

УДК 541.64 : 539.2

© 1991 г. А. И. Григорьев, Г. Н. Матвеева, О. Н. Пиранер,  
С. В. Лукасов, А. Ю. Билибин, А. В. Сидорович

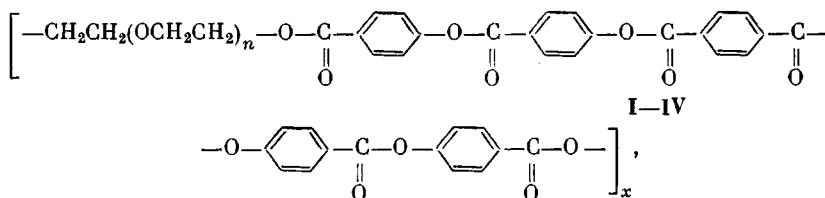
**МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ  
НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛОИЛ-БИС-4-ОКСИБЕНЗОИЛ-  
БИС-4'-ОКСИБЕНЗОАТА С ГИБКИМИ  
ОКСИЭТИЛЕНОВЫМИ РАЗВЯЗКАМИ  
РАЗНОЙ ДЛИНЫ**

Изучены мезоморфные свойства полимеров с удлиненной мезогенной группой терефталоил-бис-4-оксибензоил-бис-4'-оксибензоата с различной длиной гибких оксиэтиленовых развязок. На полимерах с мезогенной группой, удлиненной до пяти фениленовых звеньев, разделенных сложноэфирными связями, сохраняется ЖК-состояние до 15–17 оксиэтиленовых звеньев в гибкой развязке, а увеличение доли гибкого участка в повторяющемся звене цепи полимеров способствует образованию нематического ЖК-состояния.

Большой интерес в настоящее время представляет изучение влияния химического строения макромолекул на мезоморфные свойства и структуру ЖК-полимеров.

Ранее в работах [1–3] были исследованы мезоморфные свойства полимеров на основе терефталоил-бис-4-оксибензоатов с различными длинами гибких оксиэтиленовых развязок. Было установлено, что эти полимеры образуют в расплаве ЖК-структуры как смектического, так и нематического типов до длин развязок, соответствующих семи–девятым этиленгликоловым звеньям. При большем количестве этиленгликоловых звеньев ЖК-структуры в расплавах не возникают.

В настоящей работе проведено изучение ЖК-состояния на полимерах с удлиненной мезогенной группой – терефталоил-бис-4-оксибензоил-бис-4'-оксибензоата с различной длиной гибких оксиэтиленовых развязок:



- I:  $n = 5 - 7$  (ПЭГ-300-ТОБОБ),  $[\eta] = 0,40$  дл/г  
(в трифторуксусной кислоте)
- II:  $n = 7 - 9$  (ПЭГ-400-ТОБОБ),  $[\eta] = 0,41$  дл/г  
(в трифторуксусной кислоте)
- III:  $n = 12 - 14$  (ПЭГ-600-ТОБОБ),  $[\eta] = 0,45$  дл/г  
(в хлороформе)
- IV:  $n = 15 - 17$  (ПЭГ-800-ТОБОБ),  $[\eta] = 0,45$  дл/г  
(в хлороформе)

Все полимеры получали высокотемпературной безакцепторной поликонденсацией терефталоил-бис-4-оксибензоилхлорида с бис-4-оксибензоильными производными соответствующих ПЭГ в растворе высококипящего растворителя в токе инертного газа [7]. Полимеры охарактеризовывали по вязкости их растворов при 25°.

Исследование проводили методами калориметрии и рентгенографии. Все полимеры вплоть до температуры термодеструкции 280° обнаруживали анизотропное

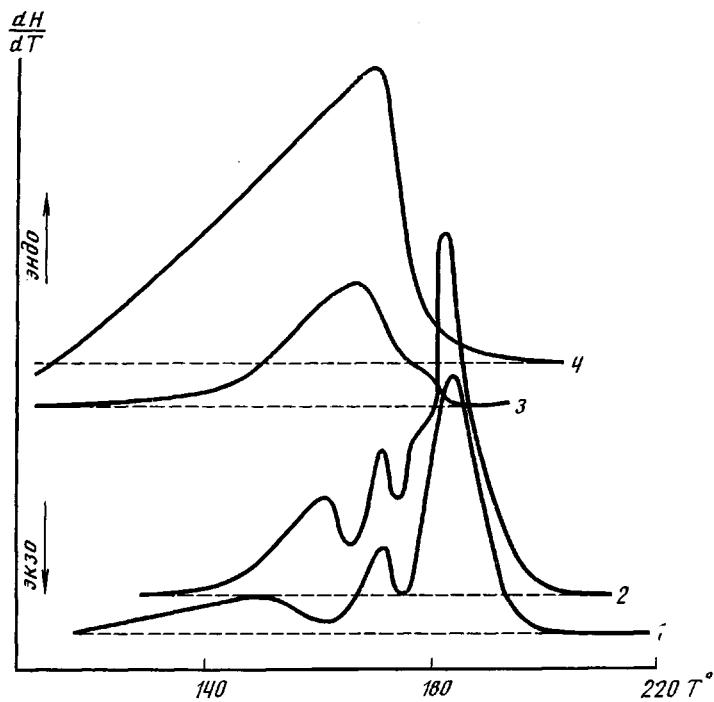


Рис. 1. Термограммы ПЭГ-300-ТОБОБ (1), ПЭГ-400-ТОБОБ (2), ПЭГ-600-ТОБОБ (3) и ПЭГ-800-ТОБОБ (4)

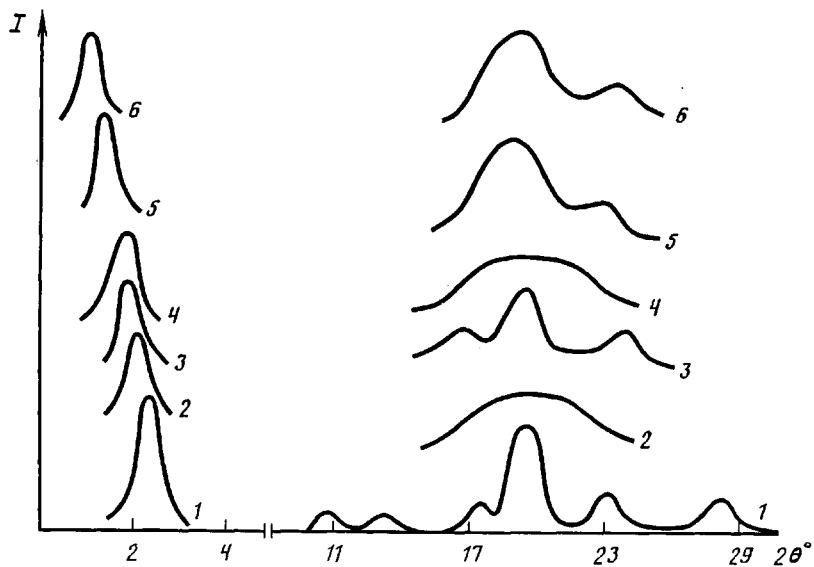


Рис. 2. Дифрактограммы от ПЭГ-300-ТОБОБ при 20° (1) и 236° (2); ПЭГ-400-ТОБОБ при 20° (3) и 180° (4); ПЭГ-600-ТОБОБ при 20° (5) и ПЭГ-800-ТОБОБ при 20° (6)

состояние, которое тестировалось на поляризационном микроскопе типа «Боэтиус». Термограммы полимеров получали методом ДСК на приборе ДСМ-2М при скорости сканирования 8 град/мин.

Дифрактограммы полимеров получали на установке, состоящей из высоковольтного источника питания ВИП-50-60, рентгеновской приставки ПРФ-1 и рентгеновской камеры URK-3, снабженной электропечью для плавления образцов. Использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ), фильтрованное Ni-фильтром.

На рис. 1 приведены термограммы, а на рис. 2 дифрактограммы под малыми и большими углами полимеров I—IV при различных температурах. До 140° на термограммах не наблюдается никаких термодинамических переходов. На дифрактограммах присутствуют малоугловые рефлек-

**Величины межплоскостных расстояний  $d$  при разных температурах,  
расчетные длины гибких развязок  $F$  в полностью вытянутой  
*транс*-конформации, длины повторяющихся участков цепей  $L$   
при расчетной длине мезогенного звена  $R = 31,4 \text{ \AA}$  для  
полимеров I–IV**

Полимер	$T^\circ$	$d, \text{ \AA}$	$F, \text{ \AA}$	$L, \text{ \AA}$
I	20	34,8; 7,9; 6,7; 5,0; 4,5; 3,9; 3,1	25,3	56
	165	46,0; 5,0; 4,5; 3,9; 3,1		
	236	47,5; 4,5(гало)		
II	20	46,2; 5,5; 5,1; 4,6; 3,9	33,7	63
	225	52,8; 4,6(гало)		
	250	4,6(гало)		
III	20	50,0; 4,6; 4,0	50,6	80
	180	4,6(гало)		
IV	20	66,0; 4,6; 4,0	67,4	97
	170	4,6(гало)		

сы, связанные с длиной повторяющихся участков цепей, и несколько рефлексов под большими углами, характеризующих боковую упаковку молекул, с одинаковыми межплоскостными расстояниями (таблица). Это означает, что при низких температурах все полимеры находятся в частично кристаллическом состоянии, причем боковая упаковка не меняется с удлинением гибкой развязки, а степень дефектности кристаллической структуры возрастает. Поскольку длины гибких развязок различны как внутри самих макромолекул одного полимера, так и в разных полимерах, а боковая упаковка одинакова, можно думать, что кристаллическую структуру образуют лишь слои, состоящие из мезогенных групп, а гибкие развязки встраиваются между этими слоями.

Выше  $140^\circ$  образуются ЖК-фазы, структуры которых зависят как от размеров гибкой развязки, так и от температуры расплавов. В области  $140$ – $175^\circ$  на термограммах (рис. 1) для полимеров I и II наблюдается по два эндотермических пика при  $150$ – $155$  и  $170^\circ$ , интенсивность и относительное положение которых на регистрируемых кривых плавления практически не зависят от скорости сканирования [4].

На дифрактограммах под малыми и большими углами сохраняются довольно четкие кольца. Межплоскостные расстояния  $d$ , связанные с длинами повторяющихся участков цепей, увеличиваются до  $46 \text{ \AA}$  для полимера I и до  $52 \text{ \AA}$  для полимера II. Такие изменения на кривых ДСК и рентгенограммах не связаны с плавлением и рекристаллизацией кристаллических структур, а обусловлены изменениями в слоях, состоящих из гибких оксиэтиленовых развязок. (Аналогичный результат был недавно получен на полимере с более длинной мезогенной группой и гибкой оксиэтиленовой развязкой [6].) Об этом также свидетельствуют результаты расчета радиальных функций межатомных расстояний для полимеров I и II.

Радиальные функции были рассчитаны на основании малоугловых рефлексов по методу [5] с частичным использованием программы [8], исходя из представления о сферической симметрии областей упорядочения, по формуле

$$Q(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(s) s^2 \frac{\sin sr}{sr} ds,$$

где  $s = 2\pi \sin \theta/\lambda$ ,  $\theta$  – половина угла рассеяния.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости  $Q(r)$  для полимеров I и II соответственно при различных температурах. Видно, что размеры корреляции вдоль цепи уменьшаются с ростом температуры от  $800 \text{ \AA}$  при  $20^\circ$  до  $500 \text{ \AA}$  при  $170^\circ$ . Все исследованные полимеры имеют одинаковые по длине мезогенные группы и отличаются по среднему размеру гибких

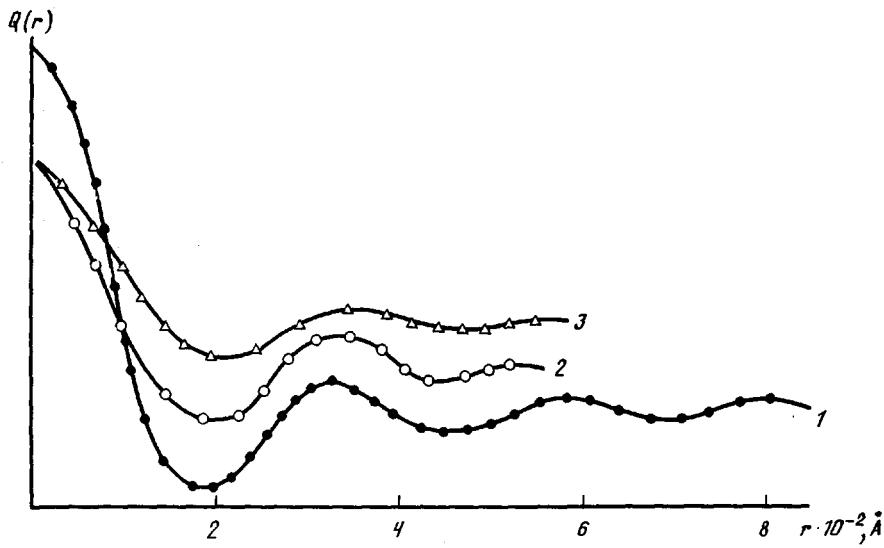


Рис. 3. Радиальные функции межатомных расстояний для ПЭГ-300-ТОБОБ при 20 (1), 170 (2) и 236° (3)

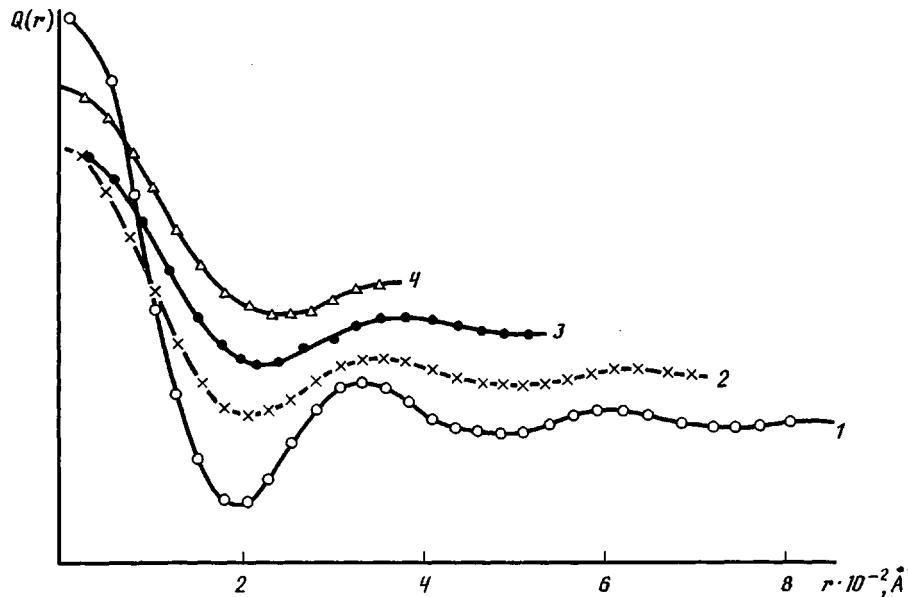


Рис. 4. Радиальные функции межатомных расстояний для ПЭГ-400-ТОБОБ при 20 (1), 170 (2), 225 (3) и 241° (4)

развязок. В таблице приведены расчетные размеры жесткой мезогенной группы  $R$ , гибких развязок  $F$  и общая длина повторяющейся единицы  $L$  в полностью вытянутой *транс*-конформации.

Если сопоставить экспериментальное значение  $d=34,8 \text{ \AA}$  для полимера I, связанное с длиной повторяющихся участков цепей, с размерами жесткой мезогенной группы  $31,6 \text{ \AA}$  и гибкой развязки  $25,3 \text{ \AA}$  в полностью вытянутой *транс*-конформации и учесть, что размеры мезогенных групп не могут изменяться, то видно, что на долю гибких развязок приходится всего несколько ангстрем. Отсюда можно заключить, что гибкие развязки находятся в довольно свернутом состоянии, а сами мезогенные группы расположены наклонно по отношению к оси молекул. Так как при нагревании до  $140^\circ$  кристаллическая структура не меняется, следовательно не меняется и угол наклона мезогенных групп, а увеличение межплоскостного расстояния  $d$  обусловлено разворачиванием гибких оксиэтиленовых

развязок. Аналогичные изменения при нагревании до 140° происходят и у полимера II. Следует отметить, что из-за малых ММ полимеров и невозможности достаточно хорошо сориентировать образцы угол наклона мезогенных групп к оси макромолекулы определить не удалось.

В области 180–190° на термограммах полимеров наблюдали наиболее сильный эндотермический пик. Рентгенограммы в этой области температур имеют внутренние кольца с  $d=47,5 \text{ \AA}$  для полимера I,  $d=47,7 \text{ \AA}$  для полимера II и гало с  $d=4,6\pm0,4 \text{ \AA}$  для обоих полимеров. Такая рентгеновская картина для полимера I сохраняется вплоть до термического разложения полимера, а для полимера II до 250°. В этой области температур размеры корреляции вдоль цепи для полимера I изменяются мало, а для полимера II уменьшаются до 300  $\text{\AA}$ . Выше 250° на дифрактограмме полимера II наблюдается одно диффузное гало,  $d\approx4,6 \text{ \AA}$ . Это означает, что полимер I переходит в смектическое ЖК-состояние, которое сохраняется от 180° до температуры термодеструкции, а у полимера II смектическое состояние сохраняется до 250°, а выше полимер находится в нематическом состоянии.

На рис. 1 представлены также термограммы полимеров III и IV. На них в области 120–190° наблюдается широкий эндотермический пик, а рентгеновская дифракционная картина в области 170–180° состоит из одного гало под большими углами с  $d=4,6\pm0,4 \text{ \AA}$ , что обусловлено переходом из частично кристаллического состояния в нематическое.

Если проанализировать полученные результаты, можно заключить, что сополиэфиры с мезогенными группами, удлиненными до пяти фениленовых звеньев, способны образовывать ЖК-состояние по крайней мере до 15–17 оксиэтиленовых звеньев в гибкой развязке, а увеличение доли гибкого участка в повторяющемся звене цепи полимеров способствует образованию нематического ЖК-состояния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 591.
2. Lenz R. W. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 105.
3. Galli G., Chillini E., Torquati G. // Polymer J. 1989. V. 21. № 2. P. 155.
4. Селехова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Белов Р. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 759.
5. Вайнштейн Б. К. // Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М., 1963. С. 175.
6. Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Лукасов С. В., Пирнер О. Н., Билибин А. Ю., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 5. С. 394.
7. Piraner O. N. // Non-traditional Methods of Polymer Synthesis: Preprints Intern. School Seminar. Alma-Ata, 1990. P. 148.
8. Matveeva Г. Н., Григорьев А. И. // Пакеты прикладных программ. Математическое моделирование. М., 1989. С. 125.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27.08.90

A. I. Grigor'yev, G. N. Matveeva, O. N. Piraner, S. V. Lukasov,  
A. Yu. Bilibin, A. V. Sidorovich

#### MESOMORPHIC PROPERTIES OF POLYMERS OF TEREPHTHALOYL-*bis*-4-OXYBENZOYL-*bis*-4'-OXYBENZOATE WITH FLEXIBLE OXYETHYLENE SPACERS OF VARIOUS LENGTHS

#### Summary

Mesomorphic properties of polymers with the elongated mesogenic terephthaloyl-*bis*-4-oxybenzoyl-*bis*-4'-oxybenzoate group and flexible oxyethylene spacers of various lengths have been studied. For polymers with the mesogenic group elongated up to five phenylene units separated with ester bonds LC state is observed up to 15-17 oxyethylene units in a spacer. An increase of the fraction of the flexible fragment in the repeating unit promotes the formation of the nematic LC phase.