

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Тем (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:543.422.23

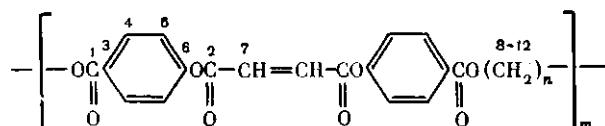
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ УМР-СПЕКТРОСКОПИИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Зуев В. В., Елкин А. Ю., Грибанов А. В., Скороходов С. С.

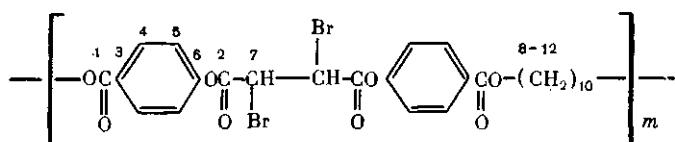
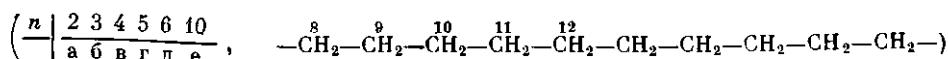
Описано исследование методом твердотельной спектроскопии ЯМР ^{13}C ЖК-полиалкилен-фумароил-бис-4-оксибензоатов. Показано, что в растворе конформация развязки является термодинамически наиболее выгодной. В твердом состоянии развязка имеет наиболее благоприятную ЖК-состоянию вытянутую конформацию. Показано, что конформация мезогенного фрагмента и гибкой развязки уже в твердом состоянии, вероятно, должна благоприятствовать образованию ЖК-состояния; в противном случае мезофаза не образуется.

В последние годы интенсивно развивается исследование полимеров методом спектроскопии ЯМР ^{13}C как в растворе, так и в твердом теле. Использование кросс-поляризации и запись спектров под магическим углом позволяет добиться при записи спектров полимеров в твердом состоянии почти такого же разрешения, как и при записи спектров растворов. Это открывает широкие возможности для исследования влияния различных молекулярных структурных факторов на физические свойства полимеров [1].

Нами изучен ряд ЖК-полиалкилен-фумароил-бис-4-бензоатов (I), а также полученный в результате их химической модификации полиалкилен- α,β -дигромусукцинил-бис-4-оксибензоат (II), синтез которых был описан ранее [2–4]. Полимеры образуют нематический тип мезофазы.



I



II

Спектры УМР записаны на приборе «Bruker CXP-100» (25, 176 МГц). Растворные спектры записаны для 15%-ных растворов полимеров в смеси 3 : 2 по объему $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CDCl}_3$ с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта. Спектры в твердом состоянии записаны в технике CP/MAS при комнатной температуре и с прогреванием образцов до 330 К.

При переходе к спектрам УМР в твердом состоянии хим. сдвиги атомов углерода полимеров Ia – Id в целом меняются относительно незначи-

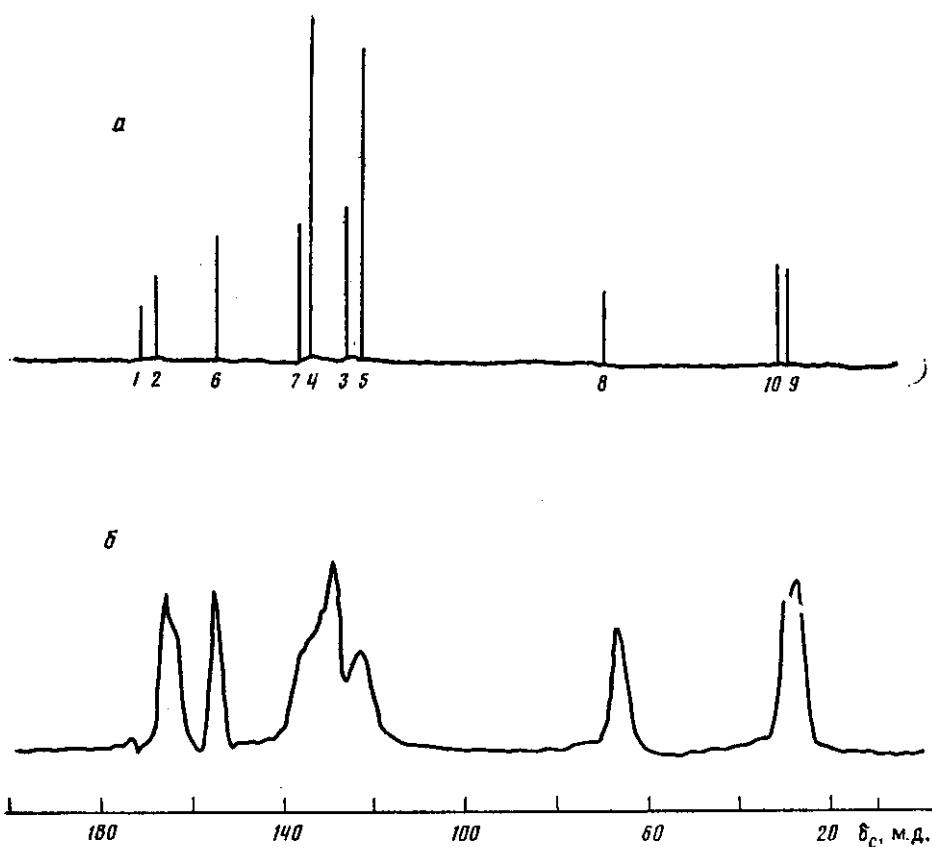


Рис. 1. Спектры УМР полимера Ia в растворе (a) и в твердом состоянии (б). Здесь и на рис. 3, 4 сигналы растворителя не указаны; цифры под рисунком указывают номер атома, вызвавшего соответствующий сигнал

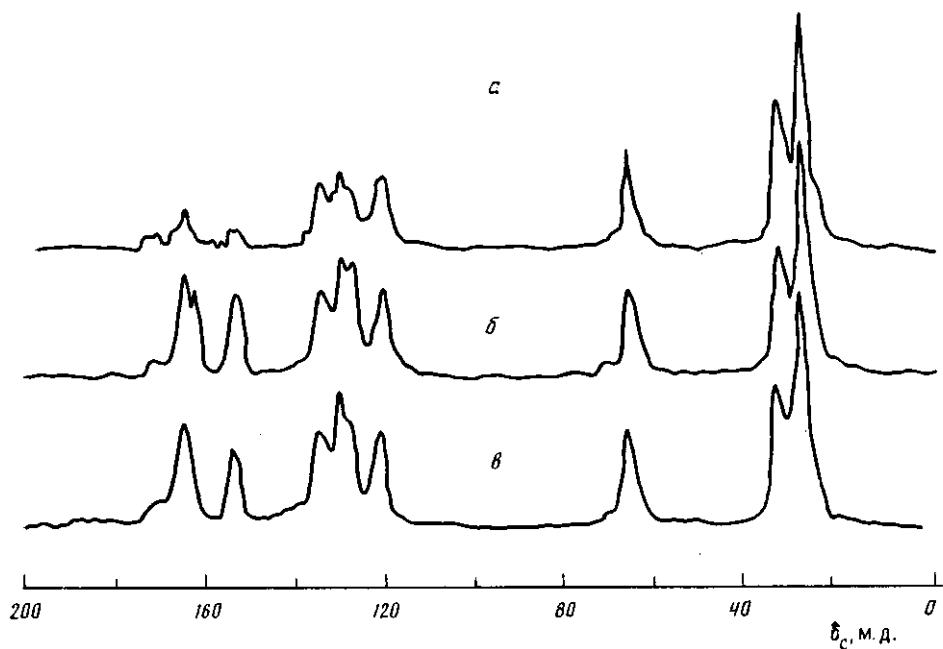


Рис. 2. Спектры УМР полимера Ie в твердом состоянии при разных температурах: а – 330, б – 313, в – 300 К. Интенсивность сигналов нормирована по сигналам метиленовой связки

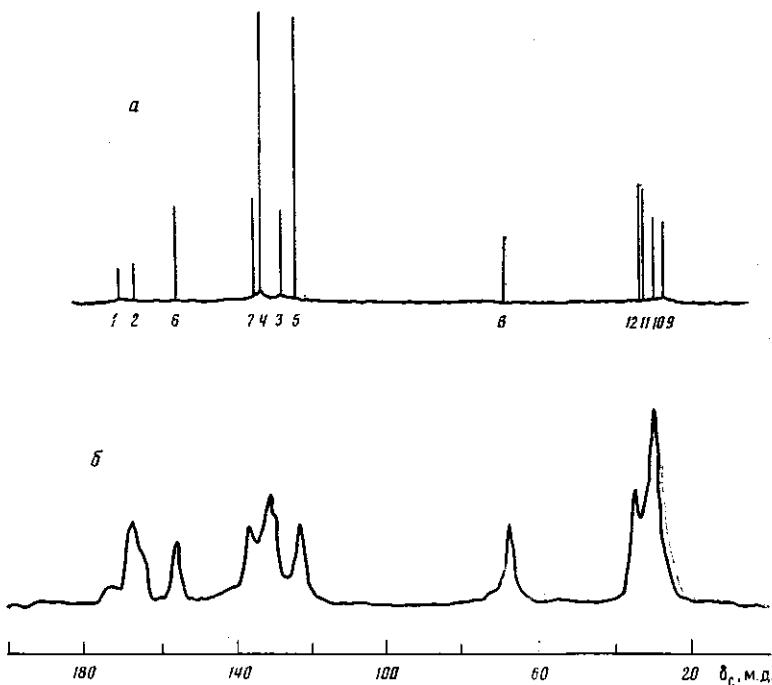


Рис. 3. Спектры УМР полимера Iе в растворе (а) и твердом состоянии (б)

тельно (в пределах 1 м.д.) по сравнению с растворными. На рис. 1 приведены спектры УМР полимера Iд в растворе (а) и в твердом состоянии (б). Форма спектров остальных полимеров Iа – Iг аналогична приведенному.

Как легко видеть, за исключением сигналов атомов углерода карбонильных групп в твердотельном спектре происходят лишь незначительные изменения по сравнению с раствором. В то же время эти сигналы смещаются в сильные поля на ~4 м.д. Можно предположить, что эти изменения обусловлены отсутствием в твердом состоянии водородных связей, имеющихся в растворе. Известно, что наличие таких связей вызывает сдвиг сигналов карбонильной группы в слабые поля до 10 м.д. [5].

Для проверки этого предположения полимер Iе (рис. 2) был прогрет до температуры 330 К, лежащей выше температуры стеклования этого полимера (318 К) и при этой температуре записан его спектр. Этот эксперимент обусловлен тем, что в твердотельном спектре полимера Iе, записанном при комнатной температуре, присутствует малоинтенсивный сигнал, лежащий в более слабых полях, относительно сигнала карбонильных групп (рис. 2). Можно предположить, что это сигнал карбонильных групп фрагментов полимера, находящихся в кристаллическом состоянии. Прогревание полимера выше температуры стеклования способствует понижению эффективности кросс-поляризации, что ведет к уменьшению интенсивности сигналов фрагментов полимера, находящихся в аморфном состоянии. В то же время расстекловывание полимера мало сказывается на интенсивности сигналов фрагментов полимера, находящихся в кристаллическом состоянии. Таким образом, можно сделать вывод о том, что сдвиг сигналов карбонильных групп в сильные поля обусловлен влиянием кристаллической решетки.

Обращает на себя внимание различие спектров полимера Iе в растворе и в твердом состоянии в части, относящейся к метиленовой развязке (рис. 3). При практически неизменных величинах хим. сдвигов всех остальных углеродных атомов сигнал атома 9 оказывается смещенным в сильные поля более чем на 8 м.д. Как известно, подобные изменения могут быть связаны с конформационными превращениями [5].

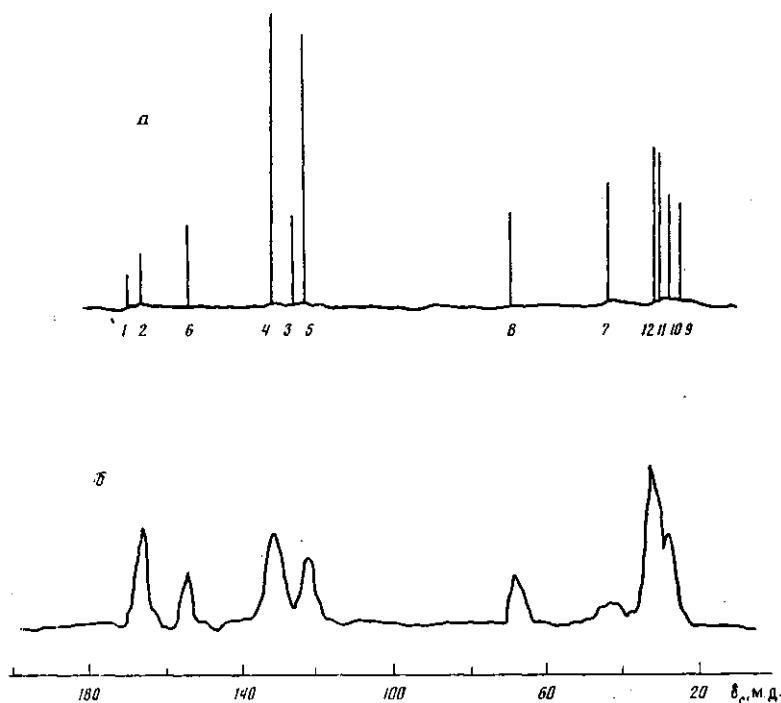
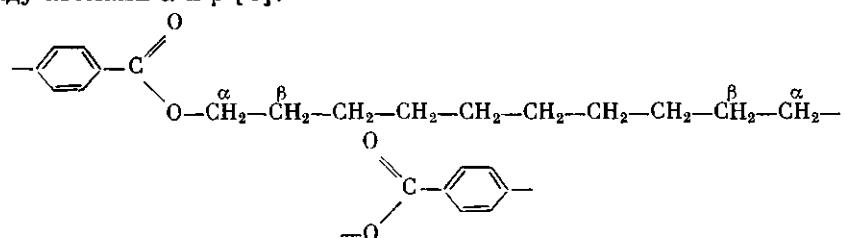


Рис. 4. Спектры УМР полимера II в растворе (a) и в твердом состоянии (б)

Считается, что ЖК-состоянию благоприятствует наиболее вытянутая конформация развязки, в которой все связи находятся в *транс*-конформации. Как показывает расчет, *транс*-конформация наиболее выгодна для всех связей развязки в полимерах, подобных полимерам I, кроме связи между атомами α и β [6].



Известно, что наличие связи, имеющей *гот*-конформацию, вызывает сдвиг сигнала углеродного атома метиленовой группы в сильные поля [1, 5]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в растворе развязка в полимере Ie имеет термодинамически наиболее выгодную конформацию. В твердом состоянии она принимает конформацию, наиболее благоприятную кристаллической упаковке. Этим и обусловлено, что связь α - β в растворе имеет *гот*-, а в твердом состоянии *транс*-конформацию.

Полимер II не проявляет ЖК-поведения. Как видно на рис. 4, сигналы спектра развязки в полимерах Ie и II в растворах практически совпадают. На основании этого можно сделать вывод о том, что конформация развязки в этих полимерах в растворе одинакова. В твердом состоянии сигнал атома 9 в полимере II в отличие от того, что наблюдается в спектре полимера Ie, смещается относительно сигналов атомов 10–12 в сильные поля. Это свидетельствует о том, что в этом полимере связь α – β имеет в растворе и в твердом состоянии $g\alpha\beta$ -конформацию. Таким образом, в полимере, не проявляющем ЖК-поведения, развязка уже в твердом состоянии как бы не готовая способствовать образованию ЖК-состояния.

Кроме того, обращает на себя внимание очень широкий сигнал атома 7 в полимере II по сравнению с сигналом атома 7 в полимере I. Известно, что иногда большая ширина сигнала в твердом состоянии определяется

большим конформационным набором [7]. Таким образом, можно предположить, что в полимере II ароматическая триада, играющая роль мезогенного фрагмента, имеет в твердом состоянии в отличие от полимеров I большой набор конформаций, который, как показывает проверка на моделях, включает в себя и изогнутые неблагоприятные ЖК-состоянию.

На основании этого можно утверждать, что от того, имеет полимер уже в твердом состоянии конформацию, благоприятную ЖК-состоянию, или нет, зависит, перейдет ли он после плавления в ЖК-состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moller M. // Advances Polymer Sci. 1985. V. 66. P. 59.
2. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
3. Зуев В. В., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 504.
4. Зуев В. В., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987 Т. 29. № 6. С. 440.
5. Saito H. // Magn. Reson. Chem. 1986. V. 24. № 10. P. 835.
6. Yoon D. Y., Bruckner S., Volksen W., Scott J. C., Griffin A. C. // Faraday Discuss Chem. Soc. 1985. V. 74. № 16. P. 41.
7. Van der Hart D. L., East W. L., Garroway A. M. // J. Magn. Reson. 1981. V. 44. № 3. P. 361.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.VI.1987

STUDY OF LIQUID CRYSTALLINE POLYESTERS BY SOLID ^{13}C NMR SPECTROSCOPY METHOD

Zuev V. V., Yelkin A. Yu., Gribanov A. V., Skorokhodov S. S.

Summary

LC polyalkylene-fumaroyl-*bis*-4-oxybenzoates have been studied by solid ^{13}C NMR spectroscopy method. The spacer conformation in solution is shown to be the most profitable in the thermodynamic sense. In solid state the spacer has the elongated conformation being the most profitable to the LC state. The conformation of the mesogenic fragment and of the flexible spacer should promote the formation of the LC phase already in the solid state, otherwise the mesophase is not formed.