О. Б.* Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 6.XI.1984

DETERMINATION OF PARAMETERS OF ORDER IN THERMOTROPIC AROMATIC POLYESTERS CONTAINING MESOGENIC AND FLEXIBLE FRAGMENTS IN THE MAIN CHAIN

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

Summary

The parameters of order of mesogenic (S_m) and flexible (S_f) fragments have been determined for the range of aromatic thermotropic polyesters containing the same mesogenic and various flexible fragments in the main chain. S_m values practically do not depend on the chemical nature and length of a spacer. The relative disposition of mesogenic and flexible fragments in various aggregated states has been determined.