

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXIX

1987

№ 6

УДК 541.64:539(199+2)

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ТЕРМОТРОПНОГО ПОЛИ(ТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТА) С ГИБКИМИ МЕТИЛЕНОВЫМИ И СИЛОКСАНОВЫМИ РАЗВЯЗКАМИ

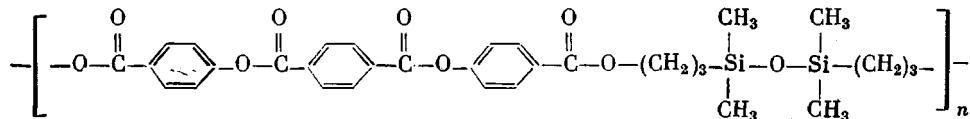
Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я.,  
Смирнова Г. С., Скороходов С. С., Эскин В. Е.

Методами рентгенографии, светорассеяния, вискозиметрии и поляризационной микроскопии изучены мезоморфные свойства поли(4,6,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонантерефталоил-ди-*n*-оксибензоата). Установлено, что этот полимер образует в расплаве смектические структуры со складчатым расположением молекул в слоях.

При исследовании термотропных ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи наряду с изучением мезоморфных свойств и определением типа ЖК-структур важно установить характер расположения макромолекул в ЖК-расплавах. Этот вопрос представляет интерес как с точки зрения физики полимеров, так и с практической точки зрения (с целью получения высокопрочных волокон). В предыдущих работах [1, 2] было высказано предположение о возможности образования полимерами этого типа ЖК-структур, образованных складчатыми цепями.

В настоящей работе мы продолжили эти исследования на примере полимера, содержащего в основной цепи гибкие метиленовые и силоксановые развязки.

Полимер поли(4,6,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонантерефталоил-ди-*n*-оксибензоат) (ПДСТБ)



получали нагреванием в среде хлороформа в атмосфере аргона 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис-(3-гидроксипропил)дисилоксана [3], хлорангидрида терефталоил-ди-*n*-оксибензойной кислоты [4] и триэтиламина в соотношениях 1:1:2 соответственно; температура реакции 50°, время реакции 2 ч, концентрация раствора 0,3 моль/л. Полимер высаживали этиловым спиртом, растворяли в хлороформе и снова высаживали этиловым спиртом, многократно промывали до отсутствия реакции на ионы хлора, сушили в вакууме до постоянного веса.

Полимер фракционировали высаживанием из раствора в хлороформе изопропиоловым спиртом и исследовали первые четыре фракции (таблица).

Молекулярные массы  $M_w$  и вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  определяли методом светорассеяния с помощью фотоэлектрического нефелометра ФПС-2. Характеристические вязкости растворов в хлороформе  $[\eta]$  измеряли в вискозиметре Оствальда при 25°. Из зависимости  $[\eta]$  от  $M_w$  определяли коэффициенты  $K_\eta$  и  $a$  в уравнении Марка – Куна – Хаувинка:  $[\eta] = K_\eta M^a$ , где  $K_\eta = 7,8 \cdot 10^{-4}$ ;  $a = 0,66$ . Темпе-

Характеристики исследуемых образцов

Образец, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$ , см <sup>3</sup> ·моль/л <sup>2</sup>	$[\eta]$ , дл/г	$T_{пл}$	$T_{и}$	$\Delta T$	Образец, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^4$ , см <sup>3</sup> ·моль/л <sup>2</sup>	$[\eta]$ , дл/г	$T_{пл}$	$T_{и}$	$\Delta T$	
1	7,0	100	0,27	115	195	80	3	4,0	25	0,18	120	190	70	
2	4,3	30	0,20	–	–	–	4	3,0	17	0,15	110	185	75	

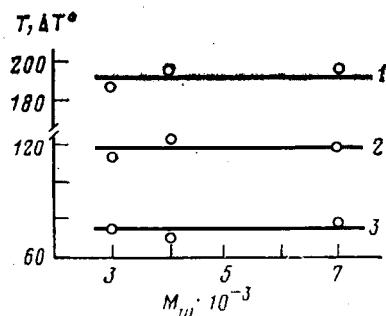


Рис. 1

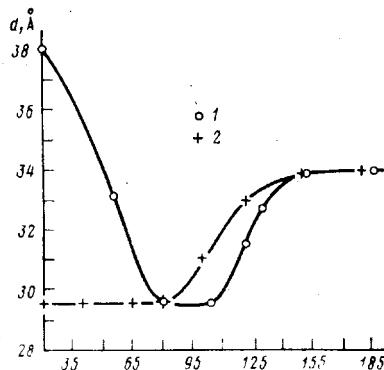


Рис. 3

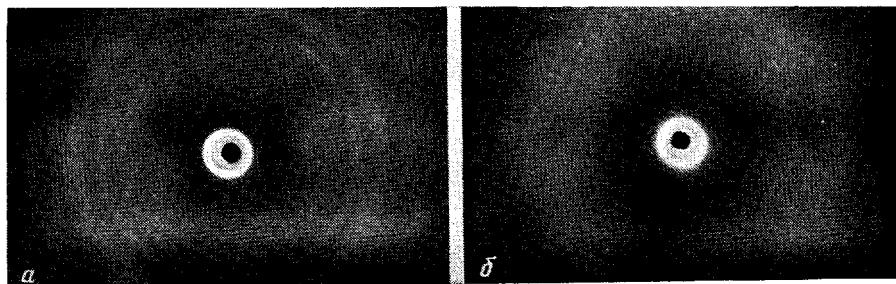


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $T_m$  (1),  $T_{\text{пл}}$  (2) и  $\Delta T$  (3) от  $M_w$

Рис. 2. Рентгенограммы исходного образца 1 (а) и того же образца в ЖК-состоянии при  $\sim 110^\circ$  (б)

Рис. 3. Зависимость межплоскостного расстояния  $d$ , соответствующего внутреннему кольцу, от температуры при нагревании (1) и охлаждении образца (2)

ратуры плавления  $T_{\text{пл}}$  и перехода в изотропное состояние  $T_m$  определяли с помощью малогабаритного нагревательного столика типа «Боэзиус». Рентгенографические исследования проводили на установке, состоящей из высоковольтного источника питания ВИП-50-60, рентгеновской приставки ПРФ-1 и рентгеновской камеры URK, снабженной электропечью для плавления образцов. Использовали  $\text{Cu}K\alpha$ -излучение ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ).

На рис. 1 приведена зависимость  $T_{\text{пл}}$ ,  $T_m$  и  $\Delta T$  от  $M_w$ . Видно, что  $T_{\text{пл}}$ ,  $T_m$  и  $\Delta T$  практически не зависят от ММ. В работе [5] для поли(терефталоил-ди-*n*-оксибензоата) с декаметilenовыми гибкими связями заметна зависимость  $T_{\text{пл}}$  и  $T_m$  от  $M_w$  при малых  $M_w$ . Отсутствие зависимости  $T_{\text{пл}}$  и  $T_m$  от  $M_w$  при малых ММ для ПДСТБ указывает на иной характер межмолекулярного взаимодействия, а возможно, и на иной тип молекулярной структуры.

Рентгенографические исследования проводили на образце 1 с  $M_w=7000$ . На рентгенограмме исходного образца (рис. 2, а) наблюдается «внутреннее» кольцо с межплоскостным расстоянием  $d=38 \text{ \AA}$ , связанное с длиной повторяющегося участка цепи, и «внешние» кольца с  $d=5,4; 4,6; 3,8$  и  $3,1 \text{ \AA}$ , связанные с боковой укладкой молекул. Используя известные из литературы данные о длинах связей и валентных углах, мы рассчитали проекцию повторяющегося участка цепи на ось макромолекулы и получили значение  $33,2 \text{ \AA}$ . Экспериментально определенная величина  $d=38 \text{ \AA}$ , связанная с длиной повторяющегося участка цепи макромолекулы, является необычно большой. Для выяснения причины различия экспериментального и рассчитанного значения  $d$  мы провели несколько циклов нагревания — охлаждение этого образца с тем, чтобы выяснить, не зависит ли  $d$ , соответствующее «внутреннему» кольцу, от температуры. Оказалось, что

при нагревании образца от комнатной температуры до  $\sim 100^\circ$  непрерывно уменьшается значение  $d$  от 38 до 29,5 Å без изменения величин  $d$ , соответствующих внешним кольцам, т. е. при сохранении боковой упаковки молекул.

При  $T \sim 110^\circ$  полимер переходит в расплав. При этом на рентгенограмме наблюдается внутреннее кольцо с  $d=29,5$  Å и гало в области 5,6 Å, что характеризует переход системы в ЖК-состояние со структурой смектического типа (рис. 2, б). В области температур 110–150° значение  $d$ , соответствующее внутреннему кольцу, увеличивается от 29,5 до 33,8 Å. При дальнейшем повышении температуры вплоть до  $\sim 190^\circ$  оно не изменяется, а непрерывно уменьшается его интенсивность, что связано с разупорядочением слоистой структуры и переходом системы в изотропное состояние. При охлаждении образца из изотропного состояния при  $\sim 180^\circ$  расплав снова переходит в ЖК-состояние со структурой смектического типа. На рентгенограмме возникает кольцо с  $d=33,8$  Å, величина которого по мере охлаждения уменьшается до 29,5 Å ( $T=80^\circ$ ) и затем не меняется. Полимер рекристаллизуется. При повторном нагревании и охлаждении образца ход изменения  $d$  с температурой качественно соответствует зависимости  $d$  от  $T$  при первом охлаждении.

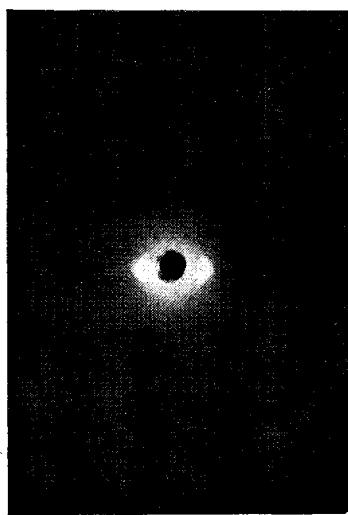


Рис. 4. Рентгенограмма волокон образца 1, полученных механической вытяжкой из ЖК-расплава при нагревании исходного образца

полностью с длиной повторяющегося участка цепи макромолекулы. Наиболее вероятно, с нашей точки зрения, такое большое значение  $d$  можно объяснить образованием слоев, состоящих из полностью сложенных цепей с прослойкой молекул изопропилового спирта между слоями. Мы дополнительно выдерживали исходный образец в изопропиловом спирте в течение нескольких дней и значение  $d$  внутреннего кольца увеличивалось до 40 Å, в то время как величина  $d$  остальных колец оставалась без изменения. При нагревании изопропиловый спирт испаряется, и слои, состоящие из сложенных цепей, приближаются друг к другу. При этом  $d$  уменьшается до 29,5 Å. Это значение  $d$  меньше расчетного. Такое уменьшение  $d$  может быть обусловлено наклонным расположением молекул в слоях. Угол наклона молекул относительно перпендикуляра к слою составляет 28°. При увеличении температуры расплава до 150° наклон молекул уменьшается и  $d$  вновь возрастает, достигая величины 33,8 Å, но оставаясь постоянным вплоть до 190°.

Как было указано выше, при охлаждении образца из изотропного состояния при 180° расплав вновь переходит в ЖК-состояние с образованием структуры смектического типа со значением  $d=33,8$  Å, которое по мере охлаждения уменьшается до 29,5 Å при 80°, т. е. процесс является обратимым.

На рис. 4 представлена рентгенограмма волокон, полученных механической вытяжкой из ЖК-расплава при нагревании исходного образца. На рентгенограмме наблюдаются рефлексы с  $d=29,5$  Å, расположенные на экваторе, и наиболее интенсивные рефлексы, отвечающие за боковую укладку, под углом 30° к меридиану. Аналогичный вид имеет и рентгенограмма волокон, вытянутых из ЖК-расплава путем охлаждения из изотропного состояния. Такой вид рентгенограммы свидетельствует о том, что слои, в которых расположены макромолекулы, ориентируются вдоль

оси вытяжки, а сами молекулы — под углом 30° к перпендикуляру к слою.

Исходя из того, что зависимость  $d$  от температуры при нагревании совпадает с таковой при охлаждении, а также из того, что рентгенограммы волокон, вытянутых из ЖК-расплавов при нагревании исходного образца и охлаждении из изотропного состояния, имеют одинаковый вид, можно заключить, что и при охлаждении изотропного расплава в ЖК-состоянии образуется структура смектического типа со складчатым расположением молекул в слоях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 4.
2. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Матвеева Г. Н., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 758.
3. Knot W. H., jr., Lindsey R. V., jr. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 15. P. 4106.
4. Билибин А. Ю., Тельковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
5. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 591.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13.XII.1985

#### MOLECULAR PROPERTIES AND STRUCTURE OF THERMOTROPIC POLY(TEREPHTHALOYL-DI-*p*-OXYBENZOATE) HAVING FLEXIBLE METHYLENE AND SILOXANE SPACERS

Grigor'ev A. I., Andreeva N. A., Volkov A. Ya.,  
Smirnova G. S., Skorokhodov S. S., Eskin V. Ye.

#### Summary

The mesomorphic properties of poly(4,6,6,6-tetramethyl-4,6-disil-5-oxanonantereophthaloyl-di-*p*-oxybenzoate) have been studied by X-ray analysis, light scattering, viscometry and polarization microscopy methods. This polymer is shown to form in the melt the smectic structures with folded arrangement of molecules in layers.