

УДК 541.64:543.422.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-ДИХРОИЗМА ОРИЕНТИРОВАННОГО ВОДОРОДНО СВЯЗАННОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА, ПРИВИТОГО НА ФТОРУГЛЕРОДНУЮ ПОДЛОЖКУ<sup>1</sup>

© 2003 г. В. Н. Василец\*, Г. А. Шандрюк\*\*, Г. Н. Савенков\*, Г. Н. Бондаренко\*\*,  
А. М. Шаталова\*\*, Р. В. Тальрозе\*\*

\*Филиал Института энергетических проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московская обл.  
пр. Ак. Семенова, 1, корп. 10

\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 26.12.2002 г.  
Принята в печать 19.05.2003 г.

Гребнеобразный ЖК-полимер, содержащий водородно связанные мезогенные группы, получен прививкой 4-(ω-акрилоилоксигексилокси)бензойной кислоты на предварительно обработанную излучением вакуумного УФ фторуглеродную подложку. Методом ИК-дихроизма исследована ориентация различных функциональных групп ЖК-композита при одноосной механической деформации. Показано, что фенильные и карбоксильные группы мезогенного фрагмента, а также макромолекулы фторуглеродной подложки ориентируются вдоль оси деформации. Увеличение температуры вызывает существенные изменения структуры и степени ориентации привитого полимера. Переход через точку изотропизации (167°C) приводит к уменьшению количества водородно связанных мезогенных групп на 32% и падению до нуля степени ориентации привитого ЖК-полимера. Вследствие химического связывания ЖК-полимера с термически стабильной фторуглеродной подложкой все структурные и ориентационные изменения обратимо восстанавливаются при охлаждении образца. Проведено сопоставление температурного и ориентационного поведения привитого ЖК-полимера с аналогичными характеристиками соответствующего гомополимера.

### ВВЕДЕНИЕ

Создание макроскопически ориентированных материалов на основе ЖК-полимеров является весьма актуальной задачей. Один из возможных подходов к созданию таких материалов основан на использовании метода прививочной полимеризации ЖК-полимеров на фторуглеродные полимерные подложки, инициированной действием плазмы или вакуумного УФ-излучения [1–4]. Полученный таким способом ЖК-полимер оказывается химически связанным с поверхностью фторуглеродной полимерной подложки, обеспечивающей механическую стабильность ориентированного образца в шир-

роком температурном интервале и прочность материала в целом. Ранее нами была показана возможность создания ориентированных ЖК-композитов на основе нематического ЖК-полимера 4-циано-4'-(бифенилоксибутилакрилата (ЦБ-4А), привитого на подложку из ПТФЭ [5]. Ориентация привитого ЖК-слоя в таком композиционном материале, созданная путем механической деформации, обратимо изменяется при варьировании температуры вблизи точки изотропизации данного ЖК-полимера. При этом не происходит какого бы то ни было изменения агрегатного состояния образца или разрушения привитого слоя. В настоящей работе нами исследован композиционный ЖК-полимер, полученный прививкой из раствора 4-(ω-акрилоилоксигексилокси)бензойной кислоты на подложку из сополимера тетрафторэтилена (85%) (ТФЭ) с гексафтормалином (15%) (ГФП), предварительно обработанную вакуум-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33001).

E-mail: shandgo@mail.ru (Шандрюк Георгий Александрович).

ным УФ-излучением. Как было показано нами ранее [6], при радикальной полимеризации указанного мономера образуется полимер, имеющий в интервале 92–167°C смектическую фазу, связанную с формированием циклических димеров в результате водородного связывания карбоксильных групп бензойной кислоты.

В настоящей работе методом ИК-дихроизма проведено исследование степени ориентации при механической деформации привитой поли-[4-( $\omega$ -акрилоилоксигексилокси)бензойной кислоты] (**ПБК-6ПА**) в зависимости от температуры образца в диапазоне от 20 до 200°C. Для сравнения этим же методом исследовано температурное и ориентационное поведение гомополимера поли-[4-( $\omega$ -акрилоилоксигексилокси)бензойной кислоты] (**БК-6ПА**).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез акрилового мономера – 4-( $\omega$ -акрилоилоксигексилокси)бензойной кислоты – (**БК-6А**) проводили согласно методике, описанной ранее [7]. Выход мономера БК-6А составил 60%,  $T_{\text{пл}} = 68^\circ\text{C}$ , температура просветления  $T_{\text{пр}} = 98^\circ\text{C}$ . Синтез гомополимера БК-6ПА осуществляли радикальной полимеризацией в бензоле при 63°C в течение 75 ч. В качестве инициатора использовали ДАК (0.1 мол. % от общей массы мономера). Выход полимера 80%;  $T_c = 92^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пр}} = 167^\circ\text{C}$ .

Процесс прививочной полимеризации проводили выдерживанием предварительно обработанной УФ в вакууме подложки ТФЭ–ГФП диаметром 15 мм и толщиной 120 мкм в течение 3 ч в растворе акрилового мономера БК-6А в бензоле при концентрации 0.5–3 мас. % и температуре 70–100°C. В процессе полимеризации раствор продували током азота с целью предотвращения ингибирующего действия растворенного кислорода. Предварительное облучение пленки ТФЭ–ГФП осуществляли в вакуумной камере в течение 1 ч светом ксеноновой лампы с длиной волны 147 нм при давлении остаточного воздуха 2.5 мм рт.ст. и расстоянии 30 мм от окошка лампы. Выбор материала подложки был обусловлен как высокой термостойкостью сopolимера ТФЭ–ГФП ( $T_{\text{пл}} = 230$ –250°C), так и полученными нами ранее данными об образовании радикалов и пероксидных соединений в поверхностном слое пленки ТФЭ–ГФП при обработке ее вакуумным УФ-излучени-

ем в присутствии кислорода воздуха [1]. Эти соединения являются активными центрами, инициирующими процесс прививочной полимеризации из раствора. После проведения прививки остаточный мономер отмывали с поверхности образца бензолом, а гомополимер, не связанный с подложкой, удаляли выдерживанием в ТГФ. Методом взвешивания, а также по ИК-спектрам поглощения определяли и контролировали количество привитого ЖК-полимера на всех стадиях процесса. Толщина привитого слоя в зависимости от условий полимеризации составляла 1–3 мкм.

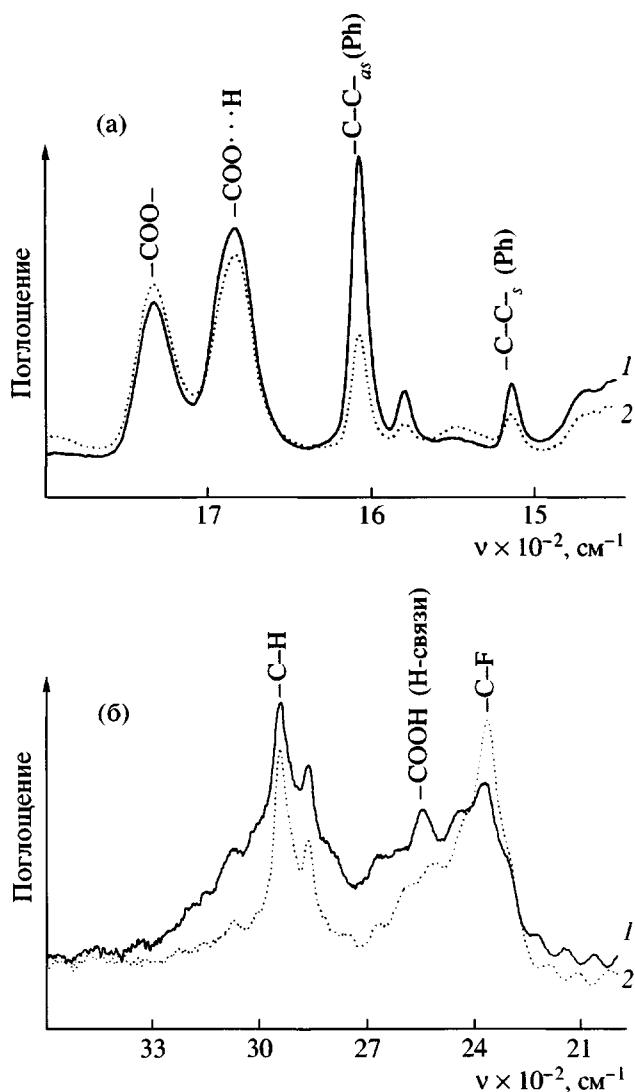
Привитые образцы ориентировали путем одностороннего растяжения на установке “Instron-1122”. Образцы в виде пленок размером 5 × 10 мм помещали в термокамеру и фиксировали в зажимах. Деформацию пленок осуществляли при 180°C, отвечающей изотропному состоянию привитого полимера, в диапазоне нагрузок 1–50 Н со скоростью растяжения 2 мм/мин.

Температурную зависимость ИК-спектров поглощения, а также величину ИК-дихроизма для полос поглощения, отвечающих различным функциональным группам привитого полимера и подложки, измеряли, используя ИК-фурье спектрометр “Перкин-Эльмер” (модель 1720Х). Специально изготовленная оптическая приставка позволяла снимать в поляризованном свете спектры пропускания для ориентированных многослойных полимерных образцов в интервале 20–250°C. Электронный блок управления, созданный на основе модифицированного измерителя-регулятора температуры ВРТ-1, обеспечивал измерение и автоматическое поддержание температуры образца с точностью до 0.1°. Величину ИК-дихроизма рассчитывали как  $D = I_{\parallel}/I_{\perp}$  для полос поглощения, отвечающих подложке ТФЭ–ГФП, 2370 ( $\nu_{\text{CF}}$  CF<sub>2</sub>) и 983 см<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{CCF}}$  CCF<sub>3</sub>), а также полос поглощения 1608, 1580 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}$  Ph), 1514 см<sup>-1</sup> ( $\nu_s$  Ph), 1430 см<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{CH}}$  CH<sub>2</sub>), соответствующих привитому ЖК-полимеру. Степень ориентации рассчитывали из значения дихроизма по формуле  $S = (D - 1)/(D + 2)$ , если дипольный момент, отвечающий полосе поглощения, был параллелен оси ориентируемого фрагмента, и из соотношения  $S = -2(D - 1)/(D + 2)$ , если дипольный момент был перпендикулярен оси молекулы [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Ориентация ЖК-композита при механической деформации

Степень ориентации подложки ТФЭ-ГФП и пленки привитого ЖК-полимера ПБК-6ПА толщиной 1–3 мкм возрастала с увеличением относительного удлинения  $\Delta L/L_0$  композита как целого, достигая предельного значения, характеризующегося величиной функции ориентации около 0.4 при величинах  $\Delta L/L_0 \geq 1.0$ , что находится в хорошем соответствии с деформационными зависимо-



**Рис. 1.** ИК-спектры ориентированной пленки композиционного ЖК-полимера (сополимер ТФЭ-ГФП/ПБК-6ПА), снятые в поляризованном свете в области средних (а) и коротких (б) длин волн при двух поляризациях, параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси деформации. Относительное удлинение  $\Delta L/L_0 = 1.0$ .

стями, полученными ранее для смектического гомополимера идентичного строения [6]. На рис. 1а представлены ИК-спектры ориентированной пленки сополимер-БК-6ПА, снятые в двух поляризациях. Максимальное значение ИК-дихроизма для полос поглощения 1608, 1580 ( $v_{as}$  Ph), 1514 ( $v_s$  Ph), 1430  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{CH}$   $\text{CH}_2$ ), отвечающих привитому ЖК-полимеру, а также полос 2370 ( $v_{CF}$   $\text{CF}_2$ ) и 983  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{CC}$   $\text{CCF}_3$ ), соответствующих фторуглеродной подложке, наблюдалось при положениях поляризатора параллельно и перпендикулярно оси вытяжки. Этот результат свидетельствует об ориентации мезогенных фрагментов ЖК-полимера и макромолекул подложки преимущественно вдоль направления деформации.

Следует отметить, что полоса 1731  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая карбонильной группе  $\text{C=O}$  в сложноэфирном фрагменте боковой цепи ЖК-полимера, не проявляла заметного дихроизма, тогда как полоса поглощения 1681  $\text{cm}^{-1}$ , приписываемая кислотной карбоксильной водородно связанный группе мезогенного фрагмента, характеризовалась слабым дихроизмом  $D_{1683} \approx 1.2\text{--}1.3$ . Такое поведение полос, очевидно, связано с тем, что эфирная группа  $\text{C=O}$  испытывает свободное вращение вокруг оси боковой цепи полимера, а подвижность кислотной группы  $\text{C=O}$  ориентированного мезогенного фрагмента ограничена вследствие водородного связывания. В ИК-спектре привитого полимера при комнатной температуре не наблюдалось поглощения свободной группы  $\text{OH}$  в области 3200–3400  $\text{cm}^{-1}$ , однако присутствовала и проявляла дихроизм полоса 2550  $\text{cm}^{-1}$  [9] (рис. 1б), отвечающая водородно связанный группе  $\text{COOH}$ , что свидетельствует о преимущественной димеризации кислотных групп вследствие водородного связывания.

Обращает на себя внимание тот факт, что наблюданное ориентационное поведение привитого ЖК-полимера принципиально отличается от исследованного нами гомополимера БК-6ПА. Анализ величины дихроизма в зависимости от угла поворота поляризатора по отношению к оси вытяжки был проведен для полос 1608, 1580, 1514 и 1430  $\text{cm}^{-1}$ , дипольный момент которых направлен вдоль оси мезогенного фрагмента и полос 850, 774 и 697  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающих внеплоскостным колебаниям в бензольном кольце, дипольный момент которых направлен перпендикулярно оси

мезогенного фрагмента. Максимальное значение степени ориентации при вращении поляризатора для всех перечисленных полос было получено при угле  $35^\circ$  по отношению к оси растяжения. Это означает, что в ориентированном образце гомополимера мезогенные группы расположены в основном под углом  $35^\circ$  к оси растяжения, что отвечает образованию наклонной смектической (SmC) фазы данного ЖК-полимера.

Таким образом, если при деформации гомополимера происходит ориентация мезогенных групп под углом к оси деформирования, то в том же самом ЖК-полимере, но полученном в процессе прививочной полимеризации, деформация при растяжении приводит к ориентации мезогенных групп вдоль направления вытяжки. Очевидно, что обнаруженные спектральные особенности ориентации гомополимера полностью соответствуют описанию процесса его деформации и перехода полидомен–монодомен, как ориентации смектических слоев [6]. В этом случае мезогенные группы располагаются под углом к плоскости слоев, в которых преимущественно локализуются основные цепи макромолекул.

Что касается ориентационного эффекта в привитом ЖК-полимере БК-бПА, то ориентация мезогенных групп в направлении вытяжки образца скорее напоминает поведение нематического привитого полимера, исследованного нами ранее [5], и существенно противоречит основным представлениям о процессах деформации смектических полимеров, в которых превалирующим эффектом является упорядочение смектических слоев.

В соответствии с современными представлениями о процессе полимеризации, инициированном на поверхности подложки, рост полимерной цепи происходит преимущественно в направлении, перпендикулярном поверхности. Peng и др. [10] действительно наблюдали, что в результате полимеризации гребнеобразного полимера боковые мезогенные группы, перпендикулярные основной цепи, располагались параллельно поверхности твердого субстрата. Это может означать, что направленный рост цепи смектического полимера предполагает преимущественное расположение смектических слоев перпендикулярно поверхности, а боковых цепей – параллельно ей. Ориентация смектических слоев вдоль направления меха-

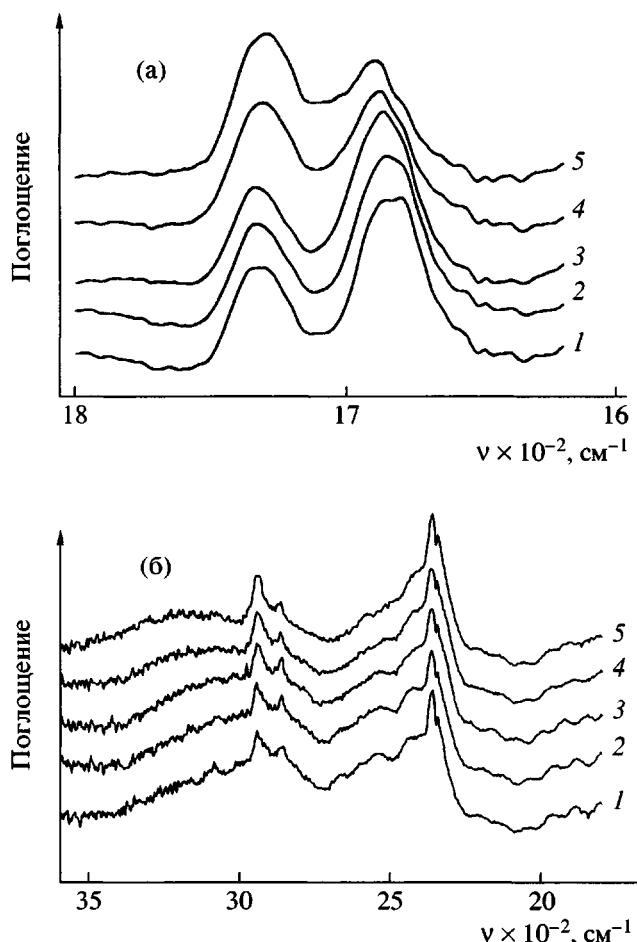


Рис. 2. ИК-спектры в области поглощения карбоксильной группы для ориентированной пленки композиционного ЖК-полимера при 20 (1), 60 (2), 120 (3), 160 (4) и 190°C (5). а – область  $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ , б –  $2000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ .

нического деформирования пленки должна привести к переориентации основных цепей макромолекул вдоль плоскости пленки, что, по-видимому, “запрещено” фиксацией цепи одним концом на поверхности. Следует отметить, что это объяснение носит пока гипотетический характер, и эффект ориентации мезогенных групп в условиях механического деформирования привитого смектического полимера требует дополнительного исследования.

#### *Зависимость структуры и степени ориентации ЖК-полимера от температуры образца*

На рис. 2 показаны изменения ИК-спектра ориентированного ЖК-полимера, привитого на пленку ТФЭ–ГФП, с увеличением температуры

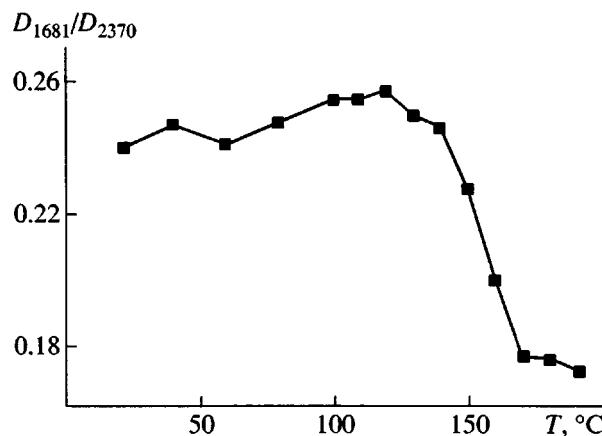


Рис. 3. Изменение с температурой относительной оптической плотности полосы поглощения водородно связанных групп  $C=O$  в ориентированной пленке композиционного ЖК-полимера.

от комнатной до  $190^\circ C$ . Повышение температуры до  $160^\circ C$  приводит к резкому уменьшению интенсивности полос поглощения  $1681, 2550$  и  $2685\text{ cm}^{-1}$ , отвечающих водородно связанной карбоксильной группе, что свидетельствует о частичном распаде водородно связанных димеров в области изотропизации ЖК-полимера. Появление широкой полосы поглощения в области  $3200$ – $3400\text{ cm}^{-1}$ , а также заметный рост поглощения в диапазоне  $1705$ – $1710\text{ cm}^{-1}$  (рис. 2а) указывает на появление в результате этого распада свободных групп  $COOH$ . Следует отметить, что интенсивность полосы  $1731\text{ cm}^{-1}$ , соответствующей сложноэфирным группам  $C=O$ , практически не изменялась с повышением температуры. Количественно об относительном содержании водородно связанных кар-

боксильных групп можно судить по величине относительной оптической плотности линии  $1681\text{ cm}^{-1}$ . Как следует из рис. 3, переход привитого ЖК-полимера в изотропное состояние приводит к уменьшению на 32% величины относительной оптической плотности и соответственно содержания водородно связанных групп  $COOH$ .

Для привитого полимера целый ряд полос ИК-спектра в области  $1300$ – $950\text{ cm}^{-1}$  закрыт интенсивным поглощением подложки ТФЭ–ГФП в этой области. Между тем, представляло интерес посмотреть за влиянием температуры на все полосы поглощения в ИК-спектре ЖК-полимера БК-6ПА, а не только полосы поглощения карбоксильной группы. Для этого были зарегистрированы спектры поглощения макроскопически неориентированной пленки БК-6ПА, полученные из раствора, отлитого на пластинку из КВг.

При повышении температуры наибольшие, качественные изменения в спектре пленки ЖК-полимера, как и следовало ожидать, происходят в области поглощения карбоксильных групп, связанных с фенильным кольцом. Используя полосы  $1110$  и  $1015\text{ cm}^{-1}$  как внутренний стандарт, мы рассчитали относительную интенсивность полос  $1681$  и  $1705\text{ cm}^{-1}$  при различных температурах, т.е. оценили степень убывания димерных и возрастаания недимеризованных форм карбоксильных групп в пленке гомополимера БК-6ПА.

Таблица иллюстрирует, практическое совпадение количества убывающих димерных форм карбоксильных групп с количеством возрастающих недимеризованных форм, что указывает на согласованность этих процессов. В предпослед-

#### Относительные интенсивности полос $v_{C=O}$ в димерной и мономерной формах БК-6ПА

Отношение интенсивностей полос	Значения относительной интенсивности					Изменение содержания димерных форм, %
	$20^\circ C$	$160^\circ C$	$180^\circ C$	$190^\circ C$	$20^\circ C$ (после охлаждения)	
$D_{1681}/D_{1110}$	9.14	8.95	6.24	6.24	9.18	-32
$D_{1681}/D_{1015}$	11.3	10.78	7.43	7.41	11.17	-33
$D_{1705}/D_{1110}$	4.54	6.12	6.17	6.17	4.53	+36
$D_{1705}/D_{1015}$	5.52	7.26	7.28	7.27	5.51	+32

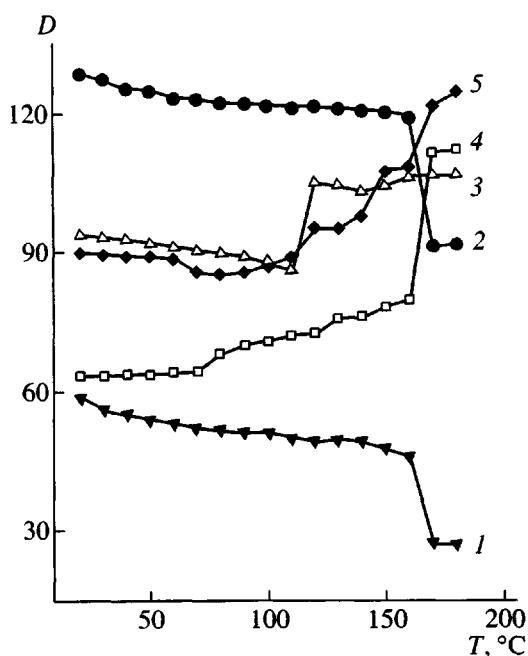


Рис. 4. Изменения оптических плотностей с температурой для полос поглощения 1426 (1), 1681 (2), 1608 (3), 1705 (4) и 1731 см<sup>-1</sup> (5) в ИК-спектре гомополимера БК-6ПА.

нем столбце таблицы приводятся значения относительной интенсивности этих полос в спектре остывшей после температурного эксперимента пленки полимера. Идентичность этих значений при 20°C до и после нагревания свидетельствует об обратимости процесса диссоциации димерных структур в недимеризованные формы. Следует отметить, что величина относительного уменьшения концентрации водородно связанных димерных структур на 32% при изотропизации одинакова как в гомополимере, так и в привитом ЖК-слое (рис. 3).

На рис. 4 показаны графические зависимости изменения оптических плотностей отдельных полос при повышении температуры. Антибатность поведения полос 1705 и 1681 см<sup>-1</sup>, ответственных за недимеризованные и димерные структуры, отчетливо проявляется на графике, причем резкий рост интенсивности первой происходит при температуре фазового перехода (160–180°C). В этом же температурном интервале резко уменьшает свою интенсивность полоса 1426 см<sup>-1</sup>, относящаяся к деформационным

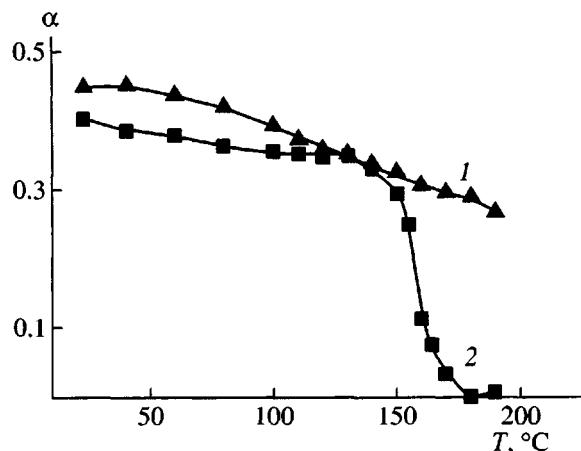


Рис. 5. Температурная зависимость степени ориентации  $\alpha$  подложки ТФЭ-ГФП (1) и привитого ЖК-полимера ПБК-6ПА (2).

колебаниям в группах CH<sub>2</sub>. Интересно, что ряд полос 1168 ( $\nu_{C-O}$ ), 1608 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C-C}$  Ph) и несколько других, не представленных на рис. 4, резко меняют свою интенсивность в диапазоне 110–120°C. Еще более сложную зависимость интенсивности от температуры имеет полоса 1731 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$ ) в сложноэфирной группе, она меняет интенсивность и при 120°C, и при 160–180°C. Можно предположить, что в интервале 110–120°C становится энергетически возможным поворот вокруг связей C–O в боковых группах основной акрилатной цепи, являющийся причиной изменения конформационного набора. Новый тип конформаций должен привести к перестройке поляризации отдельных связей и, как следствие, к изменению интенсивностей полос в ИК-спектре. Возможно, перемена конформации боковой цепи и служит причиной ослабления и дальнейшего разрыва водородных связей в димере карбоксильных групп, которое происходит уже при 160–180°C. Сделанное предположение позволяет объяснить кривые для полос 1426 и 1731 см<sup>-1</sup>. Определенное затруднение в свободном вращении вокруг связей C–C в боковой цепи (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> за счет закрепления конца цепи в димерный ассоциат снимается после того, как ассоциат разрушен, т.е. при 160–180°C. Затем группа приобретает возможность свободного вращения и принимает наиболее энергетически выгодные конформации, для которых реализуются другие интенсивности полос деформаци-

онных колебаний ( $\delta_{\text{CH}_2} = 1426 \text{ см}^{-1}$ ). Интенсивность полосы  $1731 \text{ см}^{-1}$  меняется при  $120^\circ\text{C}$ , поскольку при этой температуре, вероятно, возможен поворот по связи С–О в сложноэфирной группе и возникновение новой конформации, которая еще не приводит к глобальной перестройке в боковой цепи с разрушением ассоциатов. При дальнейшем повышении температуры в сложноэфирной группе происходит новая структурная перегруппировка, способствующая возникновению наиболее энергетически предпочтительной конформации уже для недимеризованной формы боковой цепи, при этом интенсивность полосы  $1731 \text{ см}^{-1}$  снова меняется.

Изменения степени ориентации фторуглеродной подложки и привитого полимера с температурой представлены на рис. 5. Функцию ориентации для подложки ТФЭ–ГФП рассчитывали по дихроизму линии  $983 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей деформационным колебаниям связи С–С в фрагменте С–СF<sub>3</sub> [11]. Для привитого ЖК-полимера использовали полосу поглощения  $1608 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую ассиметричным колебаниям С–С в плоскости бензольного кольца. Дипольный момент данных связей направлен вдоль оси мезогенного фрагмента. Видно, что нагревание приводит к заметному уменьшению степени ориентации подложки ТФЭ–ГФП что, вероятно, связано с увеличением подвижности цепей макромолекул и, как следствие, разориентацией растянутого образца. Степень ориентации привитого ЖК-полимера вначале с повышением температуры от комнатной до  $140^\circ\text{C}$  симбатно падает с уменьшением величины ориентации подложки. Дальнейший рост температуры выше  $140^\circ\text{C}$  способствовал резкому падению функции ориентации привитого ЖК-полимера вплоть до нулевого значения при переходе точки изотропизации гомополимера ( $T_{\text{пр}} = 167^\circ\text{C}$ ). Следует отметить, что пленка композиционного ЖК-полимера в интервале  $20$ – $200^\circ\text{C}$  не меняет своей формы и агрегатного состояния. Охлаждение образца до комнатной температуры приводило к обратимому восстановлению значений степени ориентации как подложки ТФЭ–ГФП, так и привитого ЖК-полимера. Таким образом, полученный методом прививочной полимеризации и макроскопически ориентированный композицион-

ный ЖК-полимер представляет собой стабильную в указанном температурном интервале систему с обратимо изменяемыми параметрами. Нагревание и охлаждение образца вблизи температуры просветления приводят к обратимому распаду и восстановлению водородно связанных димеров, определяющих ЖК-состояние и ориентационное поведение привитого полимера.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasilets V.N., Kovalchuk A.V., Yuranova T.I., Ponomarev A.N., Talroze R.V., Zubarev E.R., Plate N.A. // Polym. Adv. Techn. 1996. V. 7. № 1. P. 173.
2. Talroze R.V., Zubarev E.R., Merekalov A.S., Vasilets V.N., Yuranova T.I., Kovalchuk A.V. // Polym. Prepr. 1966. V. 37. № 1. P. 54.
3. Тальрозе Р.В., Платэ Н.А., Зубарев Е.Р., Василиц В.Н., Юрanova Т.И., Ковальчук А.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 63.
4. Ковальчук А.В., Василиц В.Н., Юрanova Т.И., Зубарев Е.Р., Тальрозе Р.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 7. С. 1228.
5. Vasilets V.N., Kovalchuk A.V., Yuranova T.I., Ponomarev A.N., Talroze R.V., Zubarev E.R., Plate N.A. // Polym. Adv. Techn. 2000. V. 11. № 7. P. 330.
6. Шандрюк Г.А., Коваль М.В., Купцов С.А., Сасновский Г.М., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 434.
7. Portugall M., Ringsdorf H., Zentel R. // Makromol. Chem. 1982. B.183. № 10. S. 2311.
8. Read B.E., Stein R.S. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 2. P. 116.
9. Bellamy L.J. // Advances in Infrared Group Frequencies. Bungay, Suffolk: Methuen, 1968.
10. Peng B., Rühe J., Johannsmann J. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 11. P. 821.
11. Gangal S.V. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G., Kroschwitz J.I. New York: Wiley, 1989. V. 16. P. 577.

## An IR Dichroic Study of an Oriented, Hydrogen-Bonded, Liquid-Crystalline Polymer Grafted to a Fluorocarbon Substrate

V. N. Vasilets\*, G. A. Shandryuk\*\*, G. N. Savenkov\*, G. N. Bondarenko\*\*,  
A. M. Shatalova\*\*, and R. V. Tal'roze\*\*

\*Institute of Energy Problems of Chemical Physics (Chernogolovka Branch),  
pr. akademika Semenova 1/10, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

\*\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—A comb-shaped LC polymer containing hydrogen-bonded mesogen groups was prepared by grafting 4-( $\omega$ -acryloyloxyhexyloxy)benzoic acid onto a fluorocarbon substrate preliminarily exposed to vacuum UV radiation. The orientation of various functional groups of the LC composite upon uniaxial mechanical deformation was studied using the IR dichroism technique. It was shown that phenyl and carboxyl groups of the mesogenic fragment, as well as macromolecules of the fluorocarbon substrate, are aligned along the deformation axis. An increase in temperature causes substantial changes in the structure and degree of orientation of the grafted polymer. Transition through the isotropization point (167°C) leads to a 32% decrease in the amount of hydrogen-bonded mesogenic groups and complete loss of orientation of the grafted LC polymer. Due to chemical bonding of the LC polymer to the thermally stable fluorocarbon substrate, all structural and orientational changes are reversibly recovered upon cooling down the specimen. The thermal and orientational behavior of the grafted LC polymer was compared with the relevant characteristics of the corresponding homopolymer.