ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXV 1983 № 3

УДК 541.64:539.2

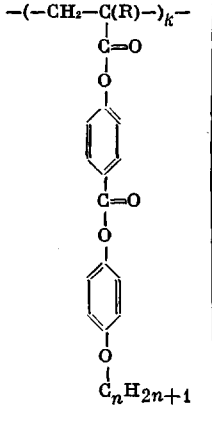
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕКТИЧЕСКОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ В ПОЛИМЕРАХ С АКРИЛАТНОЙ И МЕТАКРИЛАТНОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ

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

Проведены структурные исследования полимеров с различной основной цепью методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии. Определены структурные характеристики полимеров с разным строением боковых мезогенных групп (толщины смектических слоев, параметры разупорядоченности слоевой упаковки, размеры слоевых пакетов, флуктуации электронной плотности). Показано, что степень совершенства слоевой структуры в полимерах с метакрилатными основными цепями значительно ниже, чем в соответствующих полимерах с акрилатными основными цепями.

Характер жидкокристаллической упорядоченности в полимерах с боковыми мезогенными группами существенным образом зависит от строения основной полимерной цепи. Изменение жидкокристаллической структуры, происходящее при замене основной цепи, отмечается многими авторами на примере сопоставления структур полимеров акрилатного и метакрилатного рядов [1–6]. При этом направленность указанных изменений может быть прямо противоположной. Так, в холестеринсодер-

Характеристики исследуемых полимеров

Строение мономерного звена	Полимер *	T_c, К	T^{**}, К	d_1, нм	d_2, нм	d_3, нм	d_4, нм	L, нм	$\langle\Delta\rho\rangle^2$, эл·моль/см³	g, %
	ПМ-16 (R = CH_3)	433	500	4,6±0,2	—	—	0,450	—	—	—
	ПА-16 (R = H)	373	460	6,4±0,3	—	—	0,430	—	—	—
	ПМ-4 (R = CH_3)	410	530	3,53±0,02	1,76	—	0,467	18	$0{,}6\cdot10^{-2}$	9
	ПА-4 (R = H)	370	520	3,75±0,02	1,85	1,24	0,452	22	$0{,}4\cdot10^{-2}$	6

* Цифра при сокращенном названии полимера соответствует величине n в алкильном радикале.

** Температура перехода из жидкокристаллического состояния в изотропное.

жащих полимерах замена основной метакрилатной цепи на акрилатную приводит к потере мезоморфизма [3, 5]. В полимерах же с азобензольными и бифенильными боковыми группами замена метакрилатной основной цепи на акрилатную способствует улучшению упорядоченности в системе [1, 6]. Следовательно, для установления общих закономерностей формирования жидкокристаллической структуры в полимерах с различ-

чой природой основной цепи необходимы детальные структурные исследования широкого круга полимеров акрилатного и метакрилатного рядов с различным строением боковых групп.

В настоящей работе нами проведено сравнительное структурное исследование полимеров с акрилатной и метакрилатной основной цепью и боковыми мезогенными группами различного строения ПМ-16 — ПА-16

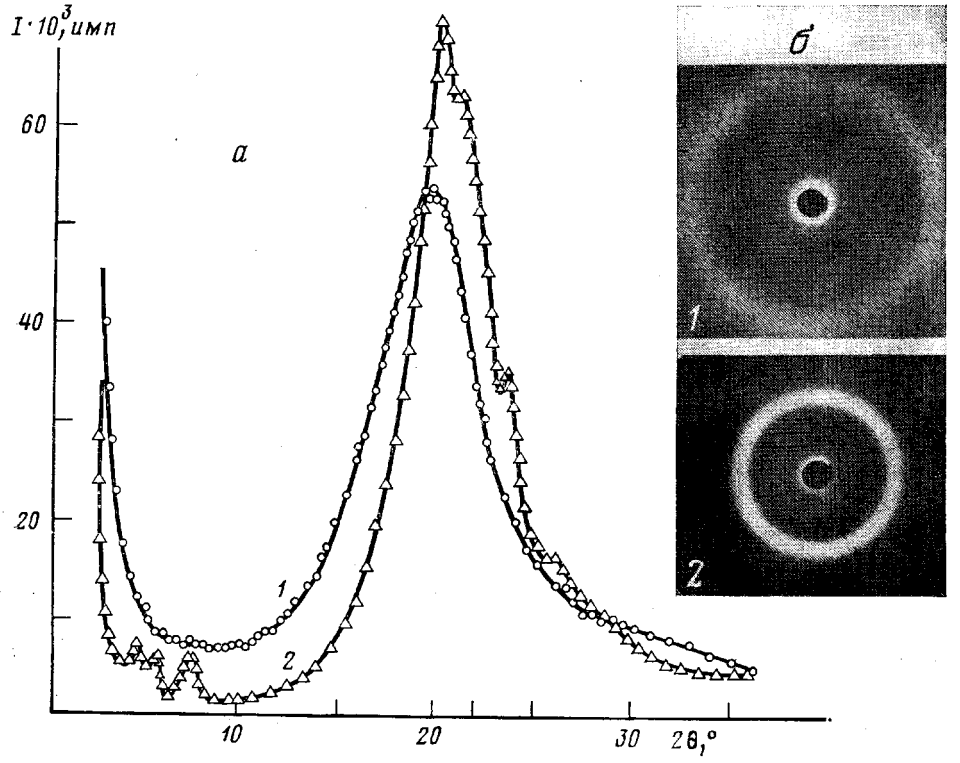


Рис. 1. Кривые рассеяния рентгеновских лучей полимерами в больших углах (*а*) и малоугловые фоторентгенограммы (*б*) полимеров ПМ-16 (*1*) и ПА-16 (*2*)

и ПМ-4 — ПА-4 (таблица). Синтез полимеров описан ранее в работах [7, 8].

Для рентгенографического исследования полимеров в больших углах использовали образцы в виде прессованных таблеток толщиной 1 мм. Для малоугловых исследований полимеры получали в виде пленок толщиной 0,5 мм на лавсановой подложке толщиной 10 мкм из растворов полимеров в бензоле. Для удаления остаточного растворителя и для отжига полимеры выдерживали в вакууме при температуре на 5–10° ниже T_c в течение 6–8 ч.

Для исследования структуры полимеров использовали метод рассеяния рентгеновских лучей в больших и малых углах. Кривые рассеяния в больших углах получали на дифрактометре ДРОН-2,0 в режиме автоматического шагового сканирования с использованием медного излучения, фильтрованного никелем. Кривые нормировали к рассеянию одинаковым объемом и к одинаковой интенсивности первичного пучка по известной методике [9]. Малоугловые фоторентгенограммы получали на камере КРМ-1.

Измерение абсолютной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для ПМ-4 – ПА-4 проводили на камере типа Кратки по обычной методике [10, 11]. Для приведения к абсолютным единицам использовали стандартный образец Кратки. Обработку малоугловых кривых проводили по программе Фонка FFSAXS [12], которая включала следующие процедуры: вычитание фона рассеяния камерой и подложкой, сглаживание данных интенсивности, вычитание фона широкоуглового рассеяния, учет коллимационных искажений (приведение к точке), нормировка кривых к абсолютным единицам.

Кривые рассеяния рентгеновских лучей в больших углах для обеих пар полимеров приведены на рис. 1, 2.

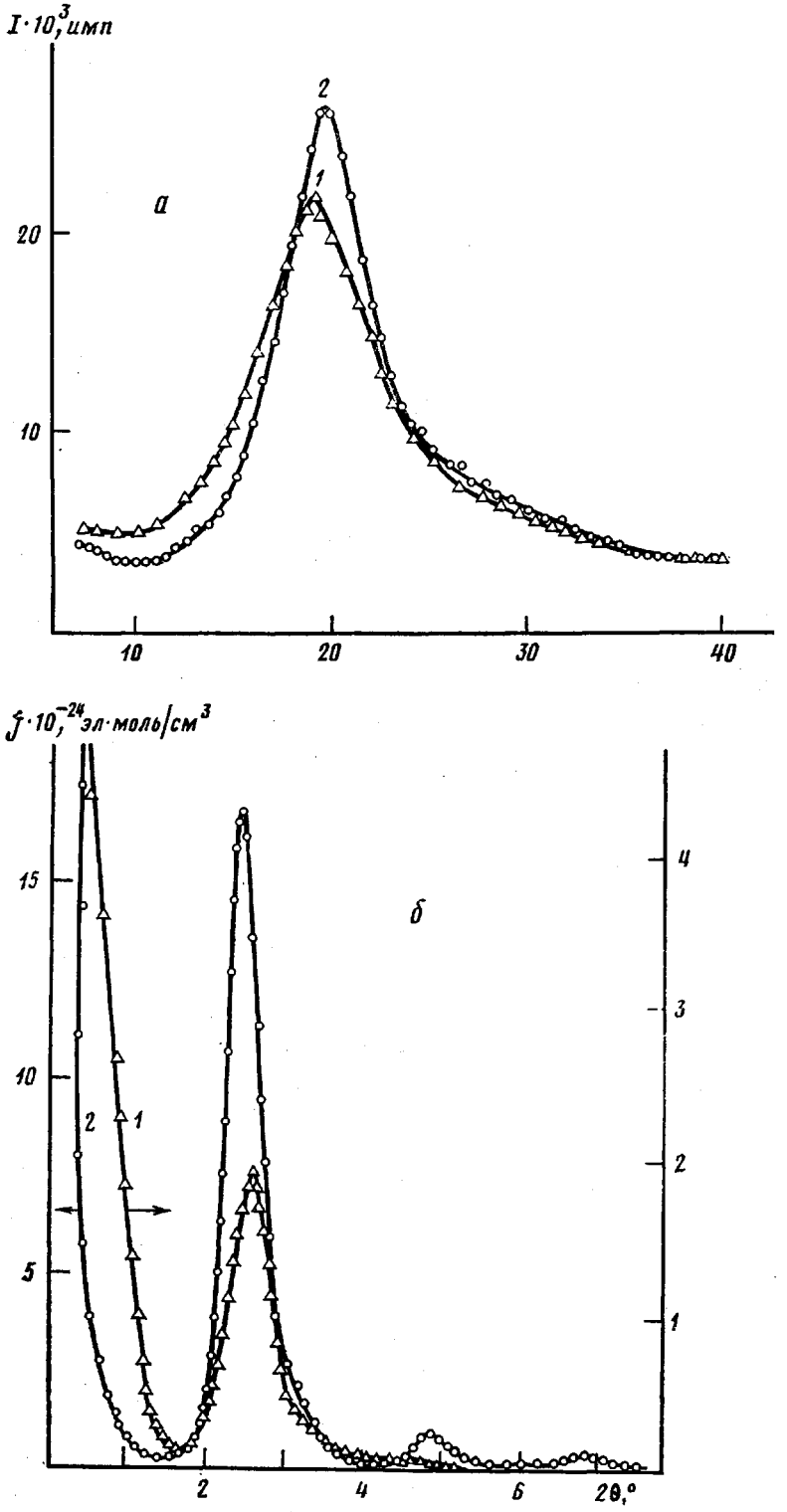


Рис. 2. Кривые рассеяния рентгеновских лучей полимерами в больших углах (*а*) и малоугловые кривые рассеяния, приведенные к точке (*б*) для ПМ-4 (*1*) и ПА-4 (*2*)

Если на кривой рассеяния ПМ-16 присутствует один диффузный максимум при 0,45 нм, то в ПА-16 на фоне такого же максимума при 0,442 нм проявляется несколько рефлексов кристаллического типа (рис. 1). Следовательно, в полимере с метакрилатной основной цепью

ПМ-16 реализуется жидкостная упаковка мезогенных групп в слоях [13]. В соответствующем полимере с акрилатной основной цепью происходит частичная кристаллизация боковых ответвлений. Кристаллическую упаковку образуют длинные гибкие хвосты, в то время как упаковка жестких ядер мезогенных групп носит жидкостный характер. Причиной такого различия внутрислоевых структур ПМ-16 и ПА-16 является различие в гибкости и подвижности основных цепей. Более гибкая акрилатная цепь позволяет боковым группам образовывать более совершенную «боковую» упаковку.

Как показано в предыдущей работе [14], при замене основной акрилатной цепи в ПА-16 на метакрилатную в ПМ-16 происходит перестрой-

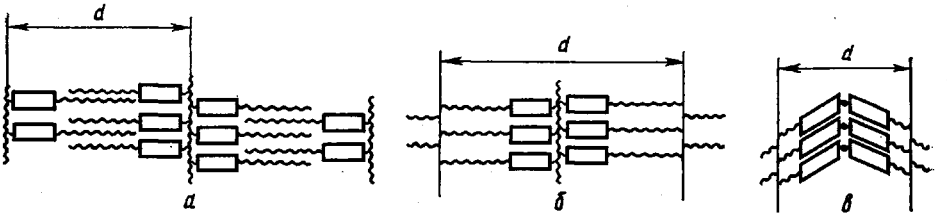


Рис. 3. Модели слоевой структуры полимеров ПМ-16 (*а*), ПА-16 (*б*) и ПМ-4 и ПА-4 (*в*)

ка обычной двухслоевой структуры с образованием упаковки макромолекул со взаимопроникновением длинных гибких хвостов (рис. 3). Соответственно изменяется и картина малоуглового рассеяния: интенсивный рефлекс при 6,4 нм в ПА-16 заменяется более слабым при 4,6 нм в ПМ-16 (рис. 1).

В широкоугловой области кривой рассеяния ПМ-4 и ПА-4 присутствует один диффузный максимум, свидетельствующий о жидкостной упаковке мезогенных групп в слоях обоих полимеров (рис. 2). Меньшая полуширина максимума и меньшие межмолекулярные расстояния в слоях ПА-4 по сравнению с ПМ-4 свидетельствуют о лучшей упорядоченности мезогенных групп, присоединенных к акрилатной цепи.

Значения толщин смектических слоев, определяемые по положению малоуглового максимума, составляют 3,53 и 3,75 нм для ПМ-4 и ПА-4 соответственно, что совпадает с ранее определенными значениями d [8, 9]. Согласно текстуррентгенограммам полимеров, боковые мезогенные группы располагаются перпендикулярно к оси основной цепи [15]. Сопоставление величины межплоскостных расстояний с поперечными размерами макромолекул вдоль полностью вытянутых мезогенных групп (l=4,2 нм) приводит к выводу о реализации в полимерах «шевронной» слоевой структуры с углом между мезогенными группами $\alpha \approx 115-120°$ (рис. 3) [15]. Различия в толщинах смектических слоев ПМ-4 и ПА-4 связаны, вероятно, с небольшими изменениями угла α и с разной разориентацией боковых групп (аналогично данным, приведенным в работе [11]).

Таким образом, тип слоевой упаковки не изменяется при замене основных цепей. Однако степени совершенства жидкокристаллической упорядоченности ПМ-4 и ПА-4 существенно разнятся.

Это проявляется в различии интенсивностей малоугловых максимумов, количества порядков отражений, интегральной ширины малоугловых максимумов и флуктуаций электронной плотности (рис. 2; таблица).

Для количественной оценки этих различий мы провели анализ уширений дифракционных профилей первого и второго порядков отражений по обычной методике [16]. Известно, что это позволяет определить как размеры областей упорядоченности L, так и величину паракристаллических нарушений структуры g. В гауссовом приближении значения L составляют 22 нм для ПА-4, т. е. корреляция в упаковке слоев охватывает шесть-семь соседних пакетов. Система таких плотноупакованных слоев, в расположении которых существует позиционная упорядоченность, называется «слоевым пакетом» [15]. Размеры слоевого пакета

для ПМ-4 уменьшаются до 18 нм и включают 5 слоев. Величина паракристаллических нарушений в упаковке слоев в ПА-4 значительно меньше, чем в ПМ-4: 6 против 9% (таблица).

Характер температурных изменений в обоих полимерах практически одинаков: при повышении температуры происходит симбатное увеличение интенсивностей максимумов и интегральной интенсивности (рис. 4). Это свидетельствует о росте концентрации жидкокристаллических обла-

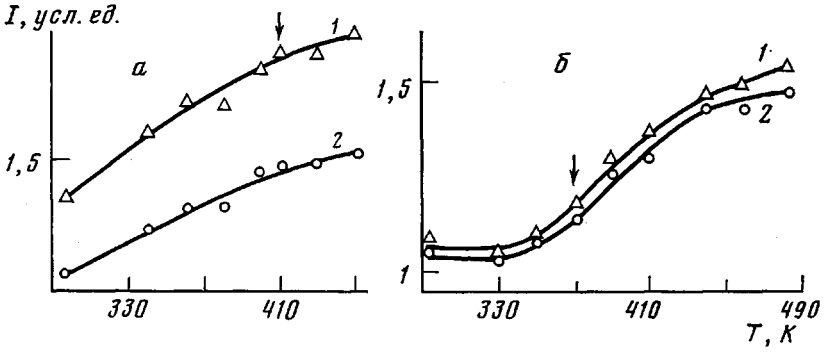


Рис. 4. Температурные изменения интенсивностей малоугловых максимумов $I_{макс}$ (*1*) и $I_{интегр}$ (*2*) для ПМ-4 (*а*) и ПА-4 (*б*) (стрелкой указано значение T_c исследованных полимеров)

стей без значительных изменений их размеров [14], что связано с «размораживанием» подвижности основной полимерной цепи [1].

Таким образом, мы можем отметить следующие характерные особенности жидкокристаллических структур полимеров с акрилатными и метакрилатными основными цепями.

Во-первых, степень совершенства внутрислоевой упаковки мезогенных групп выше в полимерах с акрилатной основной цепью. В отдельных случаях (ПА-16) может происходить частичная кристаллизация боковых групп.

Во-вторых, в зависимости от строения боковых групп замена основных цепей может приводить к полной перестройке слоевой структуры (ПМ-16 и ПА-16) или может не изменять тип упаковки (ПМ-4 и ПА-4). Однако в любом случае степень совершенства слоевой структуры смектического типа в полимерах с метакрилатной основной цепью ниже, чем в соответствующих полимерах с акрилатной основной цепью. Это проявляется в большей величине паракристаллических нарушений g, в меньших размерах слоевых пакетов L, их меньшей флуктуации электронной плотности $\langle\Delta\rho\rangle^2$. Такие отличия связаны с бо́льшими нарушениями, вносимыми в слоевую упаковку громоздкими и жесткими метакрилатными цепями.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V., Amerik Yu. B., Konstantinov I. I.* In: Adv. Liquid Cryst. Res. and Appl. / Ed. Bata L. Oxford: Pergamon Press, 1981, v. 2, p. 943.
2. *Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В., Константинов И. И., Америк Ю. Б.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1533.
3. *Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Кустова Н. Н., Платэ Н. А.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1083.
4. *Finkelmann H., Haegele D., Ringsdorf H.* In: Abstr. VIII Intern. Lignid Cristal Conf. Kyoto, 1980, p. F-3.
5. *Blumstein A., Osada Y., Clough S. B., Hsu E. C., Blumstein R. B.* Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 1, p. 56.
6. *Newman B. A., Frosini V., Magagnini P. L.* Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 1, p. 71.
7. *Кренцель Б. А., Америк Ю. Б.* Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 6, с. 1358.
8. *Grebneva V. S., Khodzaeva V. L., Shishkina M. V., Sitnov A. A., Amerik Yu. B., Konstantinov I. I.* In: Adv. Liquid Cryst. Res. and Appl. / Ed. Bata L. Oxford: Pergamon Press, 1981, v. 2, p. 959.
9. *Hermans P., Weidinger A.* Makromolek. Chem., 1961, v. 44–46, № 1, p. 24.

10. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982, с. 120.
11. *Vries de A.* Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1981, v. 63, № 2, p. 215.
12. *Vonk C. G.* J. Appl. Cryst., 1975, v. 8, № 2, p. 340.
13. *Clough S., Blumstein A.* Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 1, p. 1.
14. *Tsukruk V. V., Shilov V. V., Lipatov Yu. S., Konstantinov I. I., Amerik Yu. B.* Acta Polymerica, 1982, B. 33, № 1, S. 63.
15. *Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В., Гребнева В. С., Константинов И. И., Америк Ю. Б.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 818.
16. *Hosemann R., Baghci S. N.* Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam: North Holland P. C., 1962, p. 330.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР
Институт нефтехимического синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
14.IX.1981

STRUCTURAL FEATURES OF SMECTIC ORDERING IN POLYMERS WITH ACRYLATE AND METHACRYLATE MAIN CHAIN

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

Summary

The structure of comb-like polymers with different main chains has been studied by small- and wide-angle X-ray scattering methods. The structural characteristics of polymers with various structure of side mesogenic groups were found (thickness of smectic layers, parameters of disordering of the layered packing, dimensions of layered stacks, fluctuations of electronic density). The layered structure in polymers with methacrylate main chains was shown to be essentially less perfect than in corresponding polymers with acrylate main chains.