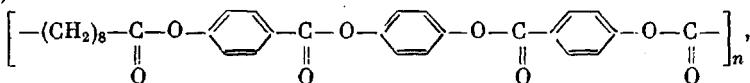


**ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРА  
С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

**Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю.,  
Скорогодов С. С., Эскин В. Е.**

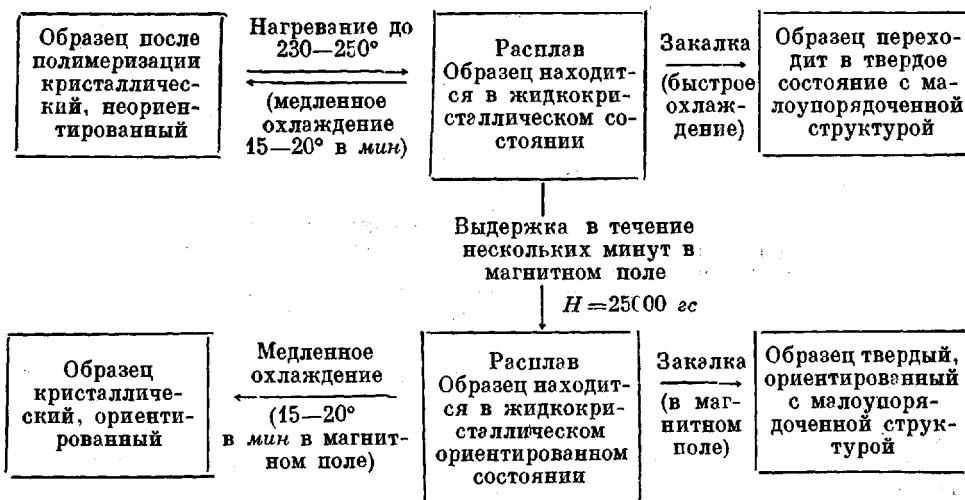
В последнее время внимание исследователей все больше привлекают полимеры, которые образуют в растворе или в расплаве упорядоченное жидкокристаллическое состояние. Это полимеры, у которых мезогенные группы находятся либо в боковой, либо в основной цепи. Исследование первой группы полимеров проводится в настоящее время довольно широко [1—4], в то время как вторая группа полимеров исследована значительно меньше [5].

В настоящей работе мы провели сравнительное изучение морфологических свойств полимера поли-[*n*-фениленсебацилдипараоксибензоата] (ПФСБ)



содержащего мезогенные группы в основной цепи, в твердом состоянии и в расплаве, а также исследовали влияние магнитного поля на ориентацию молекул полимера, находящегося в жидкокристаллическом состоянии.

Исходный образец ПФСБ представлял собой белый кристаллический порошок. Молекулярная масса полимера, измеренная методом светорассеяния, оказалась равной 14 000, характеристическая вязкость 0,17 ( $\text{dl/g}$ ) в трифтормускусной кислоте. Образец плавили внутри наконечника электропечи, помещенного между двумя полюсами электромагнита ФЛ-1. Для уменьшения термоокислительной деструкции полимера через отверстие, проходящее вдоль оси наконечника и электропечи, продували аргон. Ориентацию и кристаллизацию проводили медленным охлаждением образца в магнитном поле с последующим отжигом в течение 2 час при  $\approx 200^\circ$ . Ввиду термической нестабильности полимера (невозможности длительного выдерживания его в расплавленном состоянии при высокой температуре) возникли большие трудности в получении рентгенограмм от образца непосредственно в расплаве. Мы получили рентгенограмму от образца, находящегося в размягченном состоянии при  $230^\circ$ , когда все рефлексы от кристаллического состояния практически отсутствовали, и таким образом выявили характер рентгеновской картины от расплава — наличие на рентгенограмме узких колец, характеризующих образование жидкокристаллической фазы. Все дальнейшие работы мы проводили с твердыми образцами, полученным быстрым охлаждением (закалкой) расплава, находящегося в жидкокристаллическом состоянии. Рентгенограммы получали на установке, состоящей из высоковольтного источника питания ВИП-50-60, рентгеновской приставки ПРФ-1 и рентгеновской камеры URK-3. Использовали излучение  $\text{Cu K}_\alpha$ , фильтрованное Ni. Последовательность проведения опытов следующая:



Исходный образец, полученный после полимеризации, находится в кристаллическом состоянии. Межплоскостные расстояния  $d$ , рассчитанные из рентгенограмм исходного неориентированного образца после полимеризации, составляют 20,2; 13,6; 11,9; 10,1; 8,60; 7,45; 6,99; 6,42; 4,35; 4,16; 3,65; 3,47; 3,26; 3,12 и 3,00 Å.

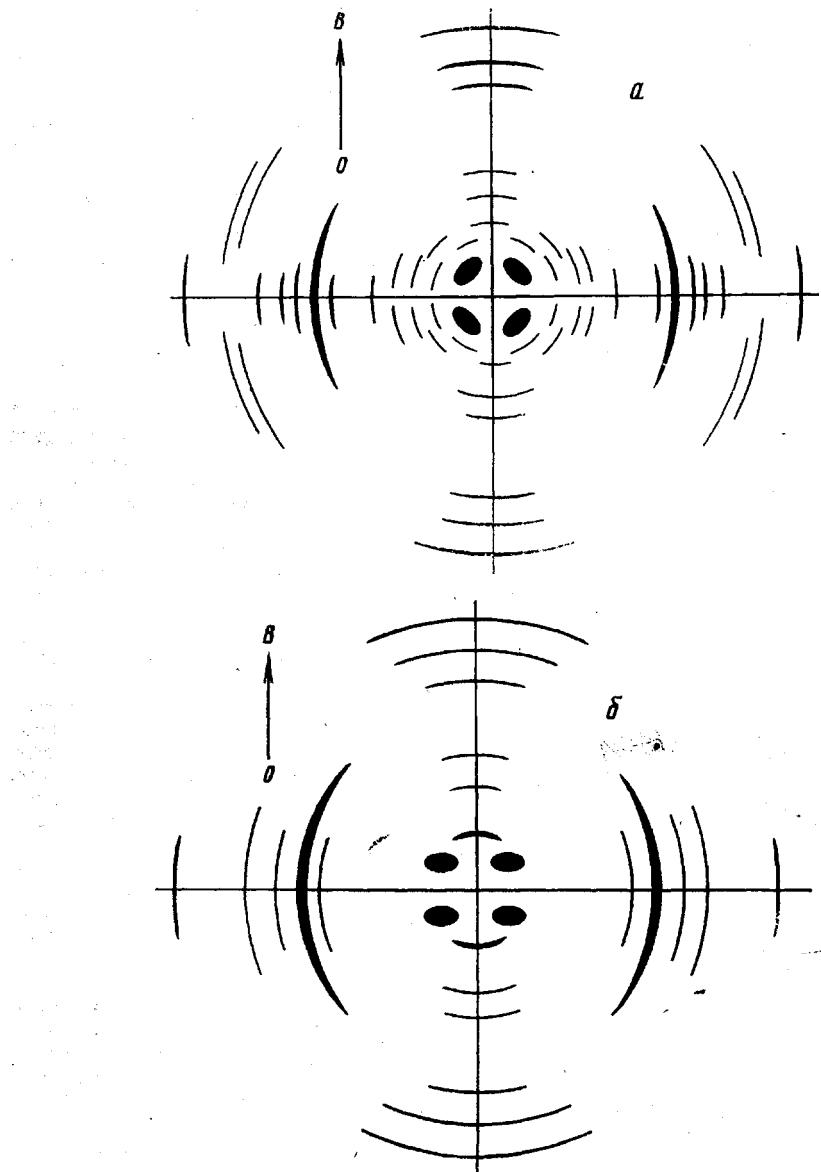


Рис. 1. Схема рентгенограммы от ориентированного образца в кристаллическом состоянии (а) и от ориентированного закаленного жидкокристаллического образца (б);  $OB$  – направление линий напряженности магнитного поля (ось текстуры)

При нагревании его до 230–250° полимер переходит в расплав с образованием жидкокристаллической фазы (при дальнейшем повышении температуры вплоть до 310° не наблюдается перехода в изотропное состояние, а происходят необратимые деструктивные изменения, препятствующие обратному переходу в кристаллическое состояние при охлаждении). Как

мы отметили выше, полимер термически нестабилен и невозможно было провести длительные экспозиции для получения полной и отчетливой рентгеновской картины от расплава. На рентгенограмме выявились только два узких кольца: внутреннее с  $d=20,2 \text{ \AA}$  и внешнее с  $d=4,49 \text{ \AA}$ . При быстром охлаждении (закалке) образец переходит в твердое состояние с образова-

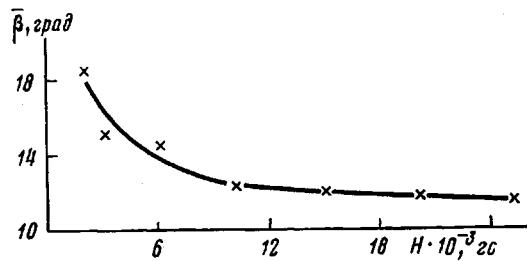


Рис. 2. Зависимость среднего угла ориентации кристаллитов  $\beta$  от напряженности магнитного поля  $H$

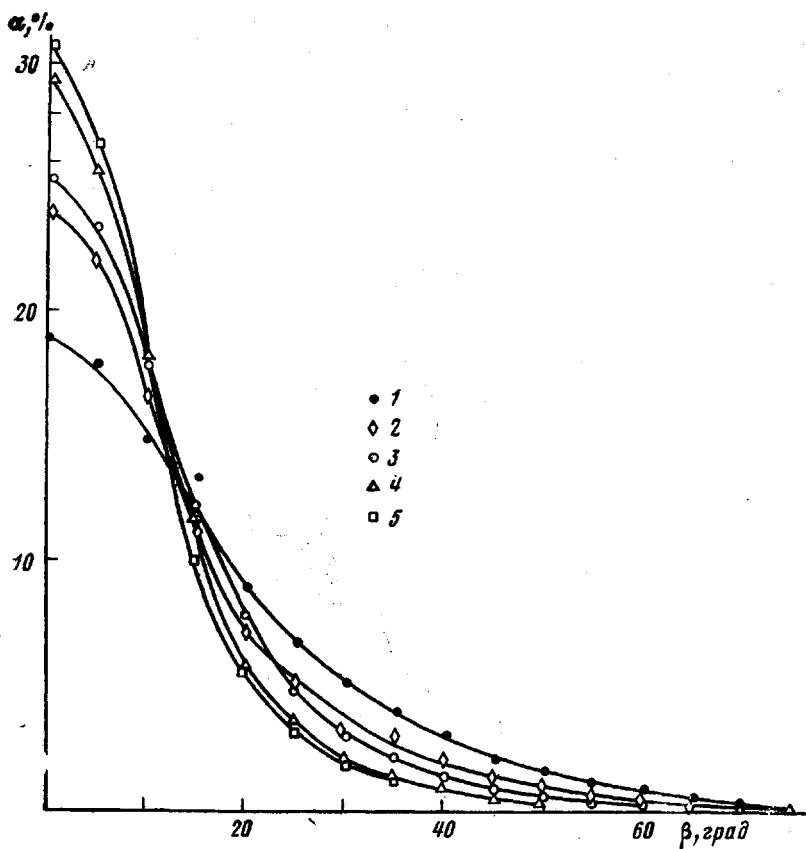


Рис. 3. Распределение количества ориентированных кристаллитов  $\alpha$  по углам ориентации  $\beta$  при различных напряженностях магнитного поля  $H$ , гс: 2 000 – (1), 3 000 – (2), 6 000 – (3), 10 000 – (4), 25 000 – (5)

нием малоупорядоченной структуры. При этом  $d=20,2 \text{ \AA}$  остается неизменным, а  $d=4,49 \text{ \AA}$  уменьшается до  $d=4,34 \text{ \AA}$ . Медленное охлаждение расплава приводит к кристаллизации, и образец возвращается в исходное состояние.

При выдерживании расплава в течение нескольких минут в магнитном поле напряженностью  $H=25\,000 \text{ гс}$  происходит ориентация жидкокристал-

лических доменов; при медленном охлаждении образец кристаллизуется в ориентированном состоянии. Рентгенограмма этого образца характеризуется наличием рефлексов от трехмерного порядка рис. 1, а. Быстрое охлаждение (закалка) расплава в магнитном поле фиксирует ориентированное состояние молекул в расплаве. Рентгенограмма представлена на рис. 1, б.

Необходимо отметить, что при растворении ПФСБ в трифторуксусной кислоте с последующим испарением растворителя в магнитном поле ориентирующего действия магнитного поля не наблюдается. Это свидетельствует об отсутствии в растворе жидкокристаллической структуры. Рентгенограмма этого образца отличается от рентгенограммы исходного кристаллического полимера. Это свидетельствует об образовании при кристаллизации полимера из раствора в трифторуксусной кислоте кристаллической модификации, отличной от первоначальной.

При сравнении рентгенограмм рис. 1, а и рис. 1, б видно, что на экваторе рентгенограммы закаленного расплава наблюдается несколько узких рефлексов, которые по своему расположению совпадают с рефлексами от кристаллического образца. Положение меридианальных рефлексов несколько иное. На рентгенограмме рис. 1, а имеется рефлекс на третьей слоевой, а на второй слоевой рефлекса нет, на рис. 1, б наоборот. Область распространения меридианальных рефлексов одна и та же.

По меридианальным рефлексам рентгенограмм были определены периоды идентичности вдоль линий напряженности магнитного поля, т. е. вдоль оси текстуры: 31,3 Å для молекул, находящихся в кристаллическом состоянии, и 30,8 Å для молекул в закаленном расплаве. Зная длины связей и валентные углы, мы рассчитали проекцию длины полностью вытянутой мономерной единицы на ось текстуры и получили величину 31,4 Å\*.

Из полученных данных можно сделать вывод, что молекулы ПФСБ в кристаллическом состоянии обладают полностью вытянутой конформацией и что конформация молекул в закаленном расплаве незначительно отличается от конформации молекул в кристаллическом состоянии.

Мы определили влияние напряженности магнитного поля  $H$  на ориентацию жидкокристаллических доменов. На рис. 2 представлена зависимость среднего угла ориентации кристаллитов  $\beta$ , определенного по полуширине наиболее интенсивного экваториального рефлекса, от  $H$  для кристаллического полимера, полученного при охлаждении расплава, а на рис. 3 — распределение ориентированных кристаллитов по углам ориентации при различных  $H$ . Из рис. 2 видно, что средний угол ориентации  $\beta$  с ростом напряженности магнитного поля сначала быстро уменьшается до  $12^\circ$  при  $H=10\,000$  гс, а затем практически не изменяется. Из рис. 3 видно, что с увеличением  $H$  процент ориентированных кристаллитов увеличивается в направлении оси ориентации и достигает 30% при  $H=10\,000$  гс. Более 70% кристаллитов ориентированы в пределах  $10^\circ$ .

Таким образом, в результате проведенной работы установлено, что молекулы ПФСБ, содержащие мезогенные группы в основной цепи, в расплаве находятся в жидкокристаллическом состоянии, и изучены морфологические свойства этого полимера.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
24 X 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, В кн. Liquid Crystalline Order in Polymers, ed. A. Blumshtein, N. Y., 1978.
2. Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 97.
3. В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A19, 923, 1977.
4. A. Blumshtein, Macromolecules, 10, 872, 1977.
5. J. L. White, J. F. Tellers, J. Appl. Polymer Sci., 33, 137, 1978.

\* Авторы благодарят И. С. Милевскую за составление и расчет программы.