Том (А) XXIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1981 № 7

УДК 541.64:539.27

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ *п*-ОКСИ-*п*′-*н*-АМИЛОКСИАЗОБЕНЗОЛА

Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В., Константинов И. И., Америк Ю. Б.

Методом широкоуглового рассеяния рентгеновых лучей исследованы полимеры с боковыми мезогенными группами на основе *п*-окси-*п*′-амилоксиазобензола и различной природой основной цепи в широком интервале температур. В исследованных полимерах реализуется слоевая упаковка смектического типа. Обнаружен интересный факт возрастаний степени совершенства слоевой упорядоченности с температурой при сохранении размера слоевого мотива и незначительном изменении ближней упорядоченности мезогенных групп в слоях.

Термодинамические параметры, тип структурной организации и релаксационные процессы жидкокристаллических полимеров с боковыми мезогенными группами определяются не только жесткостью основных цепей и природой мезогенных групп, но и характером присоединения последних к основной цепи [1—9]. Некоторые авторы считают, что термотропный мезоморфизм проявляют только те полимеры, у которых боковые мезогенные группы связаны с основной цепью через гибкие, например полиметиленовые, мостики [6]. Однако как ранее было показано [1—3, 8—10], полимеры с мезогенными группами, непосредственно связанными с основными цепями, также проявляют мезоморфизм. Такие полимеры характеризуются более высокими температурами стеклования T_c, а также температурами перехода из анизотропного расплава в изотропный расплав $T_{а\to и}$ по сравнению с полимерами, в которых те же боковые группы и основные цепи разделены гибкими мостиками [10].

В данной работе выполнено рентгенографическое исследование структуры жидкокристаллических термотропных полимеров, мезогенные группы которых связаны с полиакрилатной или полиметакрилатной цепью. Исследовано также влияние наличия немезогенных звеньев на упорядоченность жидкокристаллической фазы в сополимере.

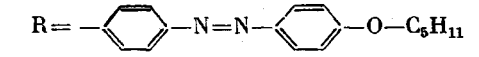
Были изучены поли-*п*-акрилоилокси-*п*′-амилоксиазобензол (ПА-5), поли-*п*-метакрилоилокси-*п*′-амилоксиазобензол (ПМ-5) и сополимер *п*-метакрилоилокси-*п*′-амилоксиазобензола с *н*-бутилметакрилатом (сополимер) состава 1 : 1. Синтез этих соединений описан ранее [9]. Согласно константам сополимеризации [11], строение макромолекул сополимера имеет тенденцию к чередованию звеньев.

В качестве интервала жидкокристаллического состояния традиционно принимается температурный интервал между T_c и $T_{а\to и}$. Ниже T_c исследуемые полимеры по существу представляют собой стекла с жидкокристаллической структурой. T_c полимеров определяли по данным термомеханического анализа, а $T_{а\to и}$ по данным поляризационной микроскопии (для сополимера). Методом термогравиметрического анализа было показано [9], что значения $T_{а\to и}$ для ПА-5 и ПМ-5 лежат выше температуры деструкции и деполимеризации (>270°). Температуры переходов исследуемых полимеров приведены в табл. 1.

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновых лучей получали на дифрактометре, разработанном нами для исследования структуры жидких и аморфных полимеров.

Таблица 1

Химическая структура и термические свойства полимеров



Полимер	Структурная формула звена	Температуры переходов	
		T_c	$T_{а\to и}$
ПА-5	$-(CH_2-CH)_n-$ O=C O R	75	>270
ПМ-5	CH_3 $-(CH_2-C)_n-$ O=C O R	135	>270
Сополимер	CH_3 CH_3 $-(CH_2-C-CH_2-C)_n-$ O=C O=C O O C_4H_9 R	90	175

В дифрактометре использована схема съемки по Дебаю — Шерреру. Исследуемый образец помещали в центре вакуумированной камеры. Излучение медного анода монохроматизировали отражением от кристалла пиролитического графита в первичном пучке. Съемку проводили в режиме автоматического шагового сканирования детектора. Регистрирующая аппаратура функционировала в мониторном режиме. В качестве счетно-анализирующей аппаратуры использовали комплекты VAV-100 («Мессэлектроник», ГДР). При съемке кривых интенсивности в интервале углов 1,5–30° ширина приемной щели детектора составляла 0,28° при шаге сканирования 5′–10′. Для получения данных по температурной зависимости интенсивности малоугловых максимумов использовали приемную щель детектора шириной 0,56°. При высокотемпературных исследованиях образцы помещали в микротермостат рентгеновской камеры, температуру которой регулировали с точностью ±1°. Нормировку кривых рассеяния к одинаковой интенсивности первичного пучка и к одному рассеивающему объему проводили по известной методике [12].

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновых лучей полимерами снимали при комнатной температуре в стеклообразном состоянии и при 150° в жидкокристаллическом состоянии.

На рис. 1, *а* приведены кривые рассеяния ПА-5, каждая из которых имеет по четыре максимума. В жидкокристаллическом состоянии помимо незначительного изменения в положениях максимумов наблюдается резкое повышение интенсивности первых трех и некоторое повышение интенсивности четвертого диффузного максимума.

Кривые рассеяния ПМ-5 имеют по три максимума (рис. 1, *б*). Два достаточно резких максимума расположены в области небольших углов, третий диффузный максимум находится в интервале широких углов рассеяния. При переходе в мезофазу интенсивность первого малоуглового максимума возрастает более чем в 2 раза, тогда как интенсивность второго максимума относительно фона меняется незначительно. Следует также отметить незначительное возрастание интенсивности диффузного максимума, его сдвиг в сторону меньших углов рассеяния.

На кривых рассеяния сополимера также имеется по три максимума (рис. 1, *в*). В целом картина температурных изменений кривой рассеяния

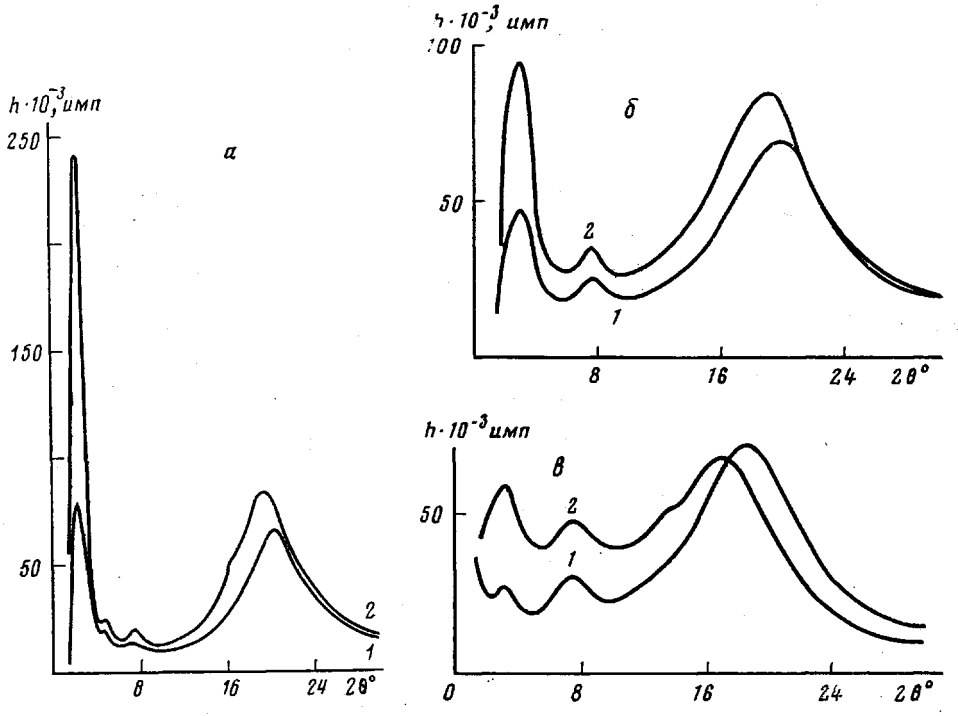


Рис. 1. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновых лучей для образцов ПА-5 (*а*), ПМ-5 (*б*) и сополимера (*в*) при температурах 20 (*1*) и 150° (*2*)

сополимера на небольших углах близка к наблюдаемой для ПМ-5. Однако в этой области рассеяния следует отметить существенное повышение фона в жидкокристаллическом состоянии. Третий диффузный максимум сополимера в отличие от ПА-5 и ПМ-5 уменьшается при 150°.

В табл. 2 приведены некоторые характеристики дифракционных кривых для исследуемых полимеров: межплоскостные расстояния d, интенсивность максимумов h и степень диффузности k (отношение полуширины максимума к его высоте) [13].

Из табл. 2 следует, что в ряду ПА-5—ПМ-5—сополимер интенсивность первого максимума как в стеклообразном состоянии, так и жидкокристаллическом резко уменьшается. Кроме того, межплоскостные расстояния для ПА-5, соответствующие первому, второму и третьему максимумам, в пределах возможных ошибок, соотносятся как 6 : 3 : 2, тогда как для ПМ-5 и сополимера такой закономерности не наблюдается.

Температурные зависимости интенсивности первого максимума для исследуемых полимеров представлены на рис. 2. Оказалось, что ход этой зависимости для ПА-5 значительно отличается от ПМ-5. Если для ПА-5 по мере нагревания происходит непрерывное возрастание интенсивности максимума, то для ПМ-5 интенсивность возрастает до T_c, а затем незначительно уменьшается. В случае сополимера интенсивность максимума линейно увеличивается во всем интервале температур от комнатной до 180°. Этим сополимер существенным образом отличается от ПМ-5. Следует отметить, что для всех исследуемых полимеров происходят обратимые изменения интенсивности первого максимума.

Соотношение величин межплоскостных расстояний для первых трех максимумов кривой рассеяния ПА-5 и идентичность изменения их интенсивности при переходе от стеклообразного состояния к жидкокристаллическому позволяет связывать эти максимумы с различными порядками отражения от единой системы плоскостей с периодом, равным ~36 Å. Следовательно, этот полимер можно отнести к жидкокристаллическим сис-

Таблица 2

Параметры максимумов дифракционных кривых полимеров

Полимер	d, ±1 Å	k	$h \cdot 10^3$, имп	d, ±0,6 Å	k	$h \cdot 10^3$, имп
	1 максимум			2 максимум		
ПА-5 (20°)	36,5	0,03	72	18,8	–	1,8
ПА-5 (150°)	35,0	0,01	216	18,7	–	4,6
ПМ-5 (20°)	28,0	0,07	29	11,6	0,19	7,0
ПМ-5 (150°)	27,8	0,03	68	11,5	0,17	8,0
Сополимер (20°)	27,6	0,20	5	11,8	0,25	9,5
Сополимер (150°)	28,0	0,09	18	11,8	0,24	9,0

Полимер	d, ±0,2 Å	$h \cdot 10^3$, имп	d, ±0,05 Å	k	$h \cdot 10^3$, имп
	3 максимум		4 максимум		
ПА-5 (20°)	12,1	2,5	4,40	0,11	53
ПА-5 (150°)	11,8	7,0	4,56	0,09	67
ПМ-5 (20°)	–	–	4,42	0,13	50
ПМ-5 (150°)	–	–	4,80	0,12	61
Сополимер (20°)	–	–	4,86	0,13	55
Сополимер (150°)	–	–	5,22	0,17	43

Примечание. Значение k для третьего максимума не рассчитывалось.

темам смектического типа [14, 15], характеризующимся слоевой упаковкой высокой степени совершенства с периодом идентичности 36 Å. Расчеты показывают, что для ПА-5 расстояние от оси макромолекулярной цепи до конца мезогенной группы равно 22 Å. В этом случае межплоскостному расстоянию, равному 36 Å, вероятно, соответствует двухслоевая упаковка с согласованным наклоном мезогенных групп в слоях на угол 35°, либо расположение мезогенных групп типа «шеврон» с углом между ними 110°.

Значительное возрастание интенсивности первых трех максимумов при температуре выше T_c показывает, что упорядоченность слоевого типа при переходе из стеклообразного состояния в жидкокристаллическое становится намного совершеннее. В то же время периодичность мотива остается неизменной.

Диффузный максимум кривой рассеяния ПА-5 связан с упаковкой боковых мезогенных групп [13, 14]. Увеличение его интенсивности и уменьшение степени диффузности при переходе в жидкокристаллическое состояние свидетельствует о незначительных изменениях боковой упаковки мезогенных групп внутри слоев.

Наличие интенсивных малоугловых максимумов на кривой рассеяния ПМ-5 также позволяет отнести структуру этого полимера к смектическому типу. Однако структура ПМ-5 существенным образом отличается от структуры ПА-5. Межплоскостные расстояния, отвечающие двум малоугловым максимумам, отличаются более чем в 2 раза, поэтому они не могут быть сопоставлены с отражениями различных порядков от единой системы плоскостей. Кроме того, при той же природе мезогенных групп величина межплоскостного расстояния для первого максимума в ПМ-5 меньше, чем в ПА-5, что свидетельствует о перестройке слоевой структуры в ПМ-5. Вероятно, ее можно представить как двухслойную упаковку с углом наклона в слоях, равным 50°. Для установления истинности этой модели необходимы детальные исследования ориентированного образца.

Снижение интенсивности и увеличение диффузности первого максимума ПМ-5 по сравнению с ПА-5, а также отсутствие у него отражений более высокого порядка свидетельствуют о большей дефектности слоевой структуры этого полимера. Это, очевидно, связано со стерическими эф-

фектами и повышенной жесткостью макромолекул ПМ-5, обусловленными наличием групп α-CH_3. Очень слабая температурная зависимость второго малоуглового максимума кривой рассеяния ПМ-5 (рис. 1, *б*), его положение и большая диффузность не позволяют объяснить его возникновение образованием слоевой упорядоченности смектического типа.

Рассматривая температурные изменения структуры ПМ-5 на основании изменения интенсивности первого малоуглового максимума и широкоуглового диффузного максимума, можно отметить, что для этого полимера характерно повышение степени слоевой упорядоченности и упаковки мезогенных групп в слоях при переходе из стеклообразного состояния в жидкокристаллическое.

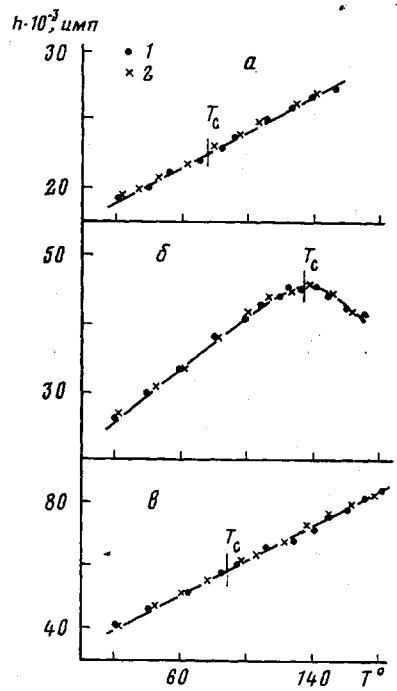


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности первого дифракционного максимума для полимеров ПА-5 (*а*), ПМ-5 (*б*) и сополимера (*в*) в условиях нагревания (*1*) и охлаждения (*2*) образцов

Из сопоставления рис. 1, *б* и *в* видно, что наиболее характерные особенности дифракционных кривых ПМ-5 находят отражение в кривых сополимера. Это позволяет отметить в принципе идентичный характер жидкокристаллической структуры обоих полимеров как в стеклообразном, так и в жидкокристаллическом состояниях. Очевидно, для образования структуры жидкокристаллического типа в сополимере необходимо агрегирование участков полимерных цепей, содержащих мезогенные группы, причем наиболее полное проявление жидкокристаллической структуры следует ожидать при завершенности процесса сегрегации разнородных звеньев сополимера. Значительное повышение интенсивности диффузного рассеяния на кривой сополимера по сравнению с ПМ-5 в области малых углов может быть следствием процессов микрофазового расслоения. Однако сопоставление интенсивностей первого малоуглового максимума ПМ-5 и сополимера показывает, что в последнем случае слоевой мотив выражен намного слабее, чем это можно было бы ожидать из состава сополимера. Очевидно, это связано с внедрением немезогенных звеньев бутилметакрилата в жидкокристаллические агрегаты, образуемые мезогенными группами.

Одним из характерных отличий сополимера от ПМ-5 является уменьшение интенсивности широкоуглового максимума при переходе от комнатной температуры к 150°. Для объяснения этого необходимо учитывать влияние изменения ближней упорядоченности немезогенных звеньев на общую картину рассеяния. Известно, что при повышении температуры широкоугловые максимумы обычных аморфных гибкоцепных полимеров уменьшаются и уширяются [15]. Причиной этого является ухудшение ближней упорядоченности фрагментов цепей. В случае сополимера на дифракционной картине наблюдается наложение максимумов, обусловленных ближней упорядоченностью фрагментов бутилметакрилатных звеньев и ближней упорядоченностью мезогенных групп в слоях. Соответствующие вклады нельзя разделить, поэтому эффект, выраженный в виде уширения диффузного максимума, не может быть свидетельством ухудшения упаковки мезогенных групп.

Температурные зависимости интенсивности первого дифракционного максимума исследуемых полимеров отражают изменения степени слоевой упорядоченности (рис. 2). Экспериментальные данные показывают, что переход через температуру стеклования в общем не приводит к существенной перестройке структуры жидкокристаллических полимеров. Для каждого полимера характерно значительное совершенствование слоевой структуры при повышении температуры как в пределах стеклообразного, так и жидкокристаллического состояния. Однако в случае ПМ-5 выше T_c происходит незначительное понижение степени совершенства слоевой упаковки. Напротив, для сополимера характерно совершенствование слоевого мотива и в области $T_{а\to н}$.

В настоящее время трудно дать однозначную интерпретацию этому факту. Возможно, что в этом случае проявляется влияние скелета основной цепи и возникновение гетерофазных флуктуаций в предпереходном состоянии, которое для полимеров реализуется в широком температурном интервале.

Наблюдаемые различия температурной зависимости степени слоевой упорядоченности полимеров, в частности в области T_c, связано, очевидно, с особенностями строения основной цепи, ее жесткостью и протеканием процессов фазового расслоения.

Таким образом, для всех изученных полимерных систем характерно существование слоевой структуры смектического типа как в стеклообразном, так и в жидкокристаллическом состоянии. Характер слоевой упаковки для полимеров с акриловой и метакриловой основной цепью существенно различается. Введение 50% немезогенных звеньев в полиметакриловую цепь не разрушает слоевую структуру, присущую ПМ-5, но делает ее более дефектной. Нами впервые обнаружена необычная температурная зависимость характеристик слоевой структуры полимерных жидких кристаллов. Показано, что в полимерных системах исследуемого класса с ростом температуры происходит значительное повышение степени совершенства слоевой упаковки при сохранении размера слоевого мотива и несколько изменяется ближняя упорядоченность мезогенных групп в слоях. Аналогичная температурная зависимость интенсивности основного дифракционного максимума была обнаружена для ряда кремнийорганических полимеров [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Konstantinoff I. I., Amerik Yu. B., Vogel L., Demus D.* Polymerisation und Vorumwandlungserscheinunger kristalliner Monomere mit anisotropen Eigenschaften.— Wiss. Z. Univ. Halle, 1973, B. 22, № 5, S. 39.
2. *Frosini V., Magagnini P. L., Newman B. A.* Calorimetric Study of Free — Radical Polymerized Poly-(*p*-biphenyl Acrylate) and Poly-(*p*-cyclohexylphenyl Acrylate).— J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 1, p. 23.
3. *Frosini V., Magagnini P. L., Newman B. A.* The Crystalline Character of Atactic Poly-(*p*-Biphenylacrylate) and Poly-(*p*-Cyclohexylphenylacrylate) in their Dynamic Mechanical Response.— J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 12, p. 2239.
4. *Wendorff J. H., Finkelmann H., Ringsdorf H.* X-Ray Diffraction Studies on Mesomorphic Order in Polymer.— ACS Symposium Series, 1978, v. 74, p. 12.
5. *Finkelmann H., Ringsdorf H., Siol W., Wendorff J. H.* Enantiotropic (Liquid Crystalline) Polymers: Synthesis and Models.— ACS Symposium Series, 1978, v. 74, p. 22.
6. *Finkelmann H., Happ M., Portugal M., Ringsdorf H.* Liquid Crystalline Polymers with Biphenyl-Moieties as Mesogenic Group.— Makromolek. Chem., 1978, v. 179, № 10, p. 2541.
7. *Finkelmann H., Naegele D., Ringsdorf H.* Orientation of Nematic Liquid Crystalline Polymers in the Electric Field.— Makromolek. Chem., 1979, v. 180, p. 803.
8. *Шибаев В. П., Моисеенко В. М., Лукин Н. Ю., Кузнецов Н. А., Роганова З. А., Смолянский А. Л., Платэ Н. А.* Гребнеобразные жидкокристаллические полимеры с боковыми группами, моделирующими смектический тип жидких кристаллов.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2122.
9. *Konstantinov I. I.* Liquid Crystalline Properties of some monomeric Azo- and Azoxybenzenes and their Polymers.— J. Phys., 1979, t. 40, Colloq. C3, suppl. № 4, p. 475.

10. *Grebneva V. S., Khodzhaeva V. L., Shishkina M. V., Sitnov A. A., Amerik Y. B., Konstantinov I. I.* Liquid Crystalline Behaviour of Polymers on the Basis of *p*-Butyloxyphenyl *p*-hydroxybenzoate.– In: 3rd Liquid Crystal Conference of Socialist Countries, Budapest, 1979, Abstracs C–5.
11. *Константинов И. И., Савинецкая Г. А., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А.* Термотропные жидкокристаллические сополимеры *п*-метакрилоилокси-*п*-*н*-амилоксиазобензола с *н*-бутилметакрилатом.– II Конференция социалистических стран по жидким кристаллам, Солнечный берег, 1977, Тезисы F-22, с. 283.
12. *Hermans P., Weidinger A.* On the Determination of the Crystalline Fraction of Polyethylenes from X-Ray Diffraction.— Makromolek. Chem., 1961, B. 44–46, S. 24.
13. *Clough S., Blumstein A., Vries de A.* X-Ray Diffraction from Polymer with Mesomorphic Order.— ACS Polymer Preprints, 1977, v. 18, p. 1.
14. *Vries de A.* X-Ray Studies of Liquid Crystals: V. Classification of Thermotropic Liquid Crystals and discussion of intermolecular distances.— Pramâna, 1975, suppl. № 1, p. 93.
15. *Killian H., Bouehe K.* Röntgenographische Strukturanalyse von amorphen Polystyrol. VI.– J. Polymer Sci., 1962, v. 58, p. 311.
16. *Цванкин Д. Я., Левин В. Ю., Папков В. С., Жуков В. П., Жданов А. А., Андрианов К. А.* Новый вид температурных изменений рентгеновской дифракции от ряда полимеров.– Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, стр. 2126.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию 23.IV.1980

X-RAY STUDY OF POLYMER LIQUID CRYSTALS ON THE BASIS OF *p*-OXY-*p'*-*n*-AMYLOXYAZOBENZENE

Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V., Konstantinov I. I., Amerik Yu. B.

Summary

The polymers with side mesogenic groups on the basis of *p*-oxy-*p'*-amyloxyazobenzene and various types of the main chain have been studied by wide angle X-ray diffraction in the wide temperature range. In these polymers the layer packing of smectic type is realized. Increasing of the degree of layer ordering with temperature when of dimensions of layer structure are maintained and improving of short-range ordering of mesogenic groups in layers is found.