

14,09,15

Особенности локальной динамики и ориентационного состояния жесткоцепных жидкокристаллических полимеров

© В.А. Рыжов, В.В. Жиженков, Н.Г. Квачадзе

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 августа 2018 г.)

Получены и проанализированы спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) и терагерцовые ИК-спектры волокон и гранул Vectra A950, а также волокон типа Армос до и после термообработки с целью понять молекулярные механизмы подвижности, обеспечивающие самоорганизацию и перестройку структуры этих жесткоцепных жидкокристаллических полимеров, их сходство и различие. Показано, что крупномасштабная тепловая (квазисегментальная) подвижность в таких ЖК-полимерах осуществляется за счет рептации макромолекул относительно друг друга, а необходимые для перемещения цепей конформационные переходы в них есть результат случайного накопления смещений, возникающих при локальных изгибных и крутильно-колебательных движениях в звеньях полимерных цепей по механизму типа Бреслера–Френкеля.

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47141.218

1. Введение

В настоящее время созданию и изучению высокопрочных, термо- и огне-стойких синтетических волокон для современной высокотехнологичной индустрии уделяется самое пристальное внимание. Отечественная и зарубежная практика их использования показала, что самыми рекордными характеристиками обладают волокна из лиотропных систем на основе гетероциклических полиимидов и ароматических параарамидов, а также термотропные системы на основе жидкокристаллических (ЖК) сополиэфиров типа Vectra и т.п.

Несмотря на различие методов получения этих жесткоцепных ЖК-полимеров, высокая молекулярная ориентация, необходимая для реализации больших значений прочности и модуля упругости, в обоих случаях достигается в процессе формирования волокон при фильерной вытяжке [1]. Для дальнейшего (причем существенного) повышения прочности эти волокна подвергаются так называемой термообработке (ТО) — прогреву в определенных температурно-временных режимах. При ТО за счет спонтанной самоорганизации улучшается надмолекулярная структура полимера, а также может происходить удаление из волокон продуктов деструкции, дополиконденсация, кристаллизация и образование сшивок [2].

Для таких масштабных перестроек высоко ориентированные макромолекулы должны иметь подвижность, по крайней мере, подобную сегментальной подвижности в гибкоцепных полимерах. Выяснение молекулярных механизмов подвижности в таких системах и является предметом настоящей работы.

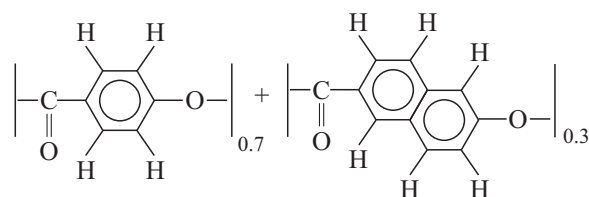
Ранее в серии работ по изучению молекулярной подвижности в ЖК-полимерах методом ЯМР широких линий [3–6] было установлено, что масштабные перестройки в процессах самоорганизации и упрочнения ЖК-полимерных волокон обеспечиваются специ-

фическим кооперативным движением макромолекул в ЖК-состоянии, названным авторами „квазисегментальным“. Данная работа экспериментальная, использующая ИК-спектроскопию среднего и терагерцового диапазонов с целью получить дополнительные сведения о „квазисегментальной“ подвижности в подобных жесткоцепных полимерах.

Привлечение ИК-спектроскопии терагерцового (FIR) диапазона представляет особый интерес для физико-химии ЖК-полимеров. Непосредственно участвующие в молекулярной динамике ИК-активные степени свободы в этом диапазоне соответствуют высокочастотным релаксационным и большеамплитудным крутильным колебаниям фрагментов цепей, а также их коррелированному движению, обеспечивающему конформационную перестройку [7]. Кроме того, один из главных механизмов, лежащих в основе формирования FIR-спектров поглощения, носит ярко выраженный межмолекулярный характер. Вместе с тем, сам факт существования жидкокристаллического состояния во многом обусловлен именно наличием сил межмолекулярного взаимодействия [8].

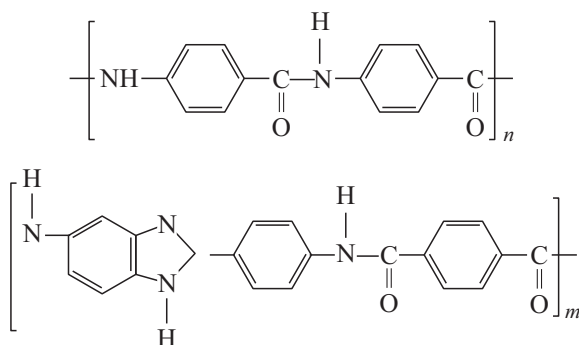
2. Методика

Объектами исследования служили: 1) ЖК-сополимер промышленной марки Vectra A 950, имеющий формулу



и содержащий 70 mol.% фрагментов 4-гидрокси-бензойной кислоты и 30 mol.% 6-гидрокси-2-нафтойной кисло-

ты и 2) ЖЦ-сополимер типа Atmos, имеющий формулу



и образованный реакцией поликонденсации *p*-фенилен диамина и 5-амино-2-(*p*-аминофенил) бензимидазола с терефталевой кислотой.

ЖК-сополимер Vectra A950 имеет в основной цепи две мезогенных группы, которые не разделены гибкими развязками. Это придает макромолекулам сополимера жесткость, сильно снижая молекулярную подвижность его цепей [9]. Мезогены макромолекул сополимера Atmos также не разделены гибкими развязками. Дополнительную молекулярную жесткость, обеспечивающую высокую термическую стабильность и выдающиеся механические свойства этого сополимера придают сопряженные бензимидазольные и фенольные кольца в основной цепи, а также Н-связи между цепями.

Исследование сополимера Vectra A950 проводилось на образцах в виде гранул и волокон. Гранулы сополимера были получены формованием исходного материала фирмы Hoechst-Celanese corp. Его волокна изготовлены на лабораторной установке ФТИ по методике [10]. Образцы сополимера Atmos производства ОАО Химволокно (Тверь) были получены в виде волокон: исходных и прошедших ТО.

Измерение ИК-спектров пропускания исследованных образцов Vectra A950 и Atmos проводилось на двух приборах: в средней ИК-области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре Perkin-Elmer 577 с разрешением $2\text{--}4\text{ см}^{-1}$, в дальней от 400 до 20 см^{-1} на спектрометре Hitachi FIS 21 с разрешением $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Спектры гранул получали на образцах, изготовленных в виде таблеток из смеси 1 : 100 гранул с ПЭ. Для получения спектров волокон нити образца регулярно укладывались на рамке размером $20 \times 12\text{ мм}$. Поляризаторами при работе в средней ИК-области служили решетки на подложке из фторопласта ($4000\text{--}1150\text{ см}^{-1}$) и полиэтилена ($1150\text{--}400\text{ см}^{-1}$), а в далекой ИК (FIR-области) поляризация излучения осуществлялась с помощью полиэтиленовой реплики дифракционной решетки с 1200 штрихов на миллиметр.

Другим методом исследования был протонный магнитный резонанс (ПМР). Он позволял следить как за крупномасштабным движением макромолекул при высоких температурах, так и за изменением структуры ЖК-полимеров. Спектры ПМР регистрировали в температурном диапазоне от -160 до 330°C на спектрометре

ЯМР широких линий, разработанном и изготовленном в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [11].

3. Результаты и их обсуждение

ИК-спектры гранул и нитей Vectra A950 в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ представлены на рис. 1. Отнесение полос в этих спектрах сделано в работах [9,12]. Спектры среднего ИК-диапазона (в том числе и поляризационные) этих образцов оказались практически одинаковыми, видимо потому, что короткодействующие внутримолекулярные силы в нитях существенно не отличаются от таковых в гранулах. Зарегистрированные длинноволновые ИК-спектры гранул и нитей Vectra A950 в области $400\text{--}20\text{ см}^{-1}$ представлены на рис. 2.

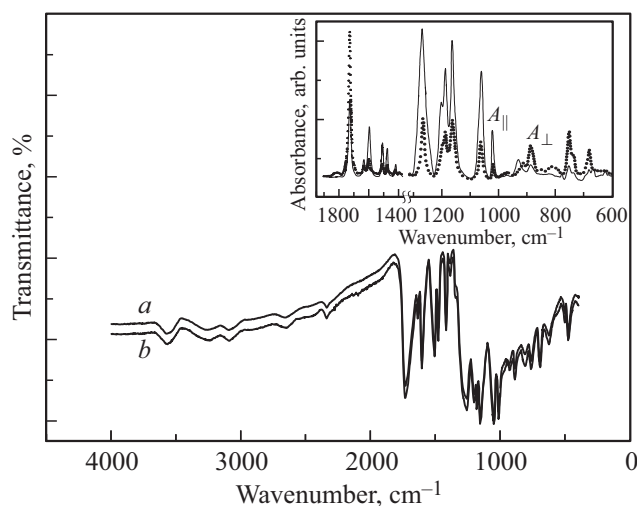


Рис. 1. ИК-спектр Vectra A950. Гранулы — *a*, нити — *b*. Для наглядности спектр нитей смещен по ординате. Врезка: поляризационные спектры поглощения Vectra A 950.

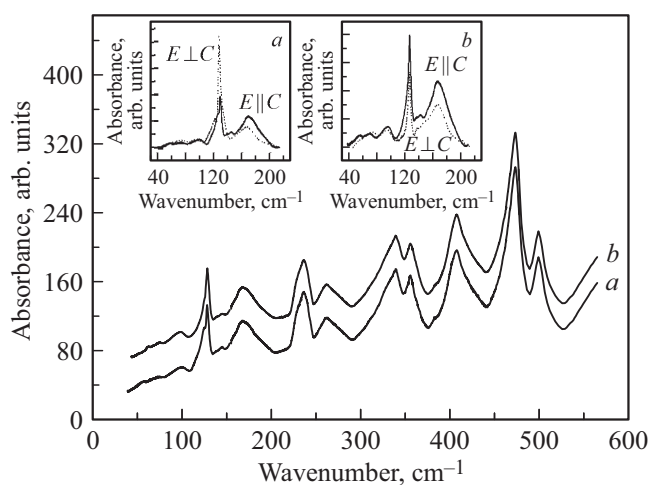


Рис. 2. FIR-спектры Vectra A950. Спектр нитей смещен по ординате. Врезка: поляризационные спектры поглощения Vectra A 950 гранулы (*a*), нити (*b*) в интервале $40\text{--}220\text{ см}^{-1}$.

Таблица 1. Спектральные характеристики ДИК-спектров поглощения ЖК-полимера Vectra A950

Частоты полос поглощения Vectra A950 (cm ⁻¹)	Интерпретация	Дихроичное отношение	
		R _g	R _f
69	N ring либрация	0.75	0.95
96	B ring либрация	0.95	1.15
125	поглощение Поли + τ COO	0.45	1.55
143	ν _{10b} B ring	1.65	1.55
169	‘Batterfly’ N ring	1.50	1.55
235	δ CCC	1.42	1.33
262	τ COC	1.55	1.43
338	ν _{10b} N ring	1.55	1.43
355	‘Envelope flap’ N ring	1.65	1.55
407	ν _{16a} B ring	1.20	1.25
475	ν _{16a} N ring	1.25	1.33

Примечание. Символы: g — гранулы; f — волокна; N ring — нафталиновое кольцо; B ring — бензольное кольцо; ν_{10b}-, ν_{16a} — валентные, τ — крутильные и δ — деформационные колебания.

Литературных данных по идентификации полос в FIR-спектре Vectra A950, по-видимому, нет. Имеются лишь данные касающиеся низкочастотного поглощения в низкомолекулярных ЖК, но и они достаточно разрознены и относятся в основном к низкомолекулярным нематикам типа МББА (4-метокси-бензиден-4-бутиланилин) с бензольными кольцами в качестве мезогенов и алкильными группами в качестве развязок [13]. Сведения же о поляризационных FIR-спектрах поглощения каких-либо ЖК-полимеров практически отсутствуют.

Для идентификации полос поглощения в FIR-спектре Vectra A 950 были использованы экспериментальные и расчетные литературные данные по длинноволновым спектрам гидрокси-бензойной кислоты [14] и гидрокси-нафтойной кислоты [15], входящими в состав этого сополимера. Проведенное на основании этих величин предварительное отнесение полос, а также их дихроичное отношение, полученное из наших поляризационных измерений на нитях и гранулах Vectra A950, представлено в табл. 1.

Для оценки параметра ориентационного порядка сополимера $S = (3\langle \cos^2 \Theta \rangle - 1)/2$, где Θ — угол между осью молекулы и осью волокна, использовалась формула $S = (R - 1)(R_0 + 2)/(R + 2)(R_0 - 1)$, где R — дихроичное отношение, $R_0 = 2\cot^2 \psi$, а ψ — угол между моментом перехода и молекулярной осью цепи, параллельной в этом случае направлению вытяжки. Угол ψ для основных составляющих Vectra A950 — бензольных колец и связей C—O—C — точно не известен, но в первом приближении может быть взят равным 0°, и тогда $S = (R - 1)/(R + 2)$. Дихроичное отношение определяли как отношение величины поглощения радиации, поляризованной параллельно молекулярной оси ЖК-полимера (и направлению вытяжки) $A_{||}$, к величине поглощения радиации, поляризованной перпендикулярно

но направлению вытяжки A_{\perp} , т.е. $R = A_{||}/A_{\perp}$. В свою очередь $A_{||} = \ln(1/T_{||})$, и $A_{\perp} = \ln(1/T_{\perp})$, где $T_{||}$ и T_{\perp} пропускание поляризованной ИК-радиации с электрическим вектором (E) параллельным и перпендикулярным направлению вытяжки (C) (и щели прибора).

Из сравнения дихроичных отношений полос поглощения в FIR-спектрах гранул (R_g) и в спектрах волокон (R_f) видно, что величины R_g и R_f не сильно отличаются друг от друга, за исключением трех самых низкочастотных полос, характеризующих крутильные колебания (либрации) мезогенов (бензольных и нафталиновых колец сополимера). Особенно разнятся величины R_g и R_f (и, соответственно, параметры ориентационного порядка), полученные для полосы поглощения при 127 см⁻¹, которая здесь рассматривается, как поглощение по механизму Поли. Напомним, что термин „поглощения Поли“ используется в рамках наиболее распространенной и применяемой в настоящее время для интерпретации низкочастотных ИК-спектров конденсированных сред концепции [7], в основу которой положено представление о либрирующих молекулах (здесь мезогенах), находящихся в поле межмолекулярных сил. В данном случае, кроме того, учтено то, что в формировании низкочастотного спектра могут принимать участие полярные фрагменты ЖК-полимера, способные совершать торсионные движения, а также другие возможные внутримолекулярные переориентации. Речь идет о вкладе в интенсивность и контур полосы поглощения при 127 см⁻¹ колебаний группы COO, связывающей мезогены и способствующей конформационной подвижности полимерных цепей. Такие внутримолекулярные колебания, как ожидается, имеют место в области 100–150 см⁻¹, тогда как „поглощение Поли“ в спектрах жидкостей и полимеров обычно проявляется на частотах 10–100 см⁻¹, да и качественная оценка частоты поглощения Поли для Vectra A950 по обычной схеме [9] дает значение ν_{lib} = 65 см⁻¹. Это обстоятельство, поскольку интенсивность полосы при 127 см⁻¹ довольно значительна, приводит авторов, изучавших FIR-спектры мезоморфных веществ [9,16], к заключению о специфике либрационного движения в ЖК. Они полагают, что разница между вычисленным значением частоты либрации и частотой эксперимента является следствием более глубокой и более узкой энергетической ямы, в которой либрируют мезогены. ЖК-среда обеспечивает более крутую потенциальную яму по отношению к угловым смещениям вокруг длинной оси мезогена (то есть с меньшим моментом инерции и менее затрудненным вращением) и, следовательно, более высокое значение либрационной частоты.

Такое подробное обсуждение отнесения поглощения при 127 см⁻¹ в FIR-спектре Vectra A950 понадобилось потому, что именно эта полоса оказалась наиболее чувствительной к ориентационному упорядочению сополимера. Дихроичные отношения большинства полос FIR-спектра (см. табл. 1) и полос в средней ИК-области (см. рис. 1) для гранул и волокон примерно одинаковы

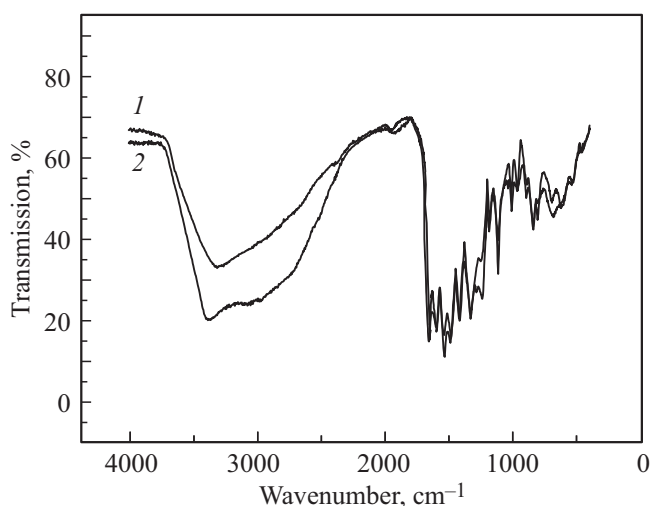


Рис. 3. ИК-спектры Армос. Волокна исходные — 1, термообработанные — 2.

$R_g \approx R_f$, а если и отличаются, то незначительно, в пределах погрешности измерений. Например, дихроичное отношение полосы валентного колебания карбонильной группы при 1727 cm^{-1} спектра гранул $R_g = 0.85$, а в спектре волокон $R_f = 1.3$, тогда как аналогичные величины для полосы при 127 cm^{-1} в FIR-спектре отличаются в несколько раз: $R_g = 0.45$ и $R_f = 1.55$.

В итоге, параметры ориентационного порядка, полученные по полосе валентных колебаний для гранул и волокон (средний ИК-диапазон), практически совпадают, что не позволяет уверенно говорить о различной ориентации фрагментов цепей в гранулах и волокнах. Тогда как параметры ориентационного порядка, полученные по полосе торсионных колебаний при 127 cm^{-1} для гранул и волокон различны. Их значения равны $S_g = -0.22$, $S_f = 0.15$, что позволяет с большей определенностью различать ориентацию цепей в волокнах и в гранулах.

В отличие от ЖК-сополимера Vectra A950, у полимера Армос макромолекулы обладают большей жесткостью и, соответственно, менее подвижны. На рис. 3 показаны ИК-спектры его волокон в области $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ до и после термообработки. Отнесение полос в ИК-спектрах Армос представлено в работах [17,18].

Термообработка, как видно из рис. 3, приводит к существенному изменению ИК-спектра. Особенно на частотах проявления валентных колебаний в NH-группах ($3700\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$), связанных водородной связью (ВС). Перераспределение в интенсивности и смещение полос поглощения наблюдается также и на частотах проявления валентных колебаний в C=O группах и на частотах деформационных колебаний в NH группах в области $1700\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Подобные изменения свидетельствуют не только о преобразовании системы водородных связей в макромолекулах полимера при термообработке, но и о структурной перестройке самих полимерных цепей.

Так, рост интенсивности низкочастотного крыла anomalно широкой полосы в интервале $3300\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ связывают [19,20] с усилением внутримолекулярной ВС в бензимидазольных и амидных фрагментах.

О том, что сильные ВС между бензимидазольными фрагментами играют важную роль в формировании межмолекулярных ассоциатов в полимерных цепях Армос, свидетельствуют также изменения в области $1700\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Здесь наблюдается перераспределение интенсивности в полосе при 1664 cm^{-1} (так называемый амид 1) в пользу ее высокочастотной составляющей, а тоже в дублете при $1324\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ (так называемый амид 3). Полоса при $\sim 690\text{ cm}^{-1}$ (деформационное колебание NH) проявляет свою структуру, подразумевающую появление упорядоченных областей в полимере после ТО.

Дополнительную информацию относительно изменений, вызванных ТО Армос, несут FIR-спектры в области $20\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, в которой проявляются торсионные (крутильные) колебания на связях C—O, C—C, C—N и N—H, а также либрационные колебания бензольных и фенил бензимидазольных колец, то есть динамика более масштабных, чем межатомные колебания, группировок. На рис. 4 представлены эти спектры для исходных и термообработанных волокон Армос. Видно, что FIR-спектр волокон Армос, подвергнутых термообработке, значительно отличается от спектра исходных волокон особенно на самых низких частотах.

Для идентификации полос поглощения в FIR-спектре Армос были использованы экспериментальные и расчетные литературные данные по терагерцовым ИК-спектрам аминифенил-бензимидазола [21,22] и фенилен-терефталамида (РРТА) [23], входящими в состав мономерного звена этого полимера. Проведенное на основании этих данных предварительное отнесение полос в FIR-спектре волокон Армос представлено в табл. 2.

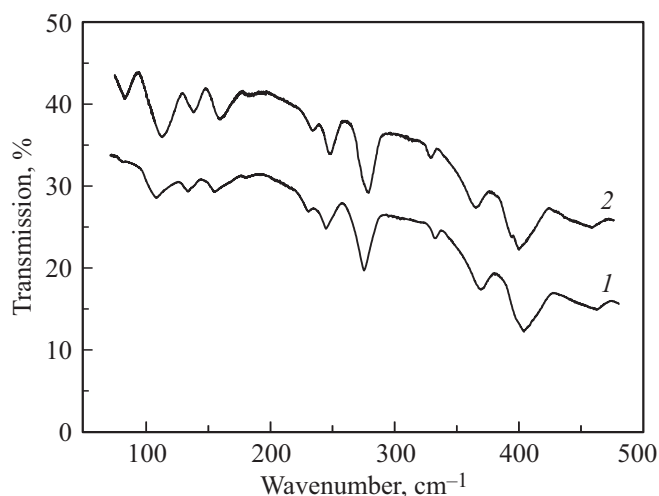


Рис. 4. FIR-спектры Армос. Волокна исходные — 1, термообработанные — 2. Спектры 2 смещены по ординате для наглядности.

Таблица 2. Спектральные характеристики ДИК-спектров поглощения ЖЦ-полимера Армос

Частоты полос поглощения Армос (cm^{-1})	Интерпретация	Молекулярная динамика
80	$\tau \text{CO}(69) + \tau \text{CC}(10) + \text{tr.}$ $\tau \text{CCO}(28) + \tau \text{B ring}(12) + \text{libr.}$ $\delta \text{COC}(46) + \delta \text{CCB ring}(10) + \text{libr.}$ $\delta \text{CCO}(20) + \tau \text{BIZ ring}(34) + \text{libr.}$	Решеточные колебания
111		
134		
157		
228	$\tau \text{B ring}(57) + \tau \text{CC}(15)$ $\tau \text{NH}(38) + \delta \text{CC}(32) + \delta \text{B ring}(28)$ $\tau \text{BIZ ring}(45) + \tau \text{CONH}(28)$	Крутильные колебания
244		
275		
329	$\delta \text{CN}(39) + \gamma \text{CO}(13)$ $\delta \text{BIZ ring}(24) + \delta \text{B ring}(14) + \gamma \text{CC}(14)$ $\delta \text{B ring}(74) + \gamma \text{B ring}(14)$ $\gamma \text{COC}(36) + \delta \text{COC}(43)$	Деформационные колебания
364		
401		
475		

Примечание. Символы: tr. — трансляция; libr. — либрация; τ — крутильные, δ и γ — деформационные колебания, B ring — бензольное кольцо, BIZ ring — бензимидазольное кольцо.

Поглощение от собственных колебаний ВС лежит в этом же диапазоне и проявляется в FIR-спектре Армос фоном, полушириной и смещением максимума полос, поскольку колебания ВС в упорядоченных структурах не локализованы на отдельных группах, а являются вращательными или трансляционными колебаниями.

Выполненное отнесение означает, что весь FIR-спектр Армос в диапазоне $50\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$ фактически характеризует особенности ограниченного малоуглового движения фрагментов макромолекул этого полимера.

Как и в случае ЖК-сополимера Вектра А950, наиболее заметно изменился FIR-спектр волокон Армос после их термообработки на частотах проявления либрации мезогенных группировок. Правда, в отличие от ЖК Vectra, полоса поглощения по механизму Поли в спектре Армос четче проявила свою тонкую структуру решеточных колебаний, свидетельствуя о большей кристаллоподобной упорядоченности строения термообработанного полимера.

Другой спектральный эффект — высокочастотное смещение полос крутильных колебаний в интервале $200\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$. Полосы крутильных колебаний между бензольными кольцами и амидными группировками при 228 и 244 cm^{-1} смещены на $3\text{--}4 \text{ cm}^{-1}$, а полоса крутильных колебаний между фениламидными сегментами и бензимидазольными кольцами при 275 cm^{-1} смещена на $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$. Эти изменения в спектре также свидетельствуют об ужесточении полимерных цепей Армос при термообработке.

Все эти изменения в малоугловой молекулярной динамике, несомненно, способствовали перераспределению ВС в макромолекулах Армос при ТО, фиксируемую по спектрам среднего ИК-диапазона (см. рис. 3). Однако для структурной модификации Армос при температурном отжиге не обойтись без крупномасштабного движения цепей. Такое, названное авторами „квасисегменталь-

ным“, тепловое движение цепей подробно исследовано в серии работ [3–6,24,25] методом протонного магнитного резонанса (ПМР) широких линий.

Ниже приводятся отдельные результаты этих исследований молекулярного движения и структурных изменений в поли-пара-арамидных волокнах Армос при термообработке. Сравнение спектров ПМР (рис. 5) свежесформованных и термообработанных волокон Армос при низких температурах в условиях жесткой решетки позволило выявить, что до термообработки в волокне присутствовали „рыхлые“ разориентированные микрообласти, их доля в материале составляла $10\text{--}15\%$.

Термообработка при высоких температурах способствует „залечиванию“ таких дефектов структуры на надмолекулярном уровне, улучшается ориентация цепей, что в итоге приводит к повышению прочности материала [6,25]. Если в исходном волокне образования ЖК-типа по данным сорбционных измерений составляют всего

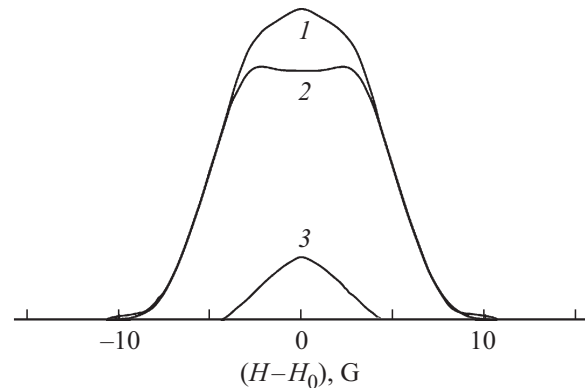


Рис. 5. ПМР-спектры волокон Армос при -160°C . 1 — исходное волокно, 2 — термообработанное волокно, 3 — разность спектров 1 и 2. Волокна ориентированы параллельно магнитному полю.

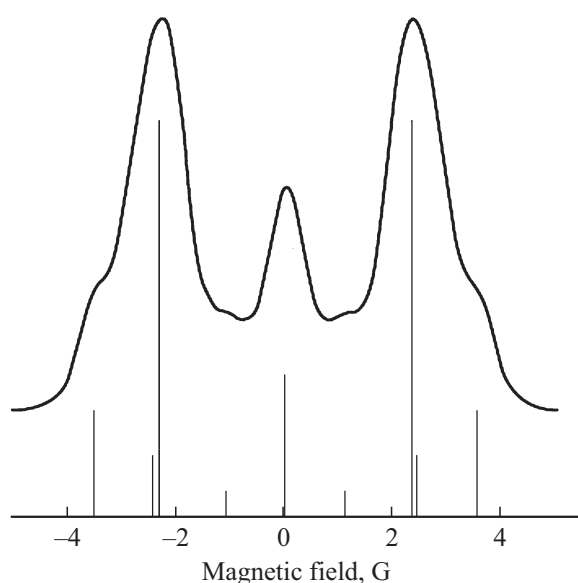


Рис. 6. ПМР-спектр поглощения исходных волокон Vectra A950 при 280°C. Вертикальные линии — рассчитанные компоненты спектра. Волокна ориентированы параллельно магнитному полю.

лишь 6–7%, то после термообработки их доля резко возрастает до ~ 80%, а фактор ориентации фрагментов макромолекул в ЖК-фазе на основании анализа спектров ПМР достигает 0.93 [25].

Такие перестроения в жесткоцепных полимерах становятся возможными благодаря специфическому квазисегментальному движению фрагментов цепей в мезофазе, как первоначально показали исследования на ЖК-сополифиде Vectra и ряде других термотропных полимеров [3–6]. На рис. 6 приведен ПМР спектры волокон Vectra, зарегистрированный при температуре 280°C, когда полимер находится в ЖК-состоянии.

При переходе полимера в ЖК-состояние его ПМР-спектр, оставаясь широким, как у твердого тела, распался на ряд компонент, симметрично расположенных относительно центра, свидетельствуя о переходе системы в мезофазу. При этом ЖК-расплав приобретает возможность спонтанной самоорганизации за счет перемещения фрагментов жестких ЖК-цепей относительно друг друга. Квазисегментальная подвижность (в отличие от сегментального движения гибких цепей) осуществляется в условиях высокой степени распрямленности и взаимоориентированности макромолекул в расплаве. Анализ формы ПМР-спектров позволяет количественно оценивать конформационное (змееподобное) движение макромолекул. Оказалось, что такое квазисегментальное движение очень ограничено в пространстве — цепь не выходит за пределы виртуальной трубки диаметром ~ 2 nm, степень распрямленности движущихся в ориентированном расплаве цепей остается высокой — до 0.9. Рептации фрагментов в трубке осуществляются в результате случайного накопления смещений, возникающих

при локальных колебаниях звеньев цепи по механизму типа Бреслера–Френкеля [26].

Возможность экспериментального исследования локальных форм движения (либрации мезогенов и крутильных колебания вокруг фиксированных связей) по их FIR-спектрам в различных типах жесткоцепных ЖК-полимеров — термотропном (Vectra) и лиотропном (Армос) — показана выше.

В целом особенности молекулярной динамики, выявленные при сравнительном анализе ЖК- и ЖЦ-полимеров по их ИК- и ПМР-спектрам, позволяют яснее представлять картину структурной модификации и динамики мезофаз на молекулярном уровне при тепловых фазовых и релаксационных переходах в подобных системах.

4. Заключение

Согласно современным теоретическим представлениям о динамике и особенностях релаксационных свойств ЖК- и ЖЦ-полимеров основным механизмом, осуществляющим их термодинамическую гибкость, является не поворотная изомерия, а локальная крутильно-колебательная подвижность цепей. В настоящей работе прямыми методами ПМР и низкочастотной ИК-спектроскопии экспериментально подтверждено существование колебательного механизма равновесной гибкости, обеспечивающего изменение ориентационного состояния и структуры при вытяжке и термообработке жесткоцепных полимеров типа Вектра А950 и Армос за счет случайного накопления валентно-деформационных и крутильно-колебательных смещений при локальных колебаниях в макромолекулах.

Список литературы

- [1] А.В. Волохина, Г.И. Кудрявцев. В сб.: Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. Химия, М. (1988). С. 372–415.
- [2] А.А. Levchenko, E.V. Antipov, N.A. Plate. *Macromol. Symp.* **146**, 145 (1999).
- [3] Е.А. Egorov, V.V. Zhizhenkov. *Polymer.* **40** 3, 3891 (1999).
- [4] Е.А. Егоров, В.В. Жиженков. *Высокомолекуляр. соединения* **44** А, 1119 (2002).
- [5] Е.А. Егоров, В.В. Жиженков. *Высокомолекуляр. соединения* **46** В, 1965.(2004).
- [6] Е.А. Егоров, В.В. Жиженков. *ФТТ* **47** 5, 914 (2005).
- [7] V.A. Bershtein, V.A. Ryzhov. *Adv. Polym. Sci.* **114**, 43 (1994).
- [8] П. де Жен. *Физика жидких кристаллов*. Мир, М. (1977). 400 с.
- [9] G. Wiberg, H. Hillborg, U.W. Gedde. *Polym. Eng. Sci.* **38**, 1278 (1998).
- [10] А.В. Савицкий, А.Ю. Билибин, И.А. Горшкова. *Высокомолекуляр. соединения* **34**, 143 (1992).
- [11] Е.А. Egorov, V.V. Zhizhenkov. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **20** 7, 1081 (1982).
- [12] Tai-Shung Chung, Xin Jin. *Polym. Eng. Sci.* **40**, 841 (2000).

- [13] M. Evans, M. Davies, J. Larkin. Chem. Soc., Faraday Trans. II. **69**, 1011 (1973).
- [14] M. Takahashi, Y. Kawazoe, Y. Ishikawa, H. Ito. Chem. Phys. Lett. **479**, 211 (2009).
- [15] S. Ponseca, E. Estacio, H. Murakami, N. Sarukura, R. Pobre, K. Tominaga, J. Nishizawa. J. Phys.: Conf. Ser. **112**, 042073C (2008).
- [16] P. Simova, N. Kirov. Spectr. Lett. **7**, 55 (1974).
- [17] I.A. Abbronnin, V.A. Rakitina, V.A. Griбанov, M.V. Shablygin. Fibre Chem. **34** 2, 140 (2002).
- [18] S.M. Shebanov, I.K. Novikov, A.V. Pavlikov, O.B. Anan'in, I.A. Gerasimov. Fibre Chem. **48** 2, 158 (2016).
- [19] M.V. Shablygin, I.V. Slugin, T.S. Mamonova, L.A. Novikova. Fibre Chem. **41** 4, 254 (2009).
- [20] S.P. Bagaqutdinova, T.S. Vavilina, S.V. Komissarov, S.G. Sklyarova, M.V. Shablygin. Fibre Chem. **43** 2, 174 (2011).
- [21] S. Sudha, M. Karabacak, M. Kurt, M. Cinar, N. Sundaraganesan. Spectrochem. Acta **84** A, 184 (2011).
- [22] Y. Shyma Mary, P.J. Jojo, C. Yohannan Panicker, Christian Van Alsenoy, Sanaz Ataei, Ilkay Yildiz. Spectrochem. Acta **122** A, 499 (2014).
- [23] P.T.T. Wong, A. Garton, D.J. Carlsson, D.M. Wiles. J. Macromol. Sci. Part Phys. **18**, 313 (1980).
- [24] В.В. Жиженков, Е.А. Егоров, Н.Г. Квачадзе. Физико-химия полимеров **17**, 3 (2011).
- [25] В.В. Жиженков, С.Ф. Гребенников, К.Н. Бусыгин, Н.Г. Квачадзе, Т.В. Смотрина, В.А. Смотрин. Высокомолекуляр. соединения А **59**, 156 (2017).
- [26] С.Е. Бреслер, Я.И. Френкель. ЖЭТФ **8**, 1094 (1939).

Редактор Ю.Э. Китаев