

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Г. Н. Бондаренко, Е. Ю. Полушкин, А. Б. Раскина,
В. Г. Куличихин

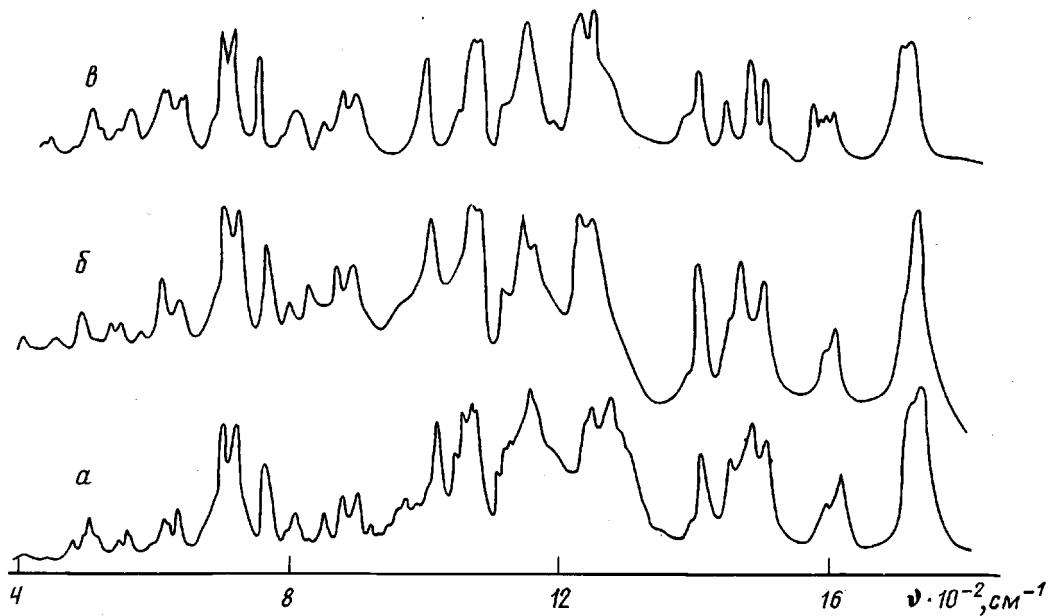
**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРЕДЫСТОРИИ
НА КОНФОРМАЦИОННЫЙ СОСТАВ ТЕРМОТРОПНОГО
АРОМАТИЧЕСКОГО СОПОЛИЭФИРА**

В работе проведено изучение колебательных спектров термотропного ароматического статистического сополиэфира на основе терефталевой кислоты, фенилгидрохинона, и *n*-оксибензойной кислоты. Объекты исследования были получены отжигом полимера при 295° (образец 1) и 330° (образец 2) с последующим быстрым охлаждением. Полученные для этих образцов ИК-спектры имеют некоторые различия, связанные в основном с конформационными изменениями. Теоретический расчет свидетельствует о том, что в образце 2 более вероятна одна конформация макромолекул, тогда как в образце 1 имеется набор конформеров, что в сочетании с полученными ранее данными рентгеноструктурного анализа позволяет говорить о наличии в нем кондис-кристаллической структуры.

Характерной особенностью термотропных ЖК-полиэфиров является зависимость их физических свойств, в том числе и реологических, от термической предыстории. Так, уже во многих работах [1–3] отмечается, что отжиг полимеров при температурах выше или ниже первоначальной температуры текучести приводит к повышению их вязкости. При этом ДСК и рентгеноструктурные методы исследования свидетельствуют об образовании более совершенных структур, которые большинство авторов идентифицируют как кристаллическую фазу. Однако если для гомополимеров или блок-сополимеров такое объяснение вполне оправданно, то в случае статистических сополимеров оно, по нашему мнению, представляется весьма дискуссионным и нуждается в дополнительных исследованиях.

В настоящей работе продолжено изучение процесса структурирования полностью ароматического статистического сополимера¹ на основе терефталевой кислоты, фенилгидрохинона и *n*-оксибензойной кислоты (10 мол. %), который имеет первоначальную температуру перехода в текучее состояние 270–280°, а температура изотропизации лежит выше 400°. Ранее было показано, что для исследуемого полимера можно выделить две области температур, в которых его реологические свойства существенно различны. В низкотемпературной области вязкость полимера непрерывно возрастает и, например, при 295° ее значение за 1 ч увеличивается в ~15 раз. В высокотемпературной области (выше 315°) заметного роста вязкости не наблюдается. При дальнейших исследованиях [4] было установлено, что причиной повышения вязкости в низкотемпературной зоне является образование в полимере более высокоплавкой структуры, которая была идентифицирована как кондис-кристалли-

¹ Полиэфир получен в лаборатории А. В. Волохиной (Научно-производственное объединение «Химволокно»).



ИК-спектры сополимера после отжига при 290° (a) и 330° (b), а также гомополимера (c)

ческая фаза. В отличие от истинного кристалла она характеризуется наличием конформационного беспорядка вдоль цепи при сохранении дальнего позиционного порядка «центров тяжести» мономерных единиц.

С целью лучшего понимания механизма образования кондис-кристаллической фазы, а также происходящих в зависимости от термической предыстории конформационных изменений в настоящей работе проведено изучение колебательных спектров этого сополиэфира.

В литературе мало данных по ИК-спектроскопии линейных термопропых полимеров. Часть из этих работ [5] посвящена анализу изменений, происходящих в спектрах в процессе фазовых переходов. Другая серия работ [6, 7] касается определения параметров порядка и особенностей ориентации полимеров при сдвиге в зависимости от температуры. Причем проведенные исследования были выполнены главным образом на полимерах с гибкими развязками в основной цепи.

Для регистрации ИК-спектров использовали два образца полимера, отожженные 30 мин при 295° (образец 1) и 330° (образец 2), а затем очень быстро охлажденные до комнатной температуры. При этом предполагалось, что в процессе закалки вследствие больших времен структурной релаксации конформационный набор полимера не менялся. Измерения проводили на спрессованных таблетках порошка полимера, смешанного с КBr. Спектры регистрировали в области частот 400–4000 cm^{-1} при комнатной температуре на спектрофотометре «Specord M-80» (Carl-Zeiss, Jena).

Как видно из рисунка, спектры образцов 1 и 2 очень похожи между собой. В каждом из них присутствует весь набор полос, характеризующих 1,4-замещенное и монозамещенное фенильное кольцо, причем заметных различий для полос поглощения, характеризующих деформационные и валентные колебания связей и углов в фенильных кольцах (область 700–900 и 1500–1600 cm^{-1}), не наблюдается. Однако детальный анализ показывает, что спектры этих образцов отличаются друг от

друга по крайней мере в трех областях частот: 400–650, 950–1350 и 1650–2000 см⁻¹.

Наиболее заметные изменения имеют место в первой области, где находятся полосы, наиболее чувствительные к конформационным изменениям. Так, в образце 1 полоса 640 см⁻¹ более интенсивна, чем полоса 615 см⁻¹, причем первая – узкая, а вторая – широкая и расщепленная. В образце 2 наоборот: резкая полоса 610 см⁻¹ более интенсивна, чем широкая и расщепленная полоса 640 см⁻¹.

Во второй области лежат полосы поглощения колебаний различного типа связей С–О. Здесь в спектре образца 2 наблюдается широкая полоса 1235 см⁻¹ с перегибом при 1255 см⁻¹. В спектре образца 1 эта полоса довольно сильно расщеплена и имеет максимумы при 1250 и 1280 см⁻¹, причем со стороны коротких волн на ее плече становятся заметными несколько перегибов. Полоса 1080 см⁻¹ расщеплена в образце 1 гораздо сильнее, чем в образце 2. Кроме того, в этой области в спектре образца 1 имеется новая полоса 1050 см⁻¹, а на полосе 1020 есть плечо при 1010 см⁻¹. Другими словами, область поглощения связей С–О в образце 1 гораздо богаче.

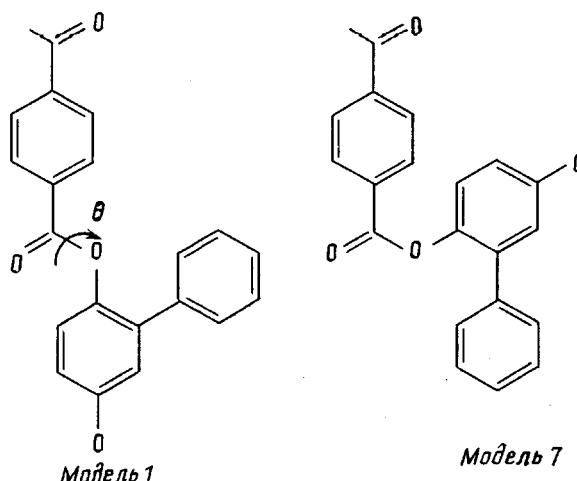
Третья область характеризует колебания группы С–О сложноэфирных связей. Здесь в спектре образца 2 наблюдается одна интенсивная широкая полоса 1735 см⁻¹, которая в спектре образца 1 незначительно расщепляется.

Такие различия в экспериментальных ИК-спектрах образцов 1 и 2 не могут быть однозначно интерпретированы по крайней мере при отсутствии точного отнесения полос поглощения колебательного спектра. Так, наличие расщепления полос поглощения в спектре образца 1 может быть обусловлено как более высокой упорядоченностью цепей, в результате чего появляются так называемые полосы кристалличности, так и различным конформационным набором звеньев в данном полимере. Для интерпретации полос поглощения экспериментальных ИК-спектров были привлечены теоретические методы колебательной спектроскопии, основанные на решении прямой спектральной задачи.

Расчет проводился с использованием пакета прикладных программ [8], адаптированного на персональный компьютер IBM PC. Силовые константы, геометрические и электрооптические параметры набирались из данных по расчетам колебательных спектров таких молекул, как этилен-терефталат, фенилацетат, этилбензол, имеющихся в базовом библиотечном каталоге данного пакета.

Анализ нормальных колебаний, частот и форм колебаний был проведен для фрагмента цепи, состоящего из одного звена фенилгидрохинона и терефталевой кислоты. Выбор именно этого фрагмента объясняется, во-первых, большим процентным содержанием этих звеньев в полимерной цепи и, во-вторых, естественным стремлением к упрощению задачи. Такое упрощение, по нашему мнению, вполне допустимо, так как экспериментальный спектр поглощения полимера, состоящего только из двух этих звеньев (рисунок, в) по-существу ничем не отличается от спектров тройного сополимера (рисунок, а, б).

Расчет теоретического спектра был проведен для семи конформеров модельного фрагмента, отличающихся друг от друга величиной угла между плоскостями фенильных колец (угол θ) и расстояниями между их центрами. Переход от одной модели к другой сопровождался поворотом одного из фенильных колец вокруг простой эфирной связи сложноэфирной группы таким образом, чтобы угол θ изменялся на 30°. В итоге рассмотрению подлежали семь моделей: две плоские (1 и 7) с углами $\theta=0, 180^\circ$ (показаны ниже) и пять неплоских моделей (2, 3, 4, 5 и 6), угол θ в которых составлял 30, 60, 90, 120 и 150° соответственно.



Что касается одной из плоских моделей (модель 7), то, как показал координатный анализ, в действительности она не может быть реализована из-за стерических затруднений, поэтому в дальнейшем исследование эта модель не рассматривалась. Результаты расчета частот и интенсивностей для остальных шести моделей приведены в таблице. Здесь же даны характеристики экспериментальных спектров образцов 1 и 2, а также выполненное для модели 1 отнесение частот по формам колебаний, которое при переходе к другим моделям практически не меняется. В тех случаях, где одной колебательной частоте плоской модели 1 соответствует несколько расщепленных колебательных частот в спектрах неплоских моделей, меняется только процентный вклад различных форм колебаний, ответственных за данную частоту, а характер самого колебания не меняется. Все колебательные частоты исследованных сополиэфиров являются сильно смешанными по формам колебаний, исключение составляют только валентные колебания С—Н фенильных колец, имеющие частоты в области 3000—3100 см⁻¹.

Из таблицы видно, что рассчитанные для моделей 1 и 6 спектры плохо совпадают с экспериментальными спектрами образцов. В частности, в спектре модели 1 в области частот 920—1020 см⁻¹ отсутствует ряд полос, наблюдающихся в экспериментальных спектрах, а в области 1300—1350 см⁻¹ напротив, имеется целый ряд довольно интенсивных частот, отсутствующих в спектрах обоих образцов. В спектре модели 6 наблюдается большое расщепление колебательных частот карбонильных групп 1722 и 1747 см⁻¹, в то время как в экспериментальном спектре образца 1 сильного расщепления нет, а в спектре образца 2 эта полоса не расщеплена совсем. Кроме того, в спектре данной модели наблюдаются интенсивные частоты поглощения в области 1300—1350 см⁻¹, что также не согласуется с экспериментом. Все это позволяет исключить из рассмотрения модели 1 и 6 как реальные аналоги какого-либо из образцов.

Анализ полученных результатов, показывает, что экспериментальный спектр образца 2 больше всего совпадает с теоретическим спектром модели 3. Действительно, только для этой модели получена единственная, нерасщепленная полоса $\nu_{C=O}$ при 1738 см⁻¹, соотношение интенсивностей полос 619 и 655 см⁻¹ теоретического спектра совпадает с соотношением интенсивностей экспериментальных полос 610 и 640 см⁻¹; наилучшим образом совпадают частоты в области 1000—1400 см⁻¹.

Что касается образца 1, то указанные выше особенности его спектра хорошо выражены в спектрах моделей 2, 4 и 5. Например, для этих

Сравнение основных экспериментальных и расчетных частот колебательного спектра

v, см ⁻¹		Отнесение	v, см ⁻¹	I, Д/Å	v, см ⁻¹	I, Д/Å	v, см ⁻¹	I, Д/Å	v, см ⁻¹	I, Д/Å	v, см ⁻¹	I, Д/Å	v, см ⁻¹	I, Д/Å	
образец 1	образец 2		модель 1 θ=0°	модель 2 θ=30°	модель 3 θ=60°	модель 4 θ=90°	модель 5 θ=120°	модель 6 θ=150°							
расчетные данные															
500 пл	500 пл				499	2,0	505	2,1	489	2,0	485	0,8	498	0,4	
505 ср					505	3,2			505	2,6	505	3,6			
515 сл					523	0,4							525	4,6	
	540 сл	δ _⊥ (CCC)	540	0,3			542	1,0							
550 сл	555 сл								568	2,5					
565 сл	585 сл										593	4,0	597	1,5	
600 пл		δ _⊥ (CCC), δ _⊥ (C—O—C)	597	5,9											
615 ср	610 ср				620	0,2	619	2,3	620	0,3	615	0,4	612	2,6	
625 пл															
640 ср	640 сл	δ _⊥ (CCO)	659	3,3	662	1,2	655	0,4	652	0,5	634	0,6	659	4,1	
925 сл	920 пл	δ (C—O—C), δ _⊥ (CCC)	920	1,7	920	2,5	921	2,2	915	3,1			918	3,9	
960 сл					957	0,2			947	0,4	951	0,2	959	0,3	
980 ср	970 пл						968	0,7					981	1,3	
1000 пл						997	0,4		999	0,3			998	0,7	
1020 с	1015 с	ν(C—O), δ _⊥ (C—C—O)	1020	1,6	1020	0,3	1020	2,4	1020	0,4	1020	0,5	1020	0,6	
1050 ср					1022	1,1	1022	1,2	1022	1,2	1022	1,1	1022	0,1	
1060 ос		νC—C	1039	1,2	1040	5,3			1039	5,4	1039	5,4	1039	5,5	
1075 ос	1080 ос	δ (CCC), δ _⊥ (C—C—O)	1082	9,7	1082	14,3	1080	14,0	1080	12,3	1080	9,6	1082	11,3	
1110 пл		δ (CCC), δ (C—C—O)	1110	0,8	1105	5,3			1107	4,3	1107	3,8	1109	3,7	
1120 ср	1120 ср	δ _⊥ (COC), δ (CCC)	1136	2,7	1113	2,3	1116	3,9	1117	5,1	1119	5,2			

Продолжение таблицы

v, см ⁻¹	образец 1	образец 2	Отнесение	расчетные данные													
				v, см ⁻¹	I, Д/А	v, см ⁻¹	I, Д/А	v, см ⁻¹	I, Д/А	v, см ⁻¹	I, Д/А	v, см ⁻¹	I, Д/А	v, см ⁻¹	I, Д/А		
				модель 1 $\theta=0^\circ$	модель 2 $\theta=30^\circ$	модель 3 $\theta=60^\circ$	модель 4 $\theta=90^\circ$	модель 5 $\theta=120^\circ$	модель 6 $\theta=150^\circ$								
1160 ос	1150 ос		δ_{\perp} (COC), δ_{\parallel} (-)	1150	34,2	1150	34,6	1150	36,4	1150	38,2	1150	38,8	1150	38,5		
1170 пл	1170 с							1175	3,4								
1180 пл			δ_{\perp} (COC), δ_{\parallel} (-), δ_{\parallel} (-)	1180	3,3	1180	3,6			1180	1,4	1180	0,3	1181	0,3		
1195 пл	1235 ос		δ_{\parallel} (CH --)	1213	1,6	1219	1,8	1228	65,4	1225	25,4	1121	14,1	1243	0,9		
1250 ос	1255 ос		δ_{\perp} (O=C=O), ν (C=O)	1268	65,4	1260	66,9	1255	66,9	1269	66,2	1269	65,2	1268	65,0		
				1270	11,7			1282	0,8			1275	6,1	1269	9,9		
1280 ос						1287	27,7	1286	46,8			1278	60,8	1280	55,3	1288	48,5
1295 пл			δ_{\perp} (O=C=O), ν (C=O), ν (C=C)	1301	7,4	1303	0,9			1303	1,0	1301	0,4	1300	3,1		
1305 пл			ν (C=C), δ_{\parallel} (CCC)	1305	6,9	1308	0,8	1304	0,6	1304	4,2	1303	3,4	1306	0,6		
			δ_{\parallel} (CCC)	1310	2,7	1310	13,3	1306	0,3	1308	3,5	1309	5,2	1310	7,4		
			δ_{\parallel} (CCC)	1335	1,0	1324	0,5			1322	0,1	1322	0,5	1335	1,7		
			δ_{\perp} (OCO), δ_{\parallel} (CCH)	1346	14,9									1346	15,3		
1400 пл	1400 пл		δ_{\perp} (OCO), δ_{\parallel} (CCH), δ_{\parallel} (-)	1399	12,0	1398	8,0	1399	11,1	1398	9,5	1398	6,5	1399	6,4		
1725 пл			ν (C=O), δ_{\parallel} (O=C=O)	1732	63,0	1732	70,9			1728	99,5	1732	83,6	1722	62,4		
1740 ос	1735 ос		ν (C=O), δ_{\parallel} (O=C=O)	1743	44,0	1738	50,9	1738	98,2	1732	28,0	1736	43,0	1747	61,5		

Примечание. Величина I выражена в (Д/А)%.

теоретических спектров наблюдается небольшое расщепление частоты поглощения карбонильной группы (~ 1732 и 1736 см^{-1}). Отношение интенсивностей частот, ответственных за неплоские деформационные колебания фенильных колец, также соответствует эксперименту (полосы 615 и 640 см^{-1}). Полоса 1050 см^{-1} в спектре образца 1 сопоставима с теоретическими частотами 1039 и 1040 см^{-1} указанных моделей. Хорошее согласие с экспериментом наблюдается и для области спектра 1230 – 1400 см^{-1} . Наиболее интенсивные частоты в этой области 1228 и 1255 см^{-1} для теоретической модели 3 соответствуют экспериментальным полосам 1235 и 1255 образца 2, в то время как для моделей 2, 4, 5 наиболее интенсивные частоты смещаются в коротковолновую область (1280 – 1286 см^{-1}), что отчетливо проявляется в экспериментальном спектре образца 1. Кроме того, наличие в теоретических спектрах этих моделей несколько различающихся друг от друга, слабых по интенсивности, частот в области 1300 – 1325 см^{-1} хорошо объясняет уширение полосы 1280 см^{-1} в экспериментальном спектре в данной области частот. Отсутствие явно выраженных максимумов на плече этой полосы, а также соотнесение полос в области 1120 – 1130 см^{-1} свидетельствуют о том, что образец 1 представляет собой не какой-либо один конформер, а их «смесь». Вероятно, в конформационном наборе образца 1 присутствует и конформер с углом θ , равным 60° (модель 3).

Итак, проведенные расчеты показывают, что особенности спектра образца 1 хорошо объясняются наличием в полимере различных конформеров, что делает возможным изменение расстояний между мономерными единицами вдоль цепи. Что касается полос кристалличности, то, по-видимому, они лежат в области 515 – 600 см^{-1} для образца 1, так и для образца 2 и свидетельствуют о наличии сильных межмолекулярных взаимодействий в обоих случаях.

Полученные результаты в сочетании с экспериментальными данными, представленными в работе [4], указывают на наличие в образце 1 дальнего трехмерного порядка и в то же время на отсутствие (в отличие от истинно кристаллической фазы) конформационного упорядочения между макромолекулами.

Как известно, условием кристаллизации полимеров является наличие высокой степени структурной и стерической регулярности отдельной полимерной молекулы, причем для протекания этого процесса должны быть найдены термодинамически и кинетически благоприятные условия. В формировании кристаллической фазы важную роль играет параллельная упорядоченность макромолекул и межмолекулярные взаимодействия. При наличии в полимерах ЖК-состояния [4], характеризуемого ориентационным параметром порядка, роль взаимодействий между мономерными единицами соседних цепей при кристаллизации, по-видимому, становится определяющей.

Химическая структура статистического сополиэфира делает нереальным образование истинно кристаллической фазы. Однако возможность образования зародышей этой фазы в результате взаимодействия одинаковых мономерных единиц сохраняется. Аргумент процесс структурирования при охлаждении ЖК-полимера в зависимости от условий его проведения может приводить по крайней мере к двум случаям: во-первых, замораживание без существенного улучшения параметра порядка, во-вторых, значительное улучшение параметра порядка и упорядоченности в полимере в результате перехода нематической фазы в другое фазовое состояние.

Первый случай, который реализуется в образце 2, подобен стеклованию в обычных полимерах. Разница между этими процессами заключается в степени отличия ЖК-полимеров от аморфных, т. е. в том, что

при затвердевании ЖК-полимер сохраняет анизотропию своих свойств. Поэтому, с нашей точки зрения, более удачно определить этот процесс именно как замораживание ЖК-полимеров.

Во втором случае после первичного зародышеобразования достигаются условия реализации более оптимального с точки зрения термодинамики конформационного набора в макромолекулах и вследствие этого улучшения ориентационного и позиционного порядка в полимере.

Несмотря на жесткость макромолекул исследованного полимера, его отжиг при 295°, т. е. несколько выше первоначальной температуры плавления, приводит к конформационным превращениям, которые сопровождаются изменением расстояний между фенильными кольцами полимерной цепи. В результате образуется кондис-кристаллическая фаза, характеризуемая дальним, в данном случае трехмерным, порядком конформационно разупорядоченных макромолекул. Движущей силой этого процесса, по-видимому, являются дисперсионные взаимодействия между фенильными кольцами основной цепи.

При 330° реализуются условия существования нематической фазы. При этом уменьшается влияние межмолекулярных взаимодействий и возрастает роль энтропийного фактора. Причем для отдельной макромолекулы термодинамически выгодным становится реализация конформации, при которой угол между фенильными кольцами приближается к 60°. Данные конформации фиксируются при закалке образца.

Таким образом, в настоящей работе доказана возможность осуществления конформационных изменений в жесткоцепном полимере при переходе его из жидкокристаллического в кондис-кристаллическое состояние. В предлагаемом механизме этого перехода важное место занимают межмолекулярные взаимодействия. Косвенным подтверждением этого положения является наличие полос кристалличности в ИК-спектрах обоих образцов полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grochanour C. R., Weinberg M.* // *J. Rheol.* 1986. V. 30. № 1. P. 101.
2. *Lin J. G., Winter H. H.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 8. P. 2439.
3. *Куличихин В. Г., Полушкин Е. Ю., Парсамян И. Л., Литвинов И. А., Хохлов П. И., Раскина А. Б., Волохина А. В., Платэ Н. А.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1164.
4. *Полушкин Е. Ю., Антипов Е. М., Куличихин В. Г., Платэ Н. А.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 6. С. 1413.
5. *Benedetti E., Galleseri F., Chiellini E., Galli G., Zeng R.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys.* 1989. V. 27. № 1. P. 25.
6. *Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1505.
7. *Волчек Б. З., Медведева Д. А., Пуркина А. В., Шилов С. В.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1535.
8. *Грибов Л. А., Дементьев В. А.* Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., 1981.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
Российской академии наук.
Москва

Поступила в редакцию
15.04.91

**G. N. Bondarenko, Ye. Yu. Polushkin, A. B. Raskina,
V. G. Kulichikhin**

**INFLUENCE OF TEMPERATURE PREHISTORY
ON THE CONFORMATIONAL COMPOSITION OF THERMOTROPIC
AROMATIC COPOLYESTER**

S u m m a r y

Vibrational spectra of thermotropic aromatic random copolyester on the base of terephthalic acid, phenylhydroquinone and *p*-oxybenzoic acid have been studied. The objects of the study have been prepared by annealing of a polymer at 295° (sample 1) and 330° (sample 2) with subsequent fast cooling. IR-spectra of these samples have some differences related mainly with conformational changes. The theoretical calculation points out the most probable single conformation for the sample 2, while the sample 1 contains a set of conformers. This fact in combination with X-ray data obtained earlier permits to conclude the existence of the condiscrystalline structure in this sample.