

УДК 541.64 : 539.2 : 543.422.25

© 1991 г. В. М. Капралова, В. В. Зуев, А. И. Кольцов,  
С. С. Скороходов, А. С. Хачатуров

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ  
ТЕРМОТРОПНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА:  
ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-бис-4-ОКСИБЕНЗОАТА  
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР  $^2\text{H}$**

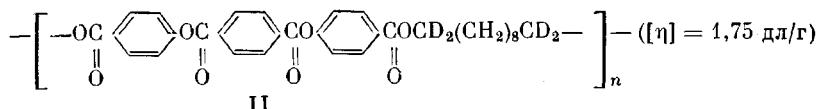
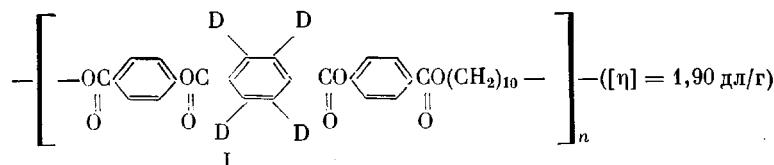
В интервале температур 25–100° изучены спектры ЯМР  $^2\text{H}$  избирательно дейтерированного ЖК-полидекаметилентерефталоил-бис-4-оксibenзоата. Обнаружено существование областей полимера с различной молекулярной подвижностью. Молекулярная подвижность в полимере зависит от его термической предыстории. Молекулярная подвижность в ароматическом фрагменте связана с колебательными движениями 1,4-фениленовых колец с различной амплитудой. С ростом температуры увеличивается доля *n*-фениленовых групп, испытывающих крутильные колебания с большой амплитудой, наблюдаются полные провороты центральных фениленовых циклов мезогенной триады. Подвижность в алифатических фрагментах связана с *транс*-го $\alpha$ -изомеризацией и трансляционным движением с участием многих связей.

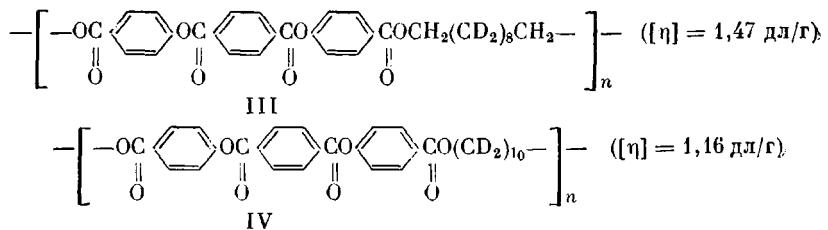
Подробная оценка молекулярной подвижности полимеров позволяет объяснить на молекулярном уровне их макроскопическое поведение. Одним из наиболее информативных с точки зрения молекулярной динамики методов является спектроскопия ЯМР  $^2\text{H}$ . К достоинствам спектроскопии дейтерионного резонанса относится возможность избирательного дейтерирования, т. е. наблюдения ориентации и динамики отдельных связей С–D; наблюдения различных механизмов подвижности, различающихся проявлениями в спектрах ЯМР, широкий динамический диапазон, возможность изучения гетерогенности молекулярных движений.

Для термотропных ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи активную роль в образовании мезофазы играет как мезогенный фрагмент, так и развязка. Синтез избирательно меченных дейтерием полимеров позволяет выявить особенности внутримолекулярного движения в этих фрагментах и тем самым связать строение полимеров, склонность к образованию ЖК-фазы и молекулярную динамику.

Работа посвящена изучению молекулярной подвижности полидекаметилентерефталоил-бис-4-оксibenзоата (ПДТОБ), который образует мезофазу смектического типа в интервале температур 223–298° [1].

Для исследования динамики различных фрагментов ПДТОБ были синтезированы избирательно дейтерированные полимеры





Соответствующие декандиолы были получены восстановлением диметилового эфира себациновой кислоты алюмогидридом (дейтериалюмогидридом) лития. Себациновая ( $D_{16}$ ) и терефталевая ( $D_4$ ) кислоты синтезированы в НПО ГИПХ. Характеристическая вязкость полимеров была измерена при  $25^\circ$  в трифтормукусной кислоте на вискозиметре типа Уббелоде. Коэффициенты уравнения Марка – Куна приведены в работе [2].

Спектры ЯМР  $^2\text{H}$  записывали на приборе «Bruker AM 500» (76,77 МГц) при  $25$ – $100^\circ$  без вращения; интервал между импульсами 0,2 с. Отжиг образцов проводили следующим образом: образец выдерживали 5 ч при  $230^\circ$  в вакууме и за 0,5 ч охлаждали до комнатной температуры.

Из рис. 1, а видно, что при комнатной температуре в спектре полимера I присутствуют два перекрывающихся дублета (расщепление  $\Delta\nu_1 = -137$  кГц,  $\Delta\nu_2 = 133$  кГц) и более узкий дублет  $\Delta\nu_3 = 30$  кГц. Такой спектр свидетельствует о том, что в образце имеются остатки терефталевой кислоты трех видов подвижности. Естественно предположить, что движения, таким образом проявляющиеся в спектрах, — крутильные колебания фениленовых колец различной амплитуды вокруг 1,4-осей с частотами  $>10^5$  Гц. Внешние дублеты  $\Delta\nu_1$  и  $\Delta\nu_2$  соответствуют колебаниям с малой амплитудой в «жесткой» аморфной и кристаллической областях. Внутренний дублет  $\Delta\nu_3$  по простейшей модели гармонических крутильных колебаний соответствует колебаниям с угловой амплитудой  $\sim 55^\circ$  [3], которые происходят в аморфных областях более развитой подвижности.

При повышении температуры до  $50^\circ$  доля подвижных фениленовых групп возрастает, причем амплитуда колебаний также несколько увеличивается. При  $100^\circ$ , т. е. выше  $T_c = 53^\circ$  [4], относительная интенсивность внешних дублетов сильно уменьшается, а остальная часть спектра по величинам расщепления и форме практически совпадает с расчетным спектром для 180-градусных переворотов колец [5]. Таким образом, при  $100^\circ$  еще сохраняются малоподвижные кольца, связанные с кристаллическими областями, но большая часть фениленовых групп совершает так называемые флипы или провороты вокруг 1,4-осей.

После отжига в спектре полимера I (рис. 1, б) происходит перераспределение интенсивности сигналов: сигнал  $\Delta\nu_2$  увеличивается и превосходит по интенсивности внешний дублет  $\Delta\nu_1$ , а относительная интенсивность внутреннего дублета падает. Величина расщепления при этом не меняется. Такое перераспределение, а также форма и малая ширина компонент дублета  $\Delta\nu_2$  позволяют отнести его к дейtronам фениленовых колец, находящихся в кристаллических областях. При  $50$  и  $100^\circ$  доля малоподвижных фениленовых групп также выше, чем в неотожженном образце.

Наличие в аморфной фазе ПДТОБ вблизи температуры стеклования ( $53^\circ$ ) остатков терефталевой кислоты с различной подвижностью связано с тем, что процесс размягчения полимера происходит в достаточно широком температурном интервале [4]. Это и приводит к существованию в окрестностях перехода доли цепей полимера с различной подвижностью. Был синтезирован аналог полимера I, содержащий в связзке 9 метиленовых групп. Его спектр ( $25^\circ$ , неотожженный образец) показан на рис. 1, в. Спектр отличается от соответствующего спектра полимера I (рис. 1, а) только относительными интенсивностями сигналов, что связано с морфологическими особенностями образца (меньшая степень кристалличности) и меньшей температурой стеклования.

На рис. 2 представлены спектры ЯМР  $^2\text{H}$  полимера II (дейтерированные  $\alpha\text{-CH}_2$ -группы связзки). Величина расщепления составляет 113 кГц,

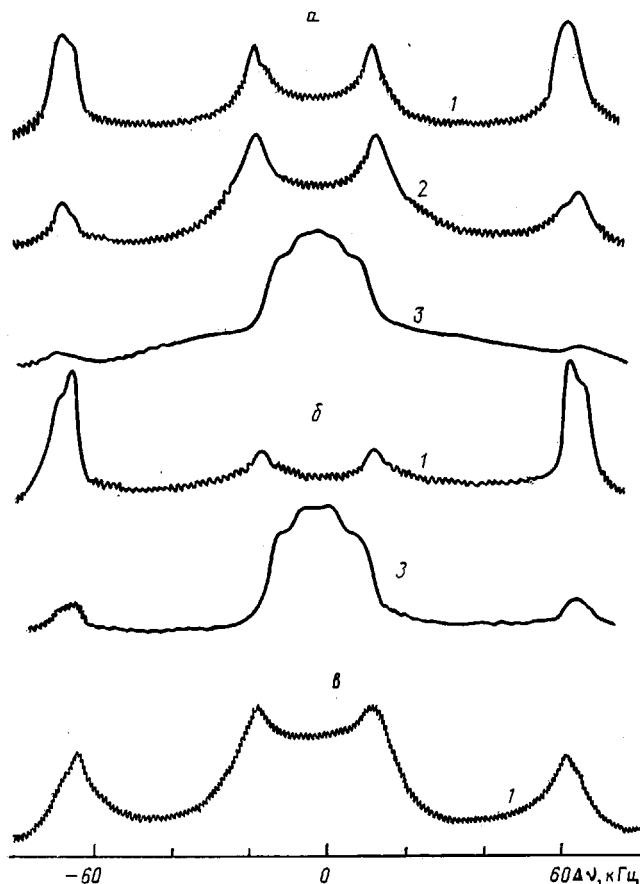


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^2\text{H}$  неотожженного (а) и отожженного (б) образцов полимера I при различных температурах; в — спектр неотожженного образца полинонаметилтерефталоил-бис-4-оксибензоата с действованным остатком терефталевой кислоты. Температура 25 (1), 50 (2) и 100° (3)

что свидетельствует о небольшой подвижности  $\text{CH}_2$ -групп, непосредственно связанных с мезогеном. Вероятно, спектр представляет собой два перекрывающихся дублета, соответствующих метиленовым группам в кристаллической и аморфной областях полимера. С ростом температуры возрастает подвижность  $\text{CD}_2$ -групп (в аморфной фазе), и при 100° в образце существуют по крайней мере 2 типа  $\alpha$ -метиленовых групп, различающиеся по подвижности (соответственно в спектре  $\Delta\nu_1=110$  кГц,  $\Delta\nu_2=43$  кГц и центральный синглет). Отжиг не вносит изменений в вид спектра при комнатной температуре (рис. 2, б). Однако в спектре отожженного образца при 100° видно, что синглет отсутствует, а дублет  $\Delta\nu_2$  имеет меньшую относительную интенсивность, чем в спектре образца до отжига. Термическая обработка, таким образом, улучшает структуру образца, что выражается, в частности, в росте доли вытянутой конформации развязки, ограничивающей движение  $\alpha\text{-CH}_2$ -групп.

В спектре полиэфира III (рис. 3, а) присутствует дублет  $\Delta\nu=-124$  кГц, принадлежащий  $\beta$ -метиленовой группе, причем величина расщепления свидетельствует о практически полной заторможенности движения [6]. Пологие склоны внутреннего дублета, вероятно, отражают нарастание подвижности в ряду  $\beta$ -;  $\gamma$ -;  $\delta$ -;  $\epsilon\text{-CH}_2$ -групп. Расщепление в спектре  $\alpha$ -метиленовых групп (рис. 2) меньше, чем  $\Delta\nu$   $\beta$ -групп (113 и 124 кГц соответственно), так как различаются локальные тензоры электрического поля. Дублет  $\Delta\nu_2=110$  кГц можно отнести к движениям различного типа с изменением конформационного состава развязки [6].

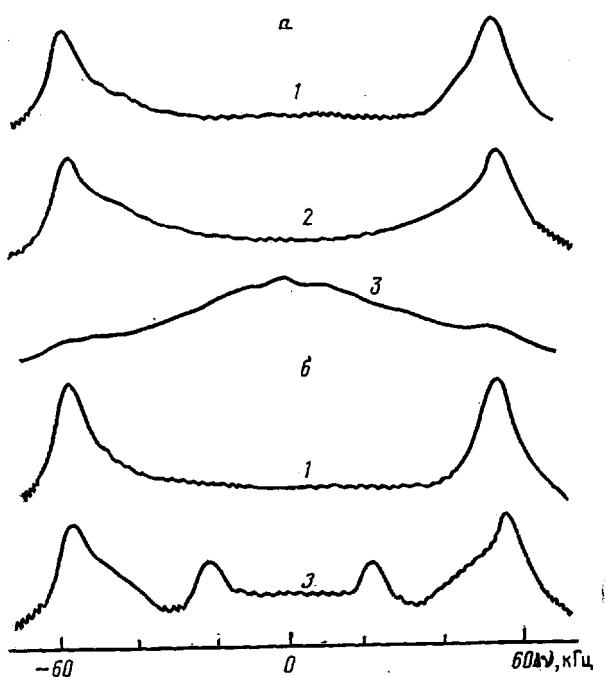


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^2\text{H}$  неотожженного (а) и отожженного (б) образцов полимера II при 25 (1), 50 (2) и 100° (3)

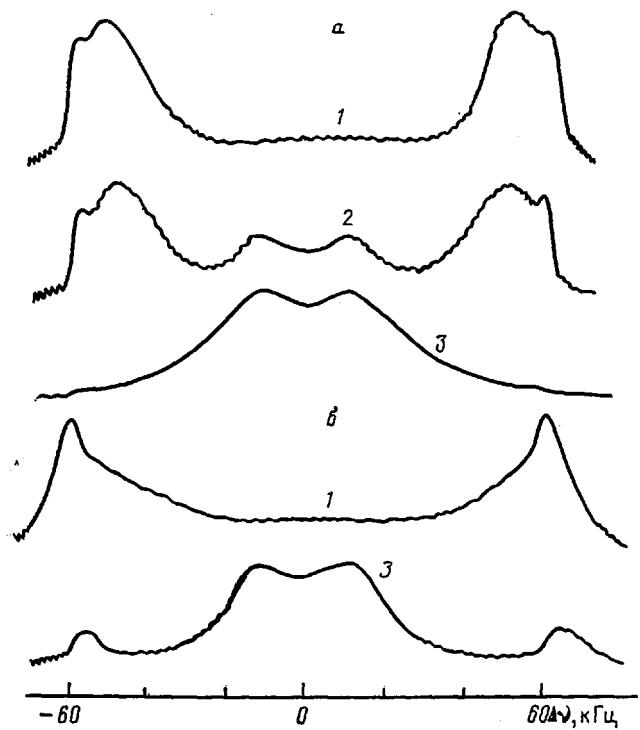


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^2\text{H}$  неотожженного (а) и отожженного (б) образцов полимера III при 25 (1), 50 (2) и 100° (3)

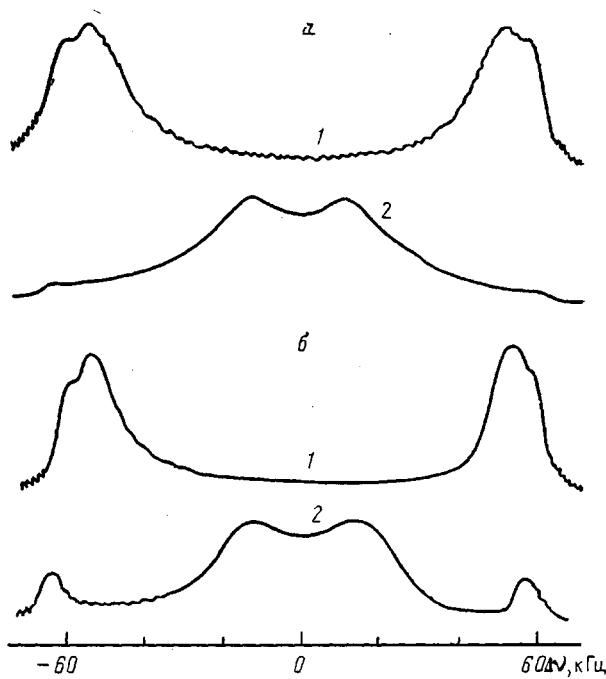


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^2\text{H}$  неотожженного (а) и отожженного (б) образцов полимера IV при 25 (1) и 100° (2)

(транс-гош-изомеризация и трансляционные движения с участием нескольких связей).

С ростом температуры в спектре появляется дублет  $\Delta\nu_3=24$  кГц, отражающий более интенсивные движения связки, а при 100° жестких малоподвижных  $\text{CH}_2$ -групп практически не остается.

Влияние отжига на динамику связки в спектре полимера III проявляется достаточно ярко. Относительная интенсивность внешнего дублета  $\Delta\nu=124$  кГц возрастает, что отражает возросшую упорядоченность структуры. При 100° доля жестких групп существенно больше, чем в неотожженном образце.

Спектр полимера IV (полностьюдейтерированная связка) (рис. 4) является наложением спектров полимеров II и III. Его изменения с температурой и отжигом подтверждают сделанные выше выводы.

Таким образом, в ПДТОБ при одной и той же температуре сосуществуют различные типы движений мезогенного фрагмента и связки: крутильные колебания фениленовых циклов различной амплитуды и теоретически предсказанные виды движения полиметиленовых цепей [7]: транс-гош-изомеризация и трансляционные движения с участием многих связей. Такое сосуществование обусловлено фазовой микрогетерогенностью исследованных полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиронер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
2. Tsvetkov V. N., Andreeva L. N., Lavrenko P. N., Beliaeva E. V., Okatova O. V., Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 8. P. 817.
3. Andrew E. R. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 5. P. 607.
4. Борисова Т. И., Никанорова Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 584.
5. Spiess H. W. // Advances Polymer Sci. 1985. V. 66. P. 23.
6. Yelinski L. W., Dumais J. J., Engel A. K. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 3. P. 492.
7. Helfand E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 11. P. 4651.

V. M. Kapralova, V. V. Zuev, O. I. Kol'tsov,  
S. S. Skorokhodov, A. S. Khachaturov

**<sup>2</sup>H NMR SPECTROSCOPY STUDY OF THE MOLECULAR DYNAMICS  
OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYDECAMETHYLENE  
TEREPHTHALOYL-*bis*-4-OXYBENZOATE**

S u m m a r y

<sup>2</sup>H NMR spectra of selectively deuterated LC polydecamethylene terephthaloyl-*bis*-4-oxybenzoate have been studied in the 25-100° temperature range. Coexistence of polymer regions having different molecular mobility is observed. The molecular mobility in a polymer is shown to depend on its thermal prehistory. The molecular mobility in the aromatic fragment is related with vibrational motions of 1,4-phenylene rings having different amplitudes. With increase of temperature the fraction of *p*-phenylene groups subjected to the torsion vibrations of the higher amplitude increases, the complete turns of the central phenylene cycles of the mesogenic triad are observed. The mobility in aliphatic fragments is related with the *trans-gosh* isomerization and translational motion with participation of many bonds.