

УДК 541.64:539.2.

НОВЫЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ И ПОЛИАМИДЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

© 1993 г. С. М. Фомин, А. А. Турацкий, С. Н. Чвалун, Ю. А. Зубов, И. В. Волегова,
С. А. Макарова, Э. Н. Телешов, Н. Ф. Бакеев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова,
103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 14.06.92 г.

Синтезирован новый тип полимеров – полиэфиры и полиамиды, содержащие мезогенные группы как в основной цепи, так и в боковых ответвлениях. Изучены их механические и теплофизические свойства. Методом рентгеновской дифракции исследована структура полученных пленок. Обнаружено, что вследствие плотной упаковки боковых ответвлений соседних основных цепей возникает слоевая структура. Оси основных и боковых цепей расположены в этих слоях, а расстояние между соседними основными цепями определяется длиной боковых ответвлений. Однако из-за стерических затруднений полного взаимопроникновения боковых ответвлений соседних цепей не происходит.

К настоящему времени синтезировано значительное число ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы в основной или боковой цепях, и лишь несколько работ [1 - 5] посвящены синтезу и исследованию свойств ЖК-полимеров, содержащих мезогенные заместители как в основной, так и боковой цепях. Такие полимеры представляют значительный интерес, принимая во внимание теоретические работы [6, 7], в которых предсказываются повышенные механические характеристики и улучшенная перерабатываемость этих полимеров по сравнению с традиционными ЖК-полимерами из-за образования трехмерного упорядочения, связанного с наличием мезогенных групп в основной и боковых цепях.

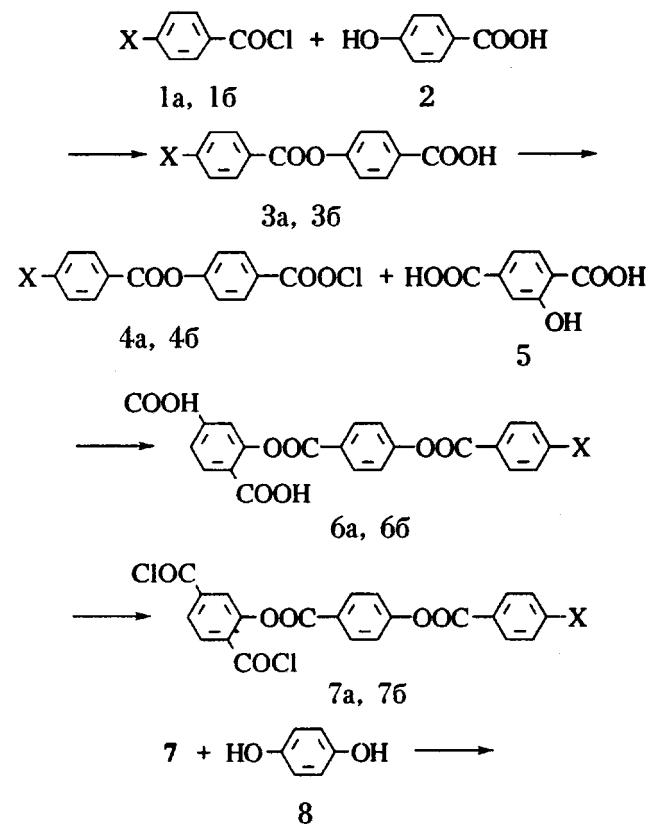
В работах [6, 7] предложены конкретные структуры, при реализации которых должны проявляться улучшенные механические характеристики. Главной особенностью этих структур является наличие жесткой стержнеобразной полимерной цепи, содержащей достаточно длинные (не менее 8 - 15 Å) мезогенные заместители. Учитывая тот факт, что к настоящему времени была опубликована лишь одна работа [8], посвященная синтезу полимера согласно этим предсказаниям, а другие синтезированные полимеры не удовлетворяют выдвинутым критериям, мы предприняли попытку синтеза полимеров, имеющих структуры, близкие к предложенным в работах [6, 7].

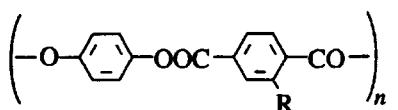
В работе [8] описан синтез ПА на основе диметилового эфира терефталевой кислоты, содержащей протяженный гетероциклический заместитель, и *n*-фенилендиамина. При этом удалось получить лишь олигомерные продукты с приведенной вязкостью ($\eta_{sp} = 0.1$ дL/g). Нами

была синтезирована серия полимеров ПА и полиэфиров на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты, содержащей различные мезогенные заместители, и *n*-фенилендиамина и гидрохинона соответственно.

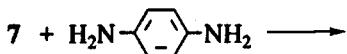
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили по схеме

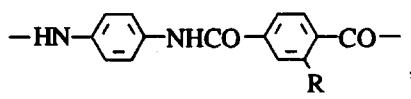




9a, 96



10



11a, 116



X=H (1a, 3a, 4a, 6a, 7a, 9a, 11a) и OBu (16, 36, 46, 66, 76, 96, 116).

4-(Бензоилокси)бензойную кислоту (3а) и 4-(бензоилокси)бензоилхлорид (4а) получали по ранее описанной методике [9], $T_{\text{пл}} = 216 - 217^\circ$ и $129 - 130^\circ$ соответственно.

4-((4-Бутоxси)бензоилокси)бензойная кислота (3б). К раствору 4.77 г (34.5 ммоля) 4-гидроксибензойной кислоты в 40 мл пиридина при перемешивании и охлаждении до 5° прибавляли 7.35 г (34.5 ммоля) 4-бутоxсибензоилхлорида. Спустя 15 ч реакционную массу выливали в охлажденную разбавленную соляную кислоту, фильтровали продукт и перекристаллизовывали его из уксусной кислоты. Выход – 80%. $T_{\text{пл}} = 142 - 145^\circ$. Химическая структура синтезированных соединений подтверждается результатами элементного анализа и ИК-спектроскопии. ИК (cm^{-1}): 2900 (C–H алиф.), 1735 (C=O сложный эфир), 1690 (C=O карбоксил).

4-((4-Бутоxси)бензоилокси)бензоилхлорид (4б). Кислоту 3б (5.3 г, 16.9 ммоля) кипятили в смеси 20 мл тионилхлорида и 40 мл четыреххлористого углерода, содержащей следы ДМФА. Спустя 6 ч растворитель удаляли в вакууме и остаток перекристаллизовывали из смеси 20 мл гептана и 20 мл 1,1,2,2,-тетрахлорэтана (ТХЭ). Выход: 50%, $T_{\text{пл}} = 120 - 122^\circ$. ИК (cm^{-1}): 2900 (C–H алиф.), 1780 (C=O хлорангидрид), 1735 (C=O сложный эфир).

((4-Бензоилокси)бензоилокси)терефталевая кислота (6а). К раствору 1.38 г (7.6 ммоля) гидрокситерефталевой кислоты в 10 мл пиридина и 20 мл N-метилпирролидона (МП) при 0° и при перемешивании прибавляли 2 г (7.67 ммоля) хлорангидрида 4а. Через 15 ч реакционную массу выливали в охлажденную разбавленную серную кислоту, осадок отфильтровывали, промывали холодной водой, сушили в вакууме и перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Выход 60%, $T_{\text{пл}} = 251^\circ$.

Вычислено, %: C 65.0; H 3.47. $C_{22}\text{H}_{14}\text{O}_8$. Найдено, %: C 65.3; H 3.40.

((4-Бутоxси)бензоилокси)бензоилокси)терефталевая кислота (6б) синтезирована аналогично дикислоте 6а из 1.88 г (5.65 ммоля), хлорангидрида 4б и 1.03 г (5.65 ммоля) гидрокситерефталевой кислоты. Выход 62%, $T_{\text{пл}} = 253^\circ$.

Вычислено, %: C 63.5; H 4.63. $C_{26}\text{H}_{22}\text{O}_9$. Найдено, %: C 65.0; H 4.63.

((4-Бензоилокси)бензоилокси)терефталоилхлорид (7а): 7.2 г (17.7 ммоля) дикислоты 6а, 100 мл четыреххлористого углерода, 10 мл тионилхлорида и несколько капель ДМФА кипятили с обратным холодильником 7 ч, растворитель удаляли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из четыреххлористого углерода. Выход 93%, $T_{\text{пл}} = 127 - 129^\circ$.

Вычислено, %: C 56.9; H 2.73. $C_{22}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Найдено, %: C 59.3; H 2.77.

((4-Бутоxси)бензоилокси)бензоилокси)терефталоилхлорид (7б) получен аналогично соединению 7а из 5.56 г (11.6 ммоля) дикислоты 6б. Выход 64%, $T_{\text{пл}} = 125 - 127^\circ$.

Вычислено, %: C 60.6; H 3.91. $C_{26}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{Cl}_2$. Найдено, %: C 59.8; H 3.90.

Поли(*n*-фенилен(4-(бензоилокси)бензоилокси)терефталат) (9а). К суспензии 1 ммоля (0.1101 г) гидрохинона в 5 мл свежеперегнанного ТХЭ прибавляли 0.28 мл триэтиламина и затем при 0° прибавляли при перемешивании 1 ммоль (0.4432 г) мономера 7а в течение 15 мин в токе аргона. Спустя 3 ч реакционную массу разбавляли ацетоном, полимер отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и сушили в вакууме при 100° 8 ч. Выход 95%, $\eta_{\text{пп}} = 2.41$ дL/g в смеси фенол: ТХЭ = 60 : 40 (по массе) при 25°; 0.5% концентрация.

Вычислено, %: C 70.0; H 3.36. $(C_{22}\text{H}_{16}\text{O}_8)_n$. Найдено, %: C 69.39; H 3.41.

Поли(*n*-фенилен((4-(4-бутоxси)бензоилокси)бензоилокси)терефталат) (9б) получали аналогично 9а. Выход 94%, $\eta_{\text{пп}} = 0.64$ дL/g (при тех же условиях, что и для 9а)

Вычислено, %: C 70.0; H 3.36. $(C_{32}\text{H}_{24}\text{O}_9)_n$. Найдено, %: C 69.14; H 4.33.

Поли(*n*-фенилен(4-(бензоилокси)бензоилокси)терефталамид) (11а). К раствору 1 ммоль (0.1081 г) *n*-фенилендиамина в 5 мл свежеперегнанного МП при перемешивании, при 0° в токе аргона прибавляли дихлорангидрид 7а (0.4432 г, 1 ммоль) в течение 15 мин. После 30 мин перемешивания при комнатной температуре вязкий раствор выливали в воду, выпавший полимер отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 100° . Выход 98%, $\eta_{\text{пп}} = 2.87$ дL/g в 0.5% растворе МП при 25°.

Вычислено, %: C 70.30; H 3.79; N 5.86. $(C_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6)_n$. Найдено, %: C 69.8; H 3.82; N 5.90.

Поли(*n*-фенилен((4-(4-бутоxси)бензоилокси)бензоилокси)терефталамид) (11б) получали ана-

логично 11а. Выход 96%, $\eta_{\text{пп}} = 1.91 \text{ дL/g}$ (при тех же условиях, что и для 11а).

Вычислено, %: С 69.81; Н 4.76; N 5.09. ($C_{32}H_{26}N_2O_7$). Найдено, %: С 69.3; Н 4.81; N 5.08.

На приборе "Perkin-Elmer" (модель 1460) было проведено ИК-спектроскопическое исследование синтезированных полимеров, спектры измеряли в таблетках КВг. На ИК-спектрах полиэфиров 9а и 9б присутствуют полосы поглощения при 1735 cm^{-1} (C=O сложноэфирный); кроме того, на спектрах полимера 9б присутствует поглощение в области $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, связанное с валентными колебаниями C—H бутоксизаместителя. На ИК-спектрах полиамидов 11а и 11б в области карбонильного поглощения присутствуют две полосы поглощения: при 1670 cm^{-1} "амидный карбонил" и при 1735 cm^{-1} "сложноЭфирный карбонил". Как и на спектрах полиэфира 9б, на ИК-спектрах полиамида 11б присутствует поглощение в области $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, связанное с валентными колебаниями C—H бутоксигруппы. Ни на одном из спектров не наблюдалось полос поглощения концевых карбоксильных групп (1690 cm^{-1}). Данные ИК-спектроскопии, а также элементного анализа соответствуют предложенным структурам полимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от поли(*n*-фенилентерефталамида), растворяющегося только в концентрированной H_2SO_4 , полиамиды 11а и 11б растворялись в МП; из таких растворов удалось получить прочные и гибкие пленки. Введение бутоксигруппы в заместитель повышало растворимость: так, полиамид 11а образовывал растворы лишь до 5%-ной концентрации, тогда как полиамид 11б легко образовывал 20%-ные растворы. Растворы полимеров 11а, не опалесцировали, т.е. не были лиотропны. Следует заметить, что увеличение растворимости ПА *пара*-строения при замещении отмечалось и ранее [1 - 5, 10, 11]. Поли(*n*-фенилентерефталат) нерастворим без разложения в известных растворителях и не плавится, тогда как замещенные полиэфиры 9а и 9б плавятся и растворимы в смесях фенола с ТХЭ или смесях трифтторуксусной кислоты с метиленхлоридом. Эти данные подтверждают предположения, высказанные в работах [6, 7], о том, что жесткоцепные полимеры, содержащие протяженные мезогенные заместители, должны обладать повышенной перерабатываемостью по сравнению с незамещенными аналогами.

Пленки полиамидов 11а и 11б получали поливом из 5%-ного раствора полимеров в МП на стеклянную подложку с последующей сушкой: сначала при комнатной температуре в течение 24 ч в вакууме, а затем при 50° в вакууме 5 ч. Пленки полиэфиров 9а и 9б получали из 2%-ного раствора полимера в смеси трифтторуксусная

кислота: метиленхлорид = 50 : 50 (по объему) поливом на стеклянную подложку. Полиэфирные пленки были непрозрачными: удовлетворительного качества пленки были получены лишь из полимера 9а с $\eta_{\text{пп}} = 2.41 \text{ дL/g}$. При использовании полимера с более низкой вязкостью пленки были хрупкими. (Следует отметить, что полиэфиры 9а и 9б деградировали в растворах. Так после выдерживания образца полиэфира 9а при 20° в течение 3 ч в смеси хлористый метилен: трифтторуксусная кислота = 50 : 50 (по объему), $\eta_{\text{пп}}$ падала от 1.9 до 0.91 дL/g, почти такая же деградация имела место и при выдерживании полимера в смеси фенол — ТХЭ. Более эластичными были пленки полиэфиров, высущенные на воздухе в течение нескольких суток.) Такие пленки использовали для получения ориентированных образцов. Кроме того, были получены пленки полиэфира 9а прес-сованиею порошка полимера при 300° и давлении 150 атм в течение 2 мин.

Образцы полиэфира 9а отжигали в виде порошка или пленок в запаянных стеклянных ампулах (вакуум — $10^{-2} \text{ mm rt.st.}$) в течение 1 ч при температуре 250 или 300° .

Пленки полиэфира 9а, полученные из раствора, удалось растянуть вручную при температуре $270 - 280^\circ$, степень вытяжки при этом составила 50 - 70%.

ТГА-измерения, проведенные в атмосфере азота при скорости нагревания 5 К мин на приборе МОМ Q = 1000, навеска — 20 мг, показали, что образцы, высущенные на воздухе, содержат до 30 мас.% растворителя. Для изучения термостойкости полученных полимеров были исследованы образцы, предварительно высущенные в вакууме при 50° . Оказалось, что полиэфир 9а начинал терять массу при 265° , а 5%-ная потеря массы достигается при 313° , введение бутоксигруппы (полимер 9б) снижало так температуру начала потери массы: 1% — при 249° , так и температуру 5%-ной потери массы, равную 289° . В случае полиамида 11а в области температур до 200° потеря массы полимером составила 6.2%, что можно приписать потере адсорбированной влаги и растворителя. Это предположение подтверждается тем, что после отжига полимера при 170° в течение 6 ч в вакууме — $10^{-2} \text{ mm rt.st.}$ потеря массы при 200° снижалась до 2%. Аналогичное поведение проявлял и полиамид 11б: после отжига при 170° в вакууме $\sim 10^{-2} \text{ mm rt. st.}$ потеря массы при 230° снижалась от 6.6 до 2.3%. Как и в случае полиэфиров, введение бутоксигруппы снижало термостойкость ПА. Так, полимер 11а (после отжига при тех же условиях) терял 5% массы при 301° , тогда как отожженный полиамид 11б терял те же 5% массы при 284° .

Механические испытания пленок полимеров проводили на разрывной машине "Instron" при скорости движения зажима 1 мм/мин. Длина рабочей части образцов составляла ~20 мм, тол-

щина – 10 - 30 мкм. По начальному участку кривой нагрузка – деформация ($\epsilon < 0.2\%$) определяли модуль упругости образцов E , измеряли также их разрывную прочность σ_p .

Вязкоупругие динамические свойства полимеров, такие как динамический модуль и тангенс механических потерь, измеряли низкочастотным акустическим резонансным методом, используя продольные колебания вертикально подвешенных тонких пленок полимера размером $30 \times 0.5 \times 0.05$ мм. Полученные значения статического и динамического модулей упругости были близки, поэтому в дальнейшем будет обсуждаться лишь одна величина E .

Макроскопическую плотность образцов ρ определяли методом градиентных труб (16%-ный раствор KI – 50%-ный раствор KI) и пикнометрическим титрованием.

Калориметрические исследования проводили в дифференциальном сканирующем калориметре "Perkin-Elmer" (модель 7). Анализ полученных ранее ДСК-термограмм для жесткоцепных ЖК-полиэфиров показал, что определение температур фазовых и релаксационных переходов для них затруднено вследствие небольшой величины тепловых эффектов. Оптимальная скорость сканирования была равна 40 К/мин.

Структуру полученных полимеров исследовали рентгенографическим методом. Большеугловые рентгенограммы получали на установке УРС-2 с плоскокассетной камерой, а малоугловые – на установке с врачающимся анодом "Elliott GX-13" ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр). Пленки, полученные поливным методом, могут быть текстурированы, поэтому съемку рентгенограмм проводили тремя способами: первичный пучок направлен перпендикулярно к плоскости пленки, совпадающей с плоскостью подложки (съемка "в лоб") и в двух перпендикулярных направлениях параллельно указанной плоскости ("в бок"). Малоугловые рентгенограммы были получены только при съемке "в бок". Для точного определения угловых положений рефлексов проводили также дифрактометрические измерения на приборе ДРОН-2 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, изогнутый асимметричный кварцевый монохроматор). Малоугловые дифрактограммы получали на установке КРМ-1 (щелевая коллимация), при этом использовали сканирование по точкам с временем накопления до 600 с.

Проведенные механические испытания показали, что полученные пленки характеризуются достаточно высокими значениями модуля упругости и прочности, сравнимыми с соответствующими показателями для жесткоцепных полиимидов [12]. Зависимости напряжение – деформация для исс ледованных полимеров были линейны вплоть до 1% деформации, после чего деформация становилась нелинейной функцией

напряжения. Исходные пленки полимеров 11а и 11б имели модуль упругости ~1.6 - 2 ГПа, прочность достигала 70 МПа, а разрывная деформация 3%. Кратковременный отжиг (в течение нескольких минут) этих образцов при 300° приводил к повышению величины E до 5.5 - 6.5 ГПа. Пленки полиэфира 9а ($\eta_{np} > 1.6$ дЛ/г), полученные поливом и высущенные на воздухе (т.е. содержащие растворитель), имели низкий модуль упругости $E \sim 0.6$ ГПа. После удаления растворителя значение E повышалось до 2.8 ГПа, при этом прочность составляла ~40 МПа. Отжиг пленок полиэфира 9а при 250° сопровождался ростом E до 4 ГПа, σ_p до 70 МПа. При температуре отжига 300° образцы темнели и становились более хрупкими, модуль упругости снижался до 2.2 ГПа, а прочность – до 40 МПа. Механические свойства пленки полиэфира 9а, полученной прессованием порошка полимеризата, составили $E = 4.8$ ГПа, $\sigma_p = 50$ МПа. Был измерен также модуль упругости ориентированной пленки полиэфира 9а, $E = 6$ ГПа. Перед разрывом ориентированная пленка заметно фибрillизовалась, поэтому полученное значение $\sigma_p = 70$ МПа является, по-видимому, заниженным.

Качественный анализ полученных рентгенограмм показал, что все исследованные образцы являются мезоморфными с признаками кристалличности. На рис. 1 приведены схемы фоторентгенограмм образцов 9а, 9б и полиамида 11а. Анализ рентгенограмм показал, что образцы полиэфиров обладают более совершенной упорядоченной структурой, чем образцы ПА – в них наблюдается большее число узких рефлексов.

Было обнаружено, что все пленки, полученные поливом, текстурированы, причем в образцах полиэфира текстура выражена более четко. На рентгенограммах при съемке "в лоб" наблюдали изотропные кольца, в то время как при съемке "в бок" рефлексы в форме дуг находились на нулевой слоевой линии и на меридиане ненулевых слоевых линий. Такое расположение рефлексов соответствует осевой текстуре, ось которой направлена перпендикулярно к плоскости пленки.

Рассмотрим сначала подробно структурные данные для образцов полиэфира 9а, обладающих более богатой дифракционной картиной. В таблице приведены межплоскостные расстояния, полученные из больше- и малоугловых рентгенограмм и дифрактометрическим методом. Как следует из таблицы, на нулевой слоевой линии наблюдается четыре рефлекса. Трое из них – плохо текстурированные узкие рефлексы с величинами $d \sim 12.6$; 3.10 и 2.08 Å соответствуют первому, четвертому и шестому порядкам отражения. Отметим, что указанные межплоскостные расстояния примерно такие же как период c и d_{004} и d_{006} в хорошо изученных волокнах поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) [13], химичес-

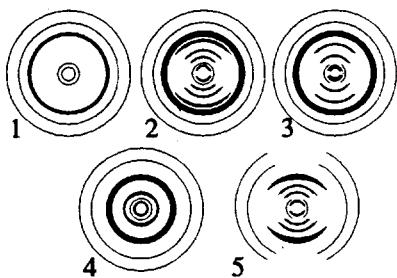


Рис. 1. Схематическое представление картины рассеяния на основании больших- и малоугловых рентгенограмм для поливных пленок: 1 – полиэфир 9а, съемка «в лоб»; 2 – полиэфир 9а, съемка «в бок»; 3 – полиэфир 9б, съемка «в бок»; 4 – полiamид 11а, съемка «в бок» (при съемке «в бок» плоскость пленки расположена горизонтально); 5 – схема рассеяния на ориентированном образце полиэфира 9а, ось растяжения расположена вертикально, съемка «в бок».

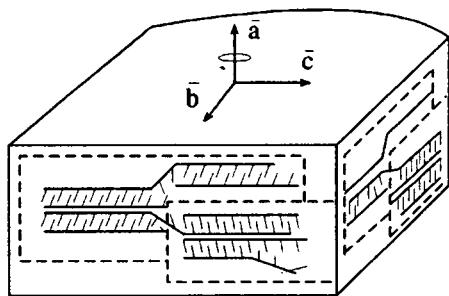


Рис. 2. Схема строения поливных пленок. Сплошные линии соответствуют участкам цепей, связывающим соседние слои, обозначенные штриховыми линиями.

кая структура основной цепи которого близка к структуре исследуемых образцов. Поэтому можно полагать, что наблюдаемые рефлексы соответствуют внутримолекулярной дифракции на периоде основной цепи *c* и имеют индексы *00l*.

При этом в отличие от ПФТА в исследуемых образцах наблюдается рефлекс *001*. Появление запрещенного для ПФТА рефлекса *001* может быть связано с искажением главной цепи и нарушением ее симметрии вследствие поворотов сегментов основной и боковой цепей вокруг некоторых связей, например вокруг связи С–О. тем не менее небольшая полуширина рефлексов *00l* и наличие высоких порядков отражения свидетельствует о высокой регулярности основной цепи полиэфира. Кроме того, на нулевой слоевой линии находится рефлекс с $d \sim 3.73 \text{ \AA}$, отличающийся от остальных рефлексов заметно большей полушириной.

Рефлексы *00l*, особенно *001*, текстурированы заметно слабее, чем остальные. Этот факт, вероятно, связан с внутримолекулярным характером

этих рефлексов. Можно предположить, что не вся длина макромолекулы участвует в процессе образования трехмерной упорядоченной фазы, часть ее из-за изгибов основной цепи, имеющих случайный характер, не выходит в упорядоченную область. Схема строения пленки с учетом такого предположения представлена на рис. 2. наличие случайных изломов цепи, связанных с возможностью внутреннего вращения, предполагалось также в работе [7]. Участки макромолекул, не входящих в упорядоченную фазу, ориентированы произвольным образом, и рассеяние на них имеет изотропный характер. Слабое текстурирование рефлекса *001* по сравнению с *004* и *006* является следствием того, что этот рефлекс в большей степени определяется рассеянием на неупорядоченных областях, содержащих изогнутые фрагменты макромолекулярных цепей.

Наблюдаемые меридиональные (при съемке «в бок») рефлексы с хорошей точностью являются первым, третьим, четвертым и пятым порядками рассеяния на межплоскостном расстоянии $\sim 22.8 \text{ \AA}$. Поскольку оси главных цепей расположены в плоскости пленки, можно считать, что указанные рефлексы соответствуют рассеянию на межцепных расстояниях, которые определяются длиной бокового ответвления, а точнее расстоянием между идентичными главными цепями. Примем это расстояние за параметр *a* элементарной ячейки, тогда указанным рефлексам следует приписать индексы *h00* и, следовательно, наблюдаемая в поливных пленках текстура является *a*-осевой текстурой.

Предложенное отнесение меридиональных рефлексов *h00* подтверждается увеличением соответствующего межплоскостного расстояния при введении в боковое ответвление бутоксигруппы – образцы полиэфира 9б (таблица 1). Остальные межплоскостные расстояния в этих образцах такие же, как и в полиэфире 9а. Отметим лишь, что *a*-осевая текстура в образцах 9б выражена значительно сильнее; кроме того, на рентгеноGRAMМАХ наблюдается более интенсивное аморфное гало.

Для проверки отнесения измеренных межплоскостных расстояний с возможной упаковкой цепей использовали пакет программ “Desktop Molecular Modelling” с помощью которого можно получать энергетически устойчивые конформации макромолекул. В данном случае ресурсы компьютера позволяли рассчитывать конформацию участка цепи из трех мономерных звеньев, что достаточно для выяснения основных особенностей строения изолированной макромолекулы (рис. 3). Из рисунка видно, что бензольные кольца основной и боковых цепей лежат приблизительно в одной плоскости. Поскольку межмолекулярное взаимодействие соседних цепей слабее внутренних ковалентных связей, конформация цепи в упорядоченных областях в основном определяется энергетически устойчивой конфор-

Таблица 1. Межплоскостные расстояния в образцах полиэфиров и ПА, возможные кристаллографические индексы hkl и расположение рефлексов при съемке "в бок"

Полимер	d^*_{hkl} , Å	hkl	Текстура	Примечания
Полиэфир 9а	22.80	100	Меридиан	
	7.35	300	>>	
	5.58	400	>>	
	4.50	500	>>	
	12.60	001	-	
	3.11	004	Экватор	
	2.08	006	>>	
	3.73	010	Экватор	Широкий
	3 - 9		Изотроп	Аморфное гало
Полиэфир 9б	32.3	100	Меридиан	
	15.6	200	>>	
	6.45	500	>>	
	5.21	600	>>	
	12.60	001	Экватор	
	3.15	004	>>	
	2.16	006	>>	
	3.72	010	Экватор	Широкий
	3 - 10		Изотроп	Аморфное гало
Полиамид 11а	21.30	100	-	
	7.30	300	Меридиан	
	12.60	001	-	
	3.21	004	-	
	2.10	006	Экватор	
	4.73	010	-	Широкий
	3 - 9		Изотроп	Аморфное гало
Полиамид 11б	23.20	100	-	
	11.40	200	-	
	12.60	001	-	
	3.20	004	-	
	2.15	006	-	
	4.73	010	-	Широкий
	3 - 12		Изотроп	Аморфное гало

* Межплоскостные расстояния $d_{hkl} > 10$ Å определяли из кривых малоуглового рассеяния с ошибкой ± 0.2 Å, остальные – из большеугловых фоторентгенограмм и дифрактограмм с ошибкой ± 0.05 Å.

мацией изолированной цепи. Поэтому кристаллическую решетку строили из фрагментов, показанных на рис. 3 на основании рентгеновских данных и принципа плотной упаковки. Возможный вариант такой упаковки приведен на этом же рисунке.

Согласно расчетам, выполненным в работе [7] оптимальное расстояние между боковыми цепями составляет $\sim 8 - 10$ Å, в синтезированных же нами полимерах оно равно 12.6 Å. Тем не менее в качестве модельного соединения для расчетов в

этой же работе был использован полимер с фенилен-терефталамидными группами в основной и боковых цепях, близкий по строению к синтезированным полимерам. Проведенный нами расчет конформации изолированной макромолекулы показал, что ее боковые ответвления из-за стерических затруднений не могут быть расположены в промежутке между боковыми ответвлениями соседних цепей. Для реализации принципа плотной упаковки боковых ответвлений соседних макромолекул они должны быть смещены не только вдоль главной оси, но и

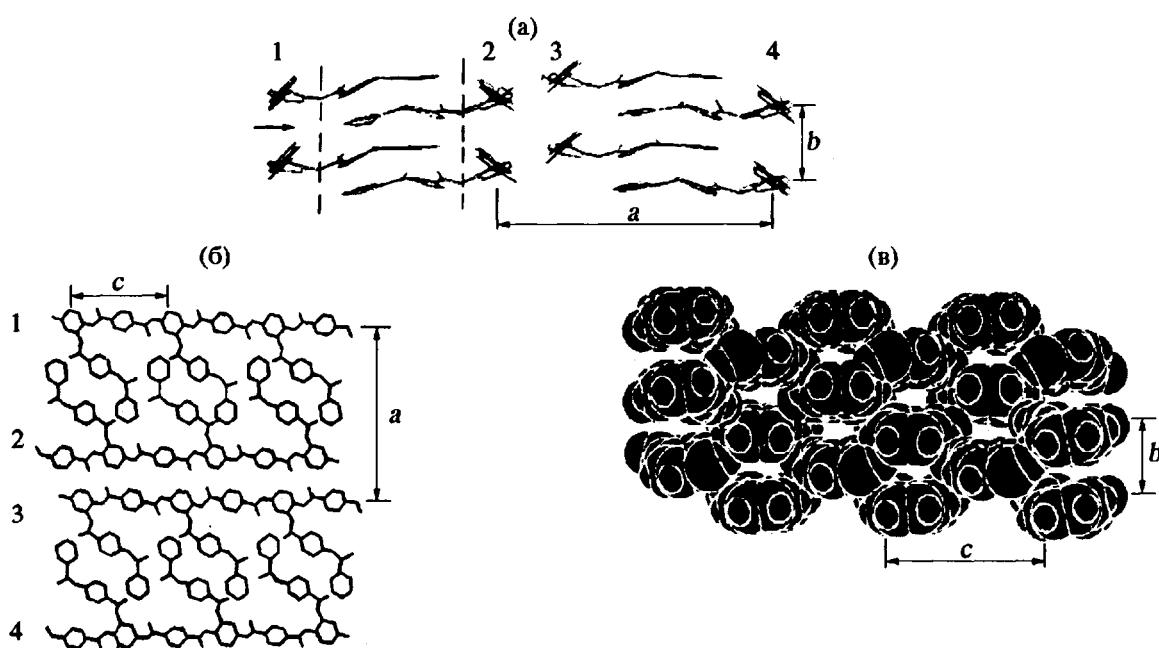


Рис. 3. Структура исследованных полимеров: а – схема укладки макромолекул в квазикристаллической решетке полимера 9а. Показан вид решетки вдоль оси основной макромолекулы; б – вид фрагмента кристаллической упаковки, плоскость (ac); в – укладка боковых ответвлений соседних макромолекул: вид по стрелке части кристаллической решетки, выделенной штриховыми линиями на рис. 3, а. На рис. 3, а и 3, б для упрощения показаны только химические связи между атомами С и О, на рис. 3, в для иллюстрации плотности заполнения пространства приведены ван-дер-ваальсовы радиусы всех атомов.

перпендикулярно к ней (рис. 3, в). Достаточно плотная упаковка боковых ответвлений приводит к возникновению сильного межмолекулярного взаимодействия между ними. Главные цепи вместе с боковыми ответвлением образуют слоевую структуру – плоскость (ac) (рис. 3), в которой наблюдается дальний порядок расположения атомов вдоль осей *a* и *c*, обусловленный регулярностью основной цепи (порядки рефлекса 001) и одинаковой длиной боковых ответвлений, т.е. одинаковым расстоянием между основными цепями (порядки рефлекса 100). Отсутствие квадрантных (“трехмерных”) рефлексов свидетельствует о наличии лишь ближнего порядка в расположении атомов как в слоях, так и между ними.

Наблюдаемый размытый рефлекс с $d \sim 3.73 \text{ \AA}$ соответствует расстоянию между идентичными слоями, и его величина определяется толщиной бензольного кольца. Присутствие этого рефлекса на экваторе рентгенограммы указывает на то, что плоскости бензольных колец в боковых ответвлении лежат в слоях и расположены перпендикулярно плоскости пленки. Энергия взаимодействия между слоями, вероятно, значительно ниже, соответственно упорядочение между ними должно быть хуже. Более сильная связь между соседними слоями может быть обеспечена за счет макромолекулярных цепей, переходящих из одного слоя в другой, о чем уже упоминалось выше.

Таким образом, полученные структурные данные для полиэфира 9а соответствуют решетке со следующими параметрами: $a = 22.8 \text{ \AA}$, $c = 12.6 \text{ \AA}$ и межслоевым расстоянием $d = 3.73 \text{ \AA}$. В образцах 9б изменяется лишь величина $a = 32.3 \text{ \AA}$, определяемая длиной бокового ответвления. Несоответствие параметра a , рассчитанного из разных порядков рефлекса $\bar{h}00$, можно объяснить влиянием форм-фактора на положение максимума рефлекса при малых размерах упорядоченных областей [14]. Полученные поливные пленки обладали *a*-осевой текстурой, ось которой была направлена перпендикулярно к плоскости пленки, рассчитанная из рентгенографических данных плотность кристаллической решетки полиэфира 9а составила $1.49 \text{ г}/\text{см}^3$, что удовлетворительно соответствует измеренной макроскопической плотности образцов $\bar{\rho} = 1.38 \text{ г}/\text{см}^3$. Макроскопическая плотность пленок полиэфира 9б была чуть ниже – $1.33 \text{ г}/\text{см}^3$.

Как уже отмечали, дифракционная картина образцов ПА более бедная – наблюдается меньшее число рефлексов, а отражения, соответствующие межслоевому и межцепному упорядочению, имеют заметно большую полуширину, чем в случае полиэфиров. Текстура в поливных пленках также выражена слабее. Проведенный расчет конформации изолированной цепи ПА показал, что она практически аналогична конформации цепи полиэфира, изображенной на рис. 3, б. Поэтому интерпретация полученных структур-

ных данных для ПА сохраняется такой же как и для полиэфира. В таблице приведены величины межплоскостных расстояний, рассчитанных для полиамидов 11а, 11б. Видно, что и в этом случае наблюдаются меридиональные рефлексы $h00$ и экваториальные – $00l$ и рефлекс, соответствующий расстоянию на межслоевом расстоянии. Значения d_{00l} близки величинам d_{00} полиэфира, что связано со схожестью основной макромолекулярной цепи.

Значение параметра a в полиамиде 11а составляет 21.3 Å, при увеличении же протяженности бокового ответвления на длину бутоксигруппы в полиамиде 11б он увеличивается до 23.2 Å. Меньший рост параметра a в ПА при введении бутоксигруппы по сравнению с полиэфиром, связан с тем, что в последнем из-за небольшого расстояния между слоями, равного 3.73 Å, бутоксигруппа принимает выпрямленную конформацию и располагается в слое. В ПА расстояние между слоями >4.73 Å, что обусловлено особенностями конформационного строения изолированной цепи, а именно заметно большими поворотами плоскостей бензольных колец как в основной, так и в боковой цепях относительно их осей. Поэтому плотность макромолекулярной упаковки в ПА ниже, чем в полиэфирах, и введение бетоксигруппы не приводит к существенному росту параметра a . Более рыхлая упаковка цепей в ПА подтверждается и меньшим значением макроскопической плотности образцов, которая составляет – 1.33 и 1.28 г/см³ для полиамидов 11а и 11б соответственно.

Сравнительное изучение пленок полиэфиров и ПА, имеющих различную макромолекулярную массу, показало, что повышение макромолекулярной массы полимеров способствует снижению упорядоченности образцов. Образцы полиэфира одной макромолекулярной массы, но приготовленные различными способами (твердофазным формированием и поливным способом), также отличаются по степени кристалличности, в первом случае она была заметно выше. Повышение кристалличности вызывал также отжиг образцов полиэфиров и ПА до 250°. Отжиг при 300° сопровождался исчезновением высоких порядков рефлекса $h00$. Кроме того, отжиг образца 9а при 300° приводил к исчезновению рефлекса с $d \sim 3.73$ Å, соответствующего межслоевому расстоянию, и возникновению нового размытого рефлекса с $d \sim 4.81$ Å.

Исследовали также строение одноосноориентированных пленок полиэфира 9а. Оказалось, что эти образцы обладают следующей текстурой. Ось с совпадала с направлением растяжения, а ось a была направлена перпендикулярно к большей плоскости пленки. На рентгенограмме, полученной при съемке “в бок” (рис. 1), наблюдаются теперь уже вследствие изменения оси текстуры меридиональные рефлексы $00l$ с $c \sim 12.6$ Å, и экваториальные рефлексы $h00$ ($a \sim 21.7$ Å) и

размытый рефлекс с $d \sim 4.55$ Å. При съемке “в лоб” видны рефлексы $00l$ и два размытых экваториальных рефлексов с $d \sim 3.73$ и 4.55 Å. Таким образом, при растяжении пленок полиэфира 9а, как и в гибкоцепных гребнеобразных полимерах [15], основные цепи ориентируются вдоль оси растяжения, а боковые ответвления – под некоторым углом к ним. При этом происходит заметное уменьшение расстояния между соседними цепями в слоях и выпрямление изогнутых ранее участков макромолекул (рис. 2), приводящее к появлению меридиональных рефлексов $00l$, текстурирование которых в поливных пленках практически не выражено.

Повышение температуры растяжения и соответствующий рост величины деформации сопровождается увеличением радиальной полуширины рефлекса 100, падением его интенсивности и исчезновением высоких порядков рефлекса, что можно объяснить нарушением упорядоченности в слоевых структурах, например за счет проскальзываивания связанных цепей относительно друг друга. Повышение температуры растяжения или отжига образцов выше 250° приводит к исчезновению рефлекса 100 и рефлекса с $d \sim 3.73$ Å, соответствующего межслоевому расстоянию. Такие изменения могут быть вызваны полным разрушением при высокой температуре регулярной слоевой структуры с плотно упакованными боковыми ответвлениями соседних цепей, которая формируется либо на стадии синтеза, либо в растворе полимера. Нарушение упорядочения в слоях, по нашему мнению, вызывают химические превращения цепей – процессы деструкции и сшивания.

Таким образом, проведенные структурные исследования показали, что новые синтезированные полимеры представляют собой частично упорядоченные материалы с характерной слоевой упаковкой. В слоях вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия между боковыми ответвлениями соседних цепей наблюдается высокая упорядоченность в расположении осей основных цепей, расстояние между которыми определяется длиной боковых ответвлений. Тем не менее важно отметить, что в синтезированных полимерах отсутствует предсказанное в работе [6] взаимопроникновение боковых ответвлений соседних цепей, которое и должно обеспечить высокие механические свойства материала.

Обнаруженные закономерности поведения исследуемых образцов при термообработке подтверждаются проведенными теплофизическими измерениями. На рис. 4, кривые 1 и 2 приведены термограммы нагревания пленок полиэфира с невысокой ММ ($\eta_{sp} = 0.5$ дL/g). Как видно, в интервале 250 - 310° имеется четко выраженный эндотермический пик. При увеличении ММ образца 9а этот пик расширяется и смещается в

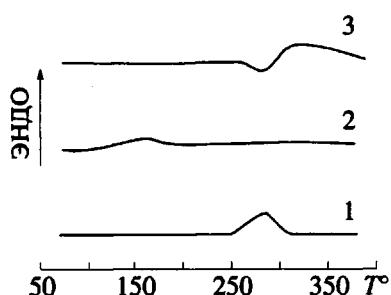


Рис. 4. Термограммы нагревания образцов полиэфира 9а: 1 – первое нагревание полимера с $\eta_{np} = 0.5 \text{ дL/g}$, 2 – повторное нагревание этого образца, 3 – нагревание образца с $\eta_{np} = 2.2 \text{ дL/g}$.

сторону более высоких температур от 290 до 360° (рис. 4, кривая 3). На основании полученных структурных результатов можно считать, что наблюдаемый эндотермический пик обусловлен разрушением упорядоченности в слоях. Нарушенный порядок в слоевых структурах при охлаждении не восстанавливается, поэтому на термограммах повторного нагревания образцов полиэфиров эндотермический эффект либо не наблюдается, либо едва заметен (рис. 4, б). ДСК-термограммы как первого, так и повторного нагревания пленок ПА вообще не содержат каких-либо заметных переходов.

Изучение тонких пленок полиэфира 9а и полиамида 11а методом динамических механических потерь позволило обнаружить также интенсивный переход, который, возможно, связан со стеклованием полимера. На температурных зависимостях динамического модуля и механических потерь образца 9а этот переход наблюдается в интервале 120 - 200° (рис. 5). Дальнейшее повышение температуры до 340° приводило к тому, что образец начинал течь под тяжестью груза, причем величина деформации составляла 100%. В ПА этот переход начинается в области 140° и является более протяженным (рис. 6). При увеличении температуры предварительного прогревания образцов максимум зависимости тангенса угла механических потерь смещается в сторону более высоких температур, интенсивность его снижается, а после охлаждения образцов до комнатной температуры модуль E заметно повышается. Обнаруженные закономерности можно объяснить возрастанием упорядоченности образцов при прогревании их ниже 300°.

Данные поляризационной оптической микроскопии позволили предположить образование анизотропной фазы в полимерах 9а и 9б в интервале температур, на 40 - 50° превышающих максимум эндотермического пика (280 и 250° соответственно), поскольку в этих образцах при указанных температурах сохраняется двулучепреломление.

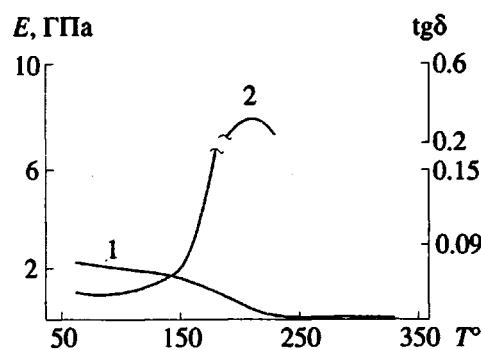


Рис. 5. Температурная зависимость динамического модуля упругости E (1) и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (2) в пленке полиэфира 9а с $\eta_{np} = 2.2 \text{ дL/g}$.

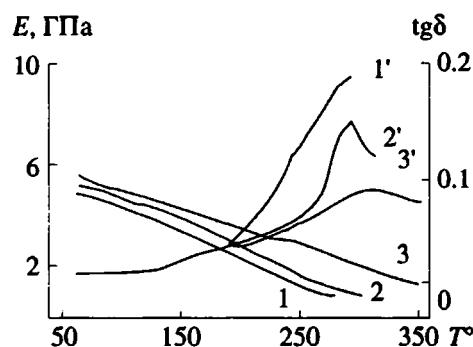


Рис. 6. Температурная зависимость динамического модуля упругости E (1 - 3) и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (1' - 3') в образце 11а: 1, 1' – исходная пленка; 2, 2' – пленка, предварительно прогретая до 280°, 3, 3' – до 300°.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезирован новый тип полимеров, содержащих мезогенные группы как в основной цепи, так и в боковых ответвлениях. Эти полимеры согласно теоретическому предположению [6, 7] должны обладать высокими механическими характеристиками, такими как модуль упругости, прочность, модуль всестороннего сжатия. Введение мезогенных боковых групп позволило значительно улучшить перерабатываемость полимеров в полном соответствии с теоретическим предсказанием. Изучение структуры синтезированных полимеров показало, что несмотря на отсутствие взаимного проникновения боковых ответвлений соседних цепей друг в друга, они упакованы достаточно плотно, приводя к образованию характерных слоевых структур. Однако механические свойства полученных образцов не были высокими. Это, по-видимому, можно объяснить большим количеством макродефектов в полученных пленках, либо недостаточно высокой степенью полимеризации. Последнее согласно предложенной в

настоящей работе структурной модели, ухудшает связь между отдельными слоями, образующими кристаллическую упорядоченность. И, наконец, важным фактом является то, что в синтезированных полимерах не выполняется условие взаимного проникновения боковых групп соседних цепей, необходимое для достижения высоких механических свойств.

Авторы приносят благодарность А. М. Праздничному за проведение механических испытаний образцов и В.И. Селиховой за измерение макроскопической плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berg S., Krone V., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. N. 6. P. 381.
2. Kricheldorf H., Engelhardt J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1990. V. 28. N. 6. P. 2335.
3. Heitz W. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. N. 3. P. 235.
4. Kricheldorf H., Weegen-Schulz B., Engelhardt J. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. N. 3. S. 631.
5. Kricheldorf H., Engelhardt J., Weegen-Schulz B. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. N. 3. S. 645.
6. Dowell F. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. N. 2. P. 1313.
7. Dowell F. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. N. 2. P. 1326.
8. Brian R., Benicewicz C. // Polym. Bull. 1990. V. 23. N. 5. P. 477.
9. Stacy G., Miculec C., Bresson C., Starr L. // J. Organ. Chem. 1959. V. 9. N. 7. P. 1099.
10. Ballauff M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1987. V. 8. N. 2. P. 93.
11. Jadhao J., Preston J., Krigbaum W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1989. V. 27. N. 4. P. 1175.
12. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиамиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 328.
13. Northolt N.J. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. N. 9. P. 799.
14. Wallner L.G. // Monatsh. Chem. 1984. B. 79. N. 1. S. 279.
15. Зубов Ю.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. П.Я. Карпова, 1977. 252 с.

New Comb-Shaped Polyesters and Polyamides: Synthesis, Structure, and Properties

S. M. Fomin, A. A. Turetskii, S. N. Chvalun, Yu. A. Zubov,
I. V. Bolegova, S. A. Makarova, E. N. Teleshov, and N. F. Bakeev

Karpov Institute of Physical Chemistry, Ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – The synthesis of a new type of polymers is reported, namely, polyesters and polyamides containing mesogenic groups in both the main chain and the side chains. The mechanical and thermophysical properties of these polymers were studied. The structure of films prepared from these polymers was investigated by X-ray scattering. Compact arrangement of the side chains belonging to the neighboring backbones was found to give rise to a layer structure. The axes of the backbones and of the side chains were shown to lie within the planes of these layers, the distance between the neighboring backbones being controlled by the length of the side chains. However, sterical hindrance prevented the side chains of different macromolecules from interdigititation.