

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1994, том 36, № 6, с. 999 - 1003

УДК 541.64.539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕРМОТРОПНЫХ СОПОЛИЭФИРОВ С БОКОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

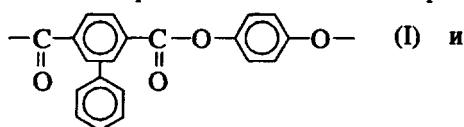
© 1994 г. Г. Н. Матвеева, А. И. Григорьев, А. Р. Степанова,
М. М. Дудкина, А. Ю. Билибин, А. В. Сидорович

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 25.06.93 г.

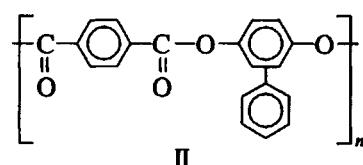
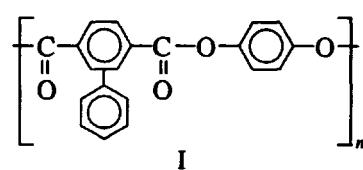
Проведены рентгеноструктурные исследования двух полностью ароматических сополиэфиров с асимметричными повторяющимися звеньями:



$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ (II). Установлено, что различное положение бокового фенилена заместителя в макромолекуле оказывает влияние на структуру полимеров. Определена гексагональная упаковка параллельных макромолекуларных цепей для полимера I с параметром $a = 15 \text{ \AA}$ и тетрагональная с $a = b = 12.8 \text{ \AA}$ для полимера II.

Как известно, линейные полностью ароматические термотропные ЖК-полимеры имеют довольно высокие температуры плавления [1], что существенно затрудняет их переработку. Один из методов понижения температуры плавления – введение боковых заместителей в повторяющееся мономерное звено. В тех случаях, когда мономерное звено является асимметричным, различное положение одной и той же боковой группы может по-разному влиять на структуру и свойства полимеров.

В связи с этим в настоящей работе были изучены структуры полимеров с боковыми заместителями, присоединенными к различным фениленовым циклам основной цепи:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиэфиры получали высокотемпературной безакцепторной поликонденсацией хлорангидридов дикарбоновых кислот с диолами. Необходи-

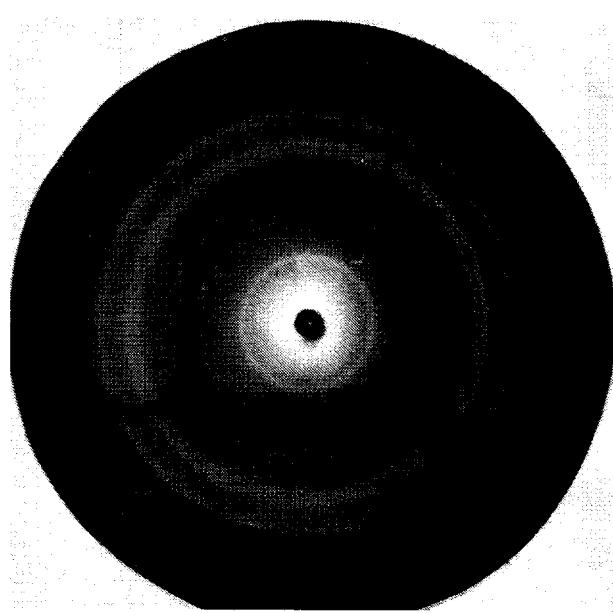


Рис. 1. Рентгенограмма неориентированного полимера II.

мая для синтеза полиэфира I 2,5-бифенилдикарбоновая кислота получена по методу [2]. Поликонденсацию проводили при 250°C в растворе дифенилоксида в течение 3 ч. Полученные полимеры осаждали толуолом и отмывали от растворителя ацетоном в аппарате Сокслета. Значения характеристической вязкости для полиэфиров I и II составили 2.8 и 3.0 дL/g соответственно (при 25°C в смеси трифтторуксусной кислоты с хлороформом в соотношении 3 : 2).

Исследование полимеров проводили рентгено-графическим методом, используя CuK_α -излуче-

ние ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), фильтрованное Ni-фильтром. Температуры плавления полимеров, определенные методом ДСК, равны 275 и 340°C для I и II соответственно. При плавлении полимеры образуют ЖК-расплав нематического типа. Температура изотропизации полимера I составляет 380°C, а полимера II – превышает температуру термодеструкции.

Исследование проводили как на неориентированных образцах, так и на образцах, ориентированных вытяжкой из ЖК-расплава. Все образцы были отожжены при 265°C в течение 6 ч. Плотность волокон обоих полимеров измеряли методом флотации в смеси толуола и четыреххлористого углерода. Она оказалась равной 1.31 г/см³ и 1.29 г/см³ для полимеров I и II соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограммах неориентированных отожженных образцов (рис. 1) наблюдаются рефлексы с межплоскостными расстояниями, приведенными в табл. 1. По этим рентгенограммам были рассчитаны сферически симметричные функции межатомных расстояний $Q(r)$

$$Q(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(S) S^2 \frac{\sin Sr}{Sr} dS,$$

где $S = 2\pi \sin v / \lambda$, v – половина угла рассеяния.

На рис. 2 приведены графики функций $Q(r)$ полимеров I и II вдоль и перпендикулярно оси молекул. Период корреляции вдоль оси молекул составляет 200 Å в обоих полимерах, а в направлении, перпендикулярном оси молекул – 40 и 120 Å соответственно. Такие различия в размерах области корреляции в направлении, перпендикулярном оси

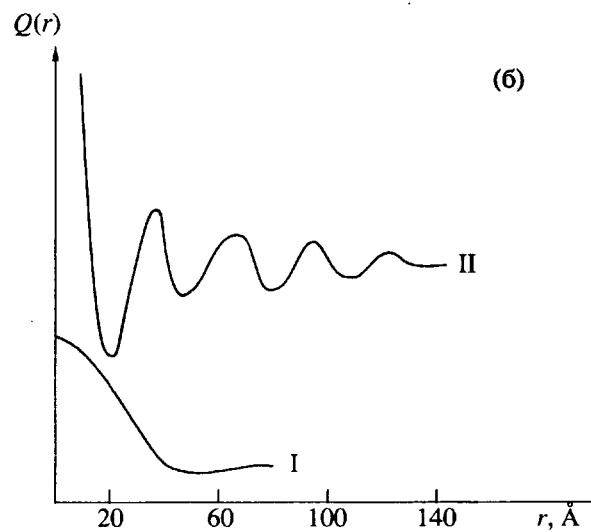
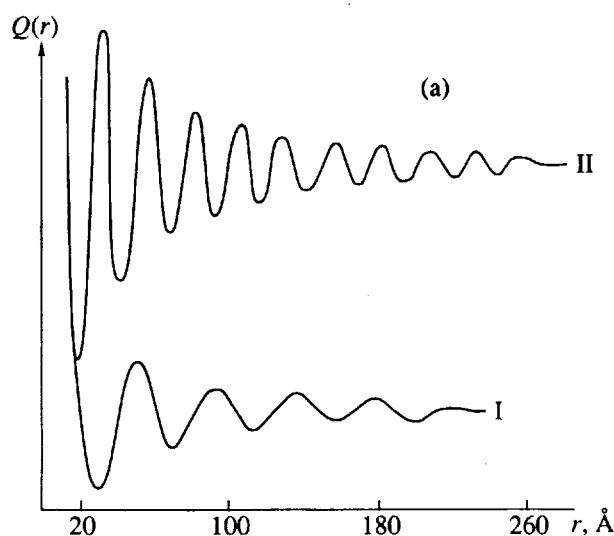


Рис. 2. Сферически симметричные функции межатомных расстояний $Q(r)$ полимеров I и II. а – вдоль оси молекул, б – перпендикулярно оси молекул.

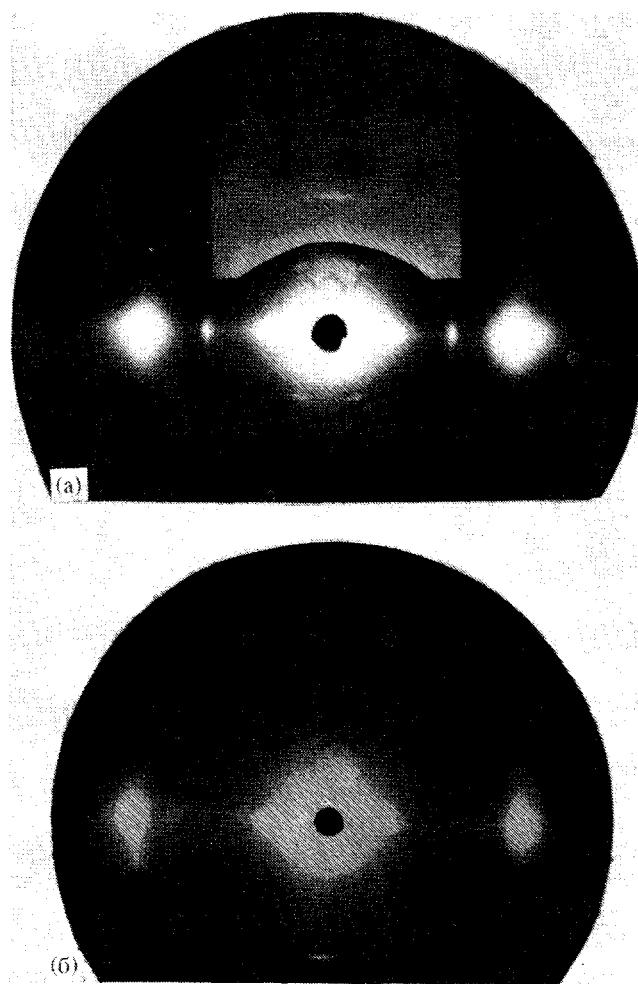


Рис. 3. Рентгенограммы ориентированных образцов полимеров I (а) и II (б).

макромолекул, обусловлены разной степенью совершенства боковой укладки молекул, на которую оказывает влияние положение бокового заместителя в молекулярной цепи.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния неориентированных образцов полимеров I и II

Полимер	Значения d , Å
I	13.3 : 11.3 : 7.1 : 6.6 : 4.5 : 4.1 : 3.7 : 3.4 : 3.1
II	12.3 : 7.7 : 6.2 : 6.0 : 4.9 : 4.6 : 4.1 : 3.8 : 3.3 : 3.1

Таблица 2. Межплоскостные расстояния и индексация соответствующих рефлексов на рентгенограммах ориентированных образцов полимеров I и II

Полимер	d , Å; $h\bar{k}\bar{l}$ (I); hkl (II)						
I	1010	1120	3030	0001	0002	0003	0004
	13.0	6.6	4.4	11.6	6.1	4.0	3.0
II	100	200	120	220	001	002	003
	12.8	6.3	5.3	4.4	12.4	6.1	4.0

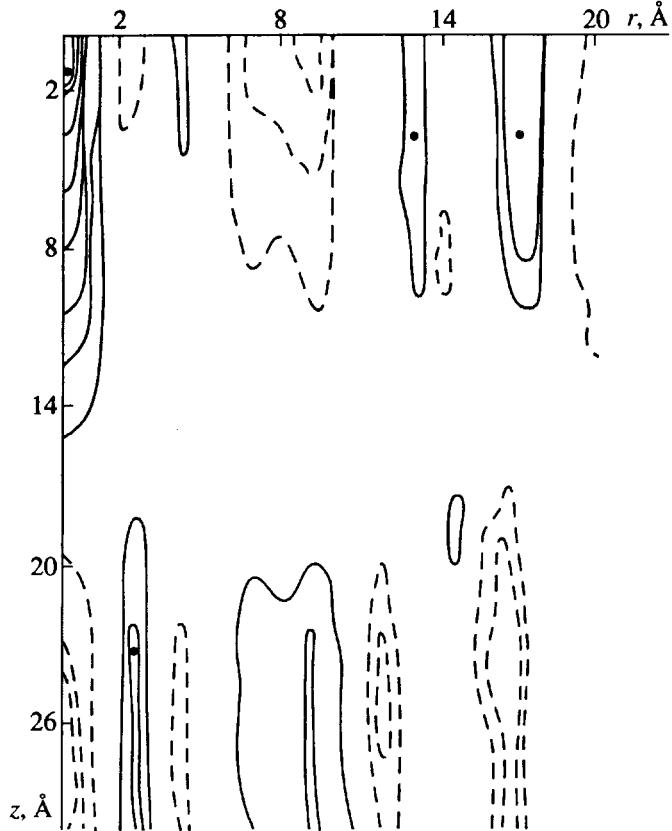


Рис. 4. Цилиндрически симметричная функция межатомных расстояний полимера I: z – направление оси ориентации, сплошными изолиниями ограничены области максимумов, штриховыми – области минимумов.

На рис. 3 представлена рентгенограмма ориентированного образца полимера I. На рентгенограмме наблюдаются экваториальные рефлексы с $d = 13.0 : 6.6 : 4.4 \text{ \AA}$, рефлексы на меридиане с $d = 6.1 : 4.0 : 3.0 \text{ \AA}$, а также рефлексы на слоевой линии с $d = 11.6 \text{ \AA}$.

На основании этой рентгенограммы была рассчитана цилиндрически симметричная функция межатомных расстояний $Q(r, z)$, представленная на рис. 4

$$Q(r, z) = \iint I(R, Z) J_0(2\pi r R) \cos(2\pi z Z) R dR dZ,$$

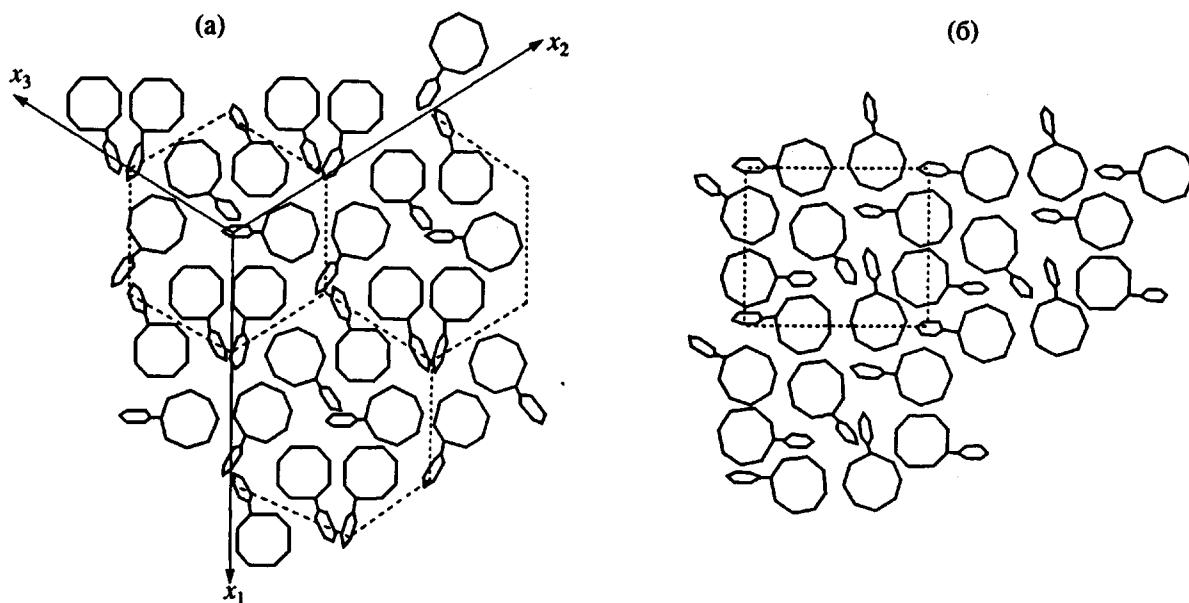


Рис. 5. Модели боковой укладки молекул полимера I (а) и II (б) друг относительно друга.

$I(R, Z)$ – интенсивность излучения, J_0 – функция Бесселя нулевого порядка. Методика расчета описана в работе [3].

Положение экваториальных рефлексов и максимумов электронной плотности позволяет предположить, что в сечении, перпендикулярном оси ориентации, молекулы образуют гексагональную упаковку с параметром $a = 15.0 \text{ \AA}$. Размеры повторяющегося участка цепи, определенные из положения меридиональных рефлексов, равны 11.6 \AA . Расчетное значение длины полностью вытянутой повторяющейся единицы составляет 12.7 \AA .

Индексация наблюдаемых на рентгенограмме рефлексов для такой упаковки представлена в табл. 2. Были рассмотрены различные варианты расположения молекул и установлено, что наиболее вероятной является укладка молекул, представленная на рис. 5а. На рисунке мономеры изображены в виде октаэдров, так как эффективный объем фениленовых групп основной цепи, являющийся результатом их колебания вокруг оси молекулы, наиболее корректно может быть представлен призмой, а не цилиндром. Расчетная плотность предложенной упаковки составляет 1.32 g/cm^3 , что хорошо согласуется с экспериментально измеренной величиной. Аналогичные результаты были приведены в работе [4], посвященной исследованию полисульфонгидрохинкетерефталата). Показано, что он образует гексагональную упаковку параллельных цепей с произвольным сдвигом молекул друг относительно друга. Положение боковых заместителей

ограничено единственным условием, чтобы они не мешали друг другу.

На рентгенограмме волокна полимера II (рис. 3б) наблюдаются экваториальные рефлексы с $d = 12.8 : 6.3 : 5.3 : 4.4 \text{ \AA}$, рефлексы на меридиане с $d = 6.1 : 4.0 \text{ \AA}$ и рефлексы на слоевой линии с $d = 12.4 \text{ \AA}$. Такое положение экваториальных рефлексов соответствует тетрагональной упаковке с параметрами $a = b = 12.8 \text{ \AA}$. Размеры повторяющегося участка цепи составляют 12.4 \AA . На рис. 5б представлено расположение молекул полимера II, соответствующее плотности 1.29 g/cm^3 . Индексация рефлексов на рентгенограмме для предложенной упаковки приведена в табл. 2.

Таким образом, присоединение бокового заместителя к фениленовым звеньям основной цепи, расположенным между атомами кислорода или карбонильными группами и имеющим различную свободу вращения, влияет на структуру полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

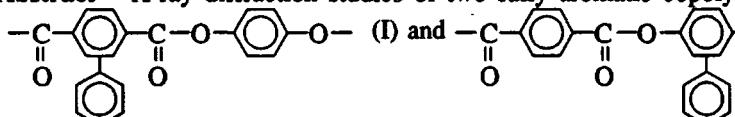
1. Blackwell J., Biswas A. // Developments in Oriented Polymers-2 / Ed. by Ward J.M., London; N.Y., 1987. P. 153.
2. Weisburger E.K., Weisburger J.H. // J. Org. Chem. 1958. V. 23. № 8. P. 1193.
3. Матвеева Г.Н., Григорьев А.И. // Пакеты прикладных программ. Математическое моделирование. Алгоритмы и алгоритмические языки. М.: Наука, 1989. С. 123.
4. Chin H.H., Azaroff L.V., Lenz R.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 10. P. 1993.

The Structure of Aromatic Thermotropic Copolyesters with Side Substituents

G. N. Matveeva, A. I. Grigor'ev, A. R. Stepanova, M. M. Dudkina,
A. Yu. Bilibin, and A. V. Sidorovich

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – X-ray diffraction studies of two fully aromatic copolymers with asymmetric repeating units:



phenylene side substituent in the macromolecule were found to affect the polymer structure. For polymer I, hexagonal packing of parallel macromolecular chains characterized by parameter $a = 15 \text{ \AA}$ was identified, whereas for polymer II, tetragonal packing with $a = b = 12.8 \text{ \AA}$ was demonstrated.