

© 1991 г. А. И. Григорьев, Н. А. Андреева, А. Я. Волков,  
О. Н. Пиранер, В. В. Зуев, А. Ю. Билибин,  
С. С. Скороходов, А. В. Сидорович

**О СТРУКТУРЕ  
ПОЛИАЛКИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТОВ  
С НЕЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП**

Методом рентгенографии проведено исследование термотронных поликалкилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоатов с нечетным числом метиленовых групп в гибкой развязке. Изменения межплоскостных расстояний *d*, связанных с длиной повторяющихся участков цепей, с температурой и характером ориентации объясняны на основе складчатой и вытянутой конформаций полимерных цепей. Определены параметры элементарных ячеек этих полимеров.

Несомненный интерес представляет вопрос о конформации молекулярных цепей в термотронных ЖК-полимерах. Предполагается, что молекулярные цепи в ЖК-полимерах находятся на значительных участках в вытянутых конформациях [1, 2]. Однако не исключена возможность образования молекулярными цепями и складчатой конформации. В работе [3] при изучении структуры политефталоил-ди-*n*-оксибензоата с гибкими метиленовыми и силоксановыми развязками было установлено образование структур со складчатым расположением макромолекул. Возможность изучения конформаций молекулярных цепей рентгенографическим методом основана на том, что при **образовании макромолекулами структур со сложенными цепями** период идентичности может быть больше размера повторяющегося участка цепи за счет того, что между сложенными цепями могут находиться молекулы низкомолекулярного растворителя, неупорядоченные отрезки цепей, поры и т. п. При прогревании или плавлении период уменьшается до размеров, сравнимых с размерами повторяющегося участка цепи. Наоборот, для макромолекул, у которых цепи имеют вытянутую форму, период идентичности не превышает размеры повторяющегося участка цепи (как правило меньше).

Можно предположить, что образовывать структуры преимущественно с **вытянутыми цепями** (по крайней мере с малыми молекулярными масками и малым числом звеньев в гибкой развязке) могут полимеры с четным числом звеньев в гибкой развязке, а с нечетным — складчатые. Кроме того, представляет интерес сам по себе вопрос о структуре полимеров с нечетным числом звеньев в гибкой развязке как в твердом виде, так и в ЖК-состояниях. С этой целью мы провели изучение политефталоил-ди-*n*-оксибензоатов с пятью (ТОБ-5) и девятью (ТОБ-9) метиленовыми звеньями в гибкой развязке в основной цепи.

Полимеры ТОБ-5 и ТОБ-9 получали высокотемпературной безакцепторной поликонденсацией терефталоил-ди-*n*-оксибензоилхлорида с пентандиолом-1,5 и nonандиолом-1,9 соответственно в среде высококипящего растворителя в токе инертного газа [4].

Рентгенографические исследования проводили на камере URK-3, снабженной электропечью для плавления образцов с использованием рентгеновской приставки ПРФ-4 и высоковольтного источника питания ВИП-50-60. Использовали  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное Ni-фильтром.

Изучение проводили как на неориентированных образцах, полученных высушиванием из раствора в трифтормукусной кислоте (ТФУК), так и на ориентированных. Ориентацию осуществляли путем вытяжки волокон из ЖК-расплавов, а также растяжением пленок, высущенных из ТФУК (холодная вытяжка). Полученные таким способом ориентированные образцы изучали в твердом и ЖК-состояниях.

**Значения межплоскостных расстояний  $d$ , связанных с длиной повторяющихся участков цепей полимеров ТОБ-5 и ТОБ-9, полученных экспериментально от неориентированных и ориентированных образцов в различных условиях**

Условия обработки образца	Значения $d$ , Å	
	ТОБ-5 ( $[\eta]=0,85$ дл/г)	ТОБ-9 ( $[\eta]=1,0$ дл/г)

**Неориентированные образцы**

Исходный образец	30,8	30,5—32
Отжиг при 150°, 2 ч	23,0	28,0
Расплав при 200°	—	27,0
Расплав при 230°	23,4	—
Охлаждение до 20°	22,4	26,5
Отжиг при 150°, 2 ч	23,6	27,0

**Образцы, ориентированные из расплава (волокна)**

Исходный образец	22,7	27,0
Отжиг при 150°, 2 ч	22,8	27,8
Расплав при 200°	—	27,0
Расплав при 230°	23,2	—
Охлаждение до 20°	22,5	27,6
Отжиг при 150°, 2 ч	22,8	27,0

**Образцы, ориентированные «холодной» вытяжкой (пленки)**

Исходный образец	23,3	29,4
Отжиг при 150°, 2 ч	25,1	29,8
Расплав при 200°	—	27,3
Расплав при 230°	23,4	—
Охлаждение до 20°	—	29,1

На рис. 1 представлены рентгенограммы полимера ТОБ-5, полученного из раствора в ТФУК при 20° (рис. 1, а) и в ЖК-расплаве при 230° (рис. 1, б) (аналогичный вид имеет и рентгенограмма от ТОБ-9), а в таблице — межплоскостные расстояния  $d$ , связанные с длиной повторяющихся участков цепей этих полимеров. При комнатной температуре образцы, полученные из ТФУК, находятся в частично кристаллическом состоянии. Размеры  $d=30,8$  Å внутреннего кольца, связанного с длиной повторяющегося участка цепей для ТОБ-5, значительно больше расчетного для полностью вытянутой конформации и колеблются от 30,5 до 32 Å в зависимости от условий выделения из раствора для ТОБ-9 ( $d_{\text{расчет}}=26,6$  Å для ТОБ-5 и 31,3 Å для ТОБ-9). Такие значения величин  $d$ , видимо, можно объяснить, если принять, что макромолекулы у полимера ТОБ-5 образуют слои, состоящие из полностью сложенных цепей. В межслоевом пространстве могут находиться остатки ТФУК, поры, части самих макромолекул. У полимера ТОБ-9 возможно образование как сложенных так и вытянутых цепей одновременно. Вероятно, на степень складчатости может оказывать влияние как длина (количество звеньев) гибкой связки, так и молекулярная масса полимера. При отжиге в течение 2 ч при 150°  $d$  уменьшается до 23,0 Å для ТОБ-5 и 28,0 Å для ТОБ-9.

Рентгеновская дифракционная картина от ТОБ-5 и ТОБ-9 в ЖК-состоянии состоит из резких и интенсивных колец в центральной части рентгенограммы, связанных с размерами повторяющихся участков цепей, и гало, характеризующее жидкостной характер упаковки макромолекул. Такой вид рентгеновской дифракционной картины означает, что расплавы этих полимеров образуют ЖК-структуры смектического типа, размеры  $d$  при этом практически не отличаются от  $d$  для отожженных образцов. При охлаждении расплавов происходит рекристаллизация полимеров без

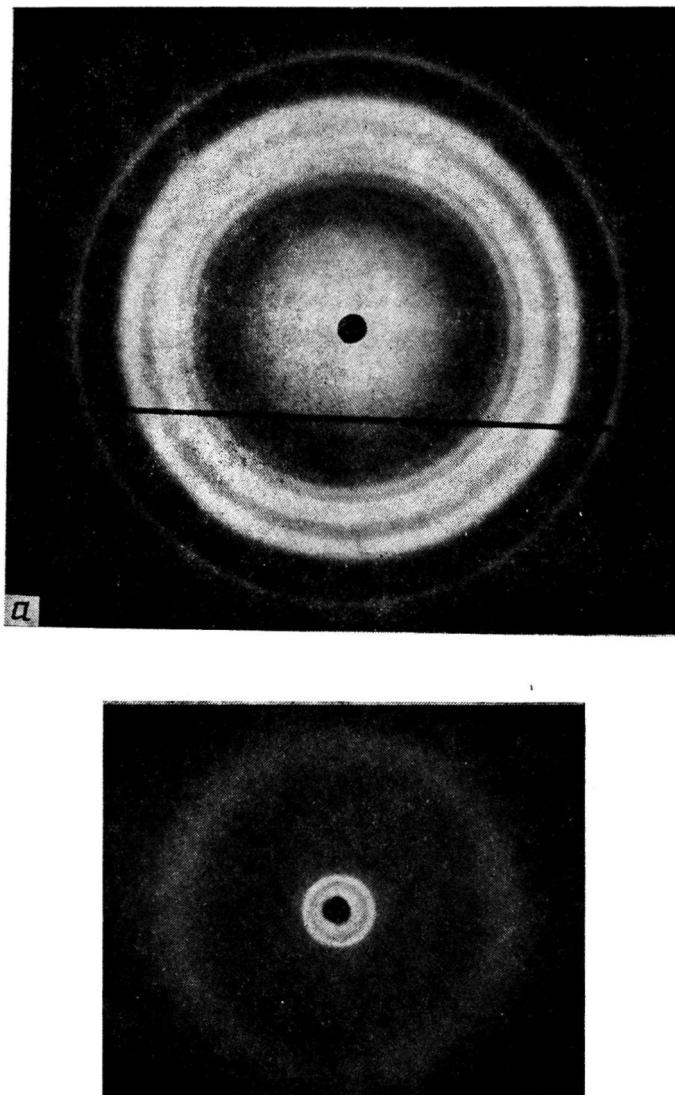


Рис. 1. Рентгенограммы неориентированных образцов ТОБ-5 при 20 (а) и в ЖК-расплаве при 230° (б)

изменения  $d$  даже при последующем отжиге образцов при 150° в течение 2 ч (таблица).

На рис. 2 представлены рентгенограммы от волокон, вытянутых из ЖК-расплавов в твердом состоянии (ТОБ-9, рис. 2, а) и в ЖК-расплаве (ТОБ-5, рис. 2, б), а в таблице — межплоскостные расстояния от волокон этих полимеров. На экваторе рентгенограммы рис. 2, а наблюдаются рефлексы, характеризующие размеры повторяющихся участков цепей, и колец, связанные с их боковой упаковкой. Это означает, что полимеры ТОБ-5 и ТОБ-9 при комнатной температуре находятся в ориентированном, частично кристаллическом состоянии, а мезогенные группы располагаются поперек оси волокна. При переходе в ЖК-состояние (рис. 2, б) рефлексы на экваторе остаются, а вместо колец под большими углами наблюдается гало, аналогичное тому, которое наблюдалось на рис. 1, б, что обусловлено образованием ЖК-структуры смектического типа, у которой смектические плоскости располагаются вдоль оси вытяжки. Во всех

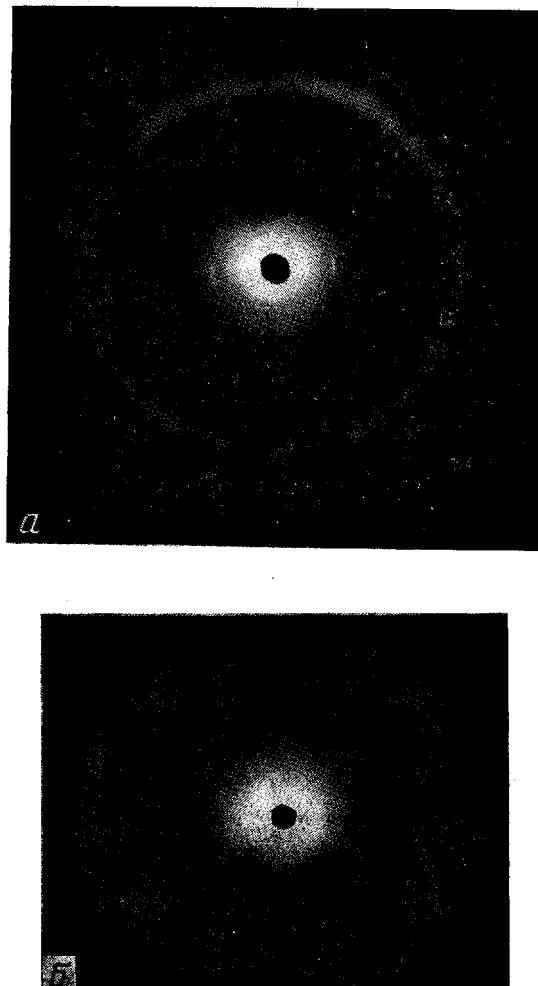


Рис. 2. Рентгенограммы волокон ТОБ-9 (а) и ТОБ-5 (б), вытянутых из ЖК-расплава, при 20 (а) и 230° (б)

случаях  $d$ , связанное с длиной повторяющегося участка цепи (размеры слоя), изменяется мало, остается меньше размеров для полностью вытянутой конформации и примерно таким же, как у неориентированных проплавленных образцов. Можно думать, что в этом случае происходит ориентация ЖК-доменов, состоящих из сложенных цепей без изменения конформаций самих цепей.

На рис. 3 приведены рентгенограммы от ориентированных механической вытяжкой пленок, полученных из ТФУК при комнатной температуре (ТОБ-5) и в ЖК-расплаве (ТОБ-9), а в таблице — значения  $d$ , связанные с длиной повторяющихся участков цепей в различных состояниях. При механической вытяжке пленок при комнатной температуре ориентация мезогенных групп и гибких развязок осуществляется вдоль оси вытяжки. Размеры повторяющихся участков после отжига при 150° в течение 2 ч увеличиваются, приближаясь к размерам для полностью вытянутой конформации (таблица). При переходе в ЖК-состояние вместо рефлексов под большими углами на рентгенограмме наблюдаются сгущения интенсивности под углом 19° к экватору — смектик «С», а межплоскостные расстояния  $d$ , связанные с размерами повторяющихся участков цепей, уменьшаются до 23,4 Å для ТОБ-5 и 27,3 Å для ТОБ-9. При

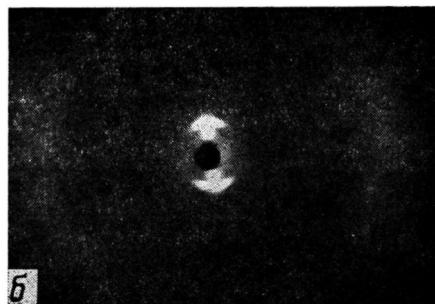
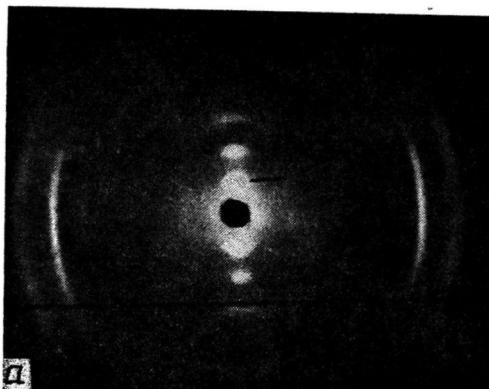


Рис. 3. Рентгенограммы ориентированных механической вытяжкой (ось ориентации вертикальна) пленок ТОБ-5 при 20° (а) и ТОБ-9 в ЖК-расплаве при 200° (б)

охлаждении расплавов значение  $d$  снова возрастает до 29,1 Å для ТОБ-9. Образец ТОБ-5 при длительном выдерживании при высокой температуре деструктирует и определение  $d$  затруднительно. Размеры повторяющихся участков цепей у образцов, ориентированных механической вытяжкой при комнатной температуре, заметно зависят от температуры, в то время как у образцов, полученных из ЖК-состояния, значения  $d$  практически не меняются. Отсюда можно заключить, что при холодной вытяжке пленок происходит частичное разворачивание цепей макромолекул и их ориентация вдоль оси вытяжки.

По рефлексам с  $d=5,8, 5,3, 5,0, 4,5, 3,9, 3,8, 3,2, 3,0$  и 2,6 Å (для ТОБ-5 и ТОБ-9), расположенным на нулевой слововой линии, установлена прямоугольная ячейка с параметрами  $a=13,7$ ;  $b=11,5$  и  $c=25,4$  Å для ТОБ-5 и  $c=29,8$  Å для ТОБ-9.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Пиранер О. Н., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 421.
- Волчек Б. З., Шилов С. В., Медведева Д. А. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по спектроскопии полимеров. Минск, 1989. С. 31.
- Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Смирнова Г. С., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1158.
- Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.