

УДК 541.64:539.3:543.422.4

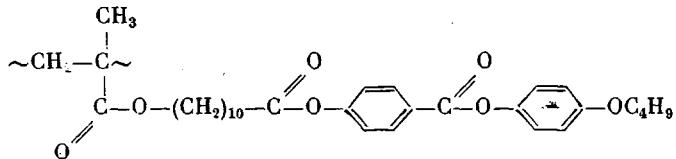
**ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ТЕРМОТРОПНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА
С БОКОВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ МЕТОДОМ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

**Ходжаева В. Л., Шишикина М. В., Гребнева В. С.,
Константинов И. И.**

Методом ИК-спектроскопии проведено сравнительное исследование ориентационных свойств термотропного жидкокристаллического полимера с боковыми мезогенными группами поли-*n*-*n*-бутилоксифенил-*n*-метакрилоато-(11-ундеканоилокси)бензоата и соответствующего мономера. Показано, что полимер, так же как и мономер, образует гомеотропно или гомогенно ориентированные жидкокристаллические пленки, в которых боковые мезогенные группы взаимно упорядочены и ориентированы в плоскости подложки или нормально к ней, а полиметиленовая цепочка, связывающая мезогенные группы с основной цепью, существует в неупорядоченном состоянии. Степень ориентации боковых мезогенных групп полимера соответствует степени ориентации молекул мономера. Сохранение гомогенной ориентации при охлаждении ниже точки затвердевания позволяет получать ориентированные пленки застеклованного полимера.

Применение низкомолекулярных соединений, обладающих жидкокристаллическими свойствами, во многих областях техники основано на их способности ориентироваться во внешних полях. При этом ориентирующее влияние подложки вблизи ее поверхности преобладает над действием внешнего электрического и магнитного полей. Это свойство низкомолекулярных жидких кристаллов использовано для получения гомогенно и гомеотропно ориентированных монокристаллических пленок с длинными осьми молекул, параллельными и перпендикулярными поверхности подложки соответственно в зависимости от способа ее обработки [1].

Представляет интерес исследовать ориентационные свойства высокомолекулярных термотропных жидкокристаллических соединений в сравнении с низкомолекулярными жидкими кристаллами аналогичного строения. Для этой цели были выбраны полимер, содержащий в боковых цепях мезогенные группы — поли-*n*-*n*-бутилоксифенил-*n*-метакрилоато-(11-ундеканоилокси)бензоат ($M_w = 1,14 \cdot 10^6$, $M_w/M_n = 3,85$)



и соответствующий мономер, синтезированные по методу [2].

По наблюдениям в поляризационном микроскопе установили, что мономер и полимер имеют мезофазы в интервалах температур 46–60 и 56–114° соответственно. Жидкокристаллическая фаза полимера переохлаждается до 51°.

Ориентированные жидкокристаллические пленки мономера и полимера исследовали методом ИК-дихроизма. Для получения гомогенной ориентации исследуемые вещества помещали в нагревательную кювету между пластинками бромистого калия или хлористого натрия, предварительно отполированными окисью хрома в одном направлении и сложенным таким образом, чтобы направления полировки пластин совпадали. ИК-спектры регистрировали в поляризованном свете на спектрофотометре UR-20 в интервале температур, охватывающем изотропную, жидкокристаллическую и твердую фазы. Изменение температуры проводили со скоростью 0,2 град/мин. Толщина образцов составляла 10–15 мкм.

Как показали измерения дихроизма полос поглощения в спектре жидкокристаллической фазы, при такой обработке подложки длинные оси боковых мезогенных групп полимера, так же как и длинные оси молекул мономера, ориентируются в плоскости подложек вдоль направления полировки.

Как видно из рис. 1, при охлаждении полимера и мономера дихроичное отношение полосы 1610 см^{-1} , вычисленное как отношение оптической плотности полосы с электрическим вектором излучения, параллельным

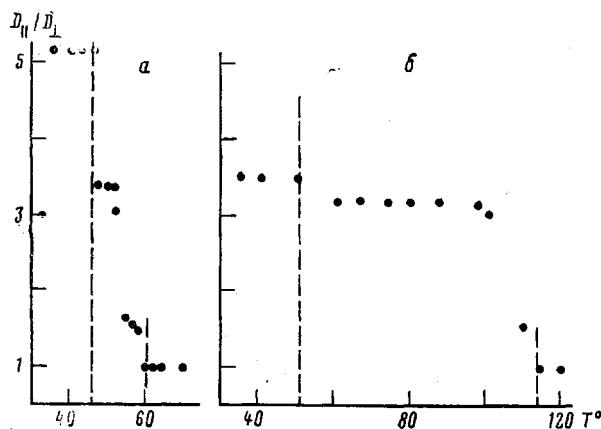


Рис. 1. Температурная зависимость дихроичного отношения полосы 1610 см^{-1} в ИК-спектре гомогенно ориентированных жидкокристаллических пленок мономера (а) и полимера (б)

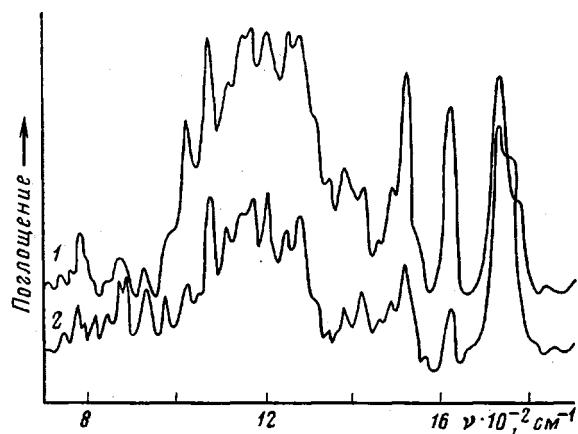


Рис. 2. ИК-спектры в поляризованном свете пленки застеклованного полимера с гомогенной ориентацией. Электрический вектор излучения параллелен (1) и перпендикулярен направлению преимущественной ориентации (2)

направлению преимущественной ориентации образца, к оптической плотности полосы с электрическим вектором, перпендикулярным этому направлению, увеличивается от единицы в спектре изотропного расплава до 3,2 в спектре жидкокристаллической фазы. При дальнейшем охлаждении мономер кристаллизуется при 46° , что сопровождается резким возрастанием дихроичного отношения до 5,0. При переходе полимера из жидкокристаллического состояния в твердое (51°) дихроичное отношение и, следовательно, ориентация осей мезогенных групп остаются неизменными. На рис. 2 приведен спектр пленки застеклованного полимера, сохранившего жидкокристаллическую структуру с гомогенной ориентацией.

Иное поведение мономера и полимера обнаружено при исследовании их тонких пленок между пластинками из бромистого калия или хлористого натрия, не подвергавшимися предварительной обработке. В этом случае спектры регистрировали в естественном свете. На рис. 3 приведена темпе-

ратурно-фазовая зависимость отношения оптической плотности полос поглощения при данной температуре к оптической плотности тех же полос при максимальной температуре в спектре изотропной фазы. В ИК-спектре полимера и мономера ниже температуры перехода изотропная фаза — жидкий кристалл наблюдается уменьшение оптической плотности полос скелетных колебаний бензольного кольца (полосы 1610 и 1510 см⁻¹) и полосы 1020 см⁻¹, в которую вносят существенный вклад валентные колебания С—О аллоксигруппы, сопровождающее увеличением оптической плотности полосы валентного колебания С=О сложноэфирных групп (1740 см⁻¹).

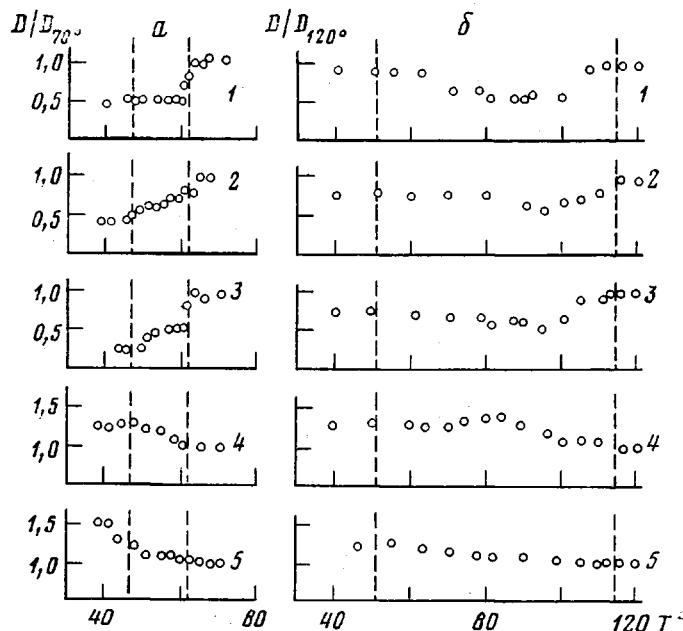


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности полос поглощения в ИК-спектре мономера (а) и полимера (б): 1 — полоса 1610, 2 — 1510, 3 — 1020, 4 — 1740, 5 — 1475 см⁻¹

Эти изменения составляют 30–50%. Оптическая плотность полосы, обусловленной деформационными колебаниями метиленовых групп (1475 см⁻¹), увеличивается при понижении температуры вблизи точек затвердевания. Таким образом, изменение оптической плотности полос, вызванных колебаниями мезогенных групп, при фазовом переходе изотропный расплав — жидккий кристалл зависит от направления момента перехода соответствующего колебания: для полос 1610, 1510 и 1020 см⁻¹ с моментом перехода, направленным вдоль оси мезогенной группы, наблюдается уменьшение оптической плотности; оптическая плотность полосы 1740 см⁻¹ с колебательным моментом перехода, направленным под углом к этой оси, увеличивается. Такую зависимость интенсивности от направления колебательного момента перехода можно объяснить возникновением в жидкокристаллической фазе упорядоченности, при которой длинные оси молекул мономера и боковых мезогенных групп полимера ориентируются нормально к поверхности подложки. При этом ориентация происходит на подложках, не подвергавшихся специальной обработке для получения монокристаллической пленки гомеотропного типа.

Учитывая, что деформационное колебание СН₂-группы поляризовано перпендикулярно относительно оси полиметиленовой цепи, следовало бы ожидать увеличения интенсивности полосы 1475 см⁻¹ при возникновении гомеотропной ориентации и перпендикулярную поляризацию этой полосы в спектре гомогенно ориентированной пленки. Отсутствие дихроизма полосы 1475 см⁻¹ в спектре гомогенно ориентированной пленки и незначительное возрастание ее интенсивности в спектре гомеотропно ориентированной пленки по сравнению с интенсивностью в изотропной фазе (рис. 3,

кривые 5) указывает на то, что полиметиленовая цепочка существует в форме, отличной от формы плоского зигзага, характерной для *n*-парафинов в твердом кристалле, образуя набор поворотно-изомерных форм, присущих неупорядоченному состоянию. Гибкость этого мостика, связывающего мезогенные группы с основной цепью макромолекулы, как указывалось в работах Платэ и Шибаева (см., например, работу [3]), является одной из предпосылок проявления подвижности боковых групп, способствующей их взаимной упорядоченности.

Для сравнения степени ориентации молекул мономера и боковых мезогенных групп полимера в жидких монокристаллических пленках в таблице

**Дихроичное отношение полос поглощения в ИК-спектрах
ориентированных жидкокристаллических пленок мономера и полимера**

<i>v</i> , см ⁻¹	Дихроичное отношение полос для			
	гомогенной ориентации		гомеотропной ориентации	
	мономер	полимер	мономер	полимер
1610	3,4	3,2	1,7	1,4
1510	2,3	2,4	1,6	1,3
1020	3,3	3,0	2,0	1,6

приведены значения дихроичного отношения достаточно изолированных полос, вызванных колебаниями одних и тех же структурных групп мономера и полимера. Дихроичное отношение определяли в случае гомогенной ориентации как отношение оптической плотности при электрическом векторе излучения, параллельном и перпендикулярном направлению преимущественной ориентации в плоскости подложки, а в случае гомеотропной — как отношение оптической плотности полосы в спектре изотропного расплава к оптической плотности той же полосы в спектре жидкого кристалла.

Как видно из таблицы, дихроичное отношение полос в спектре мономера и полимера как при гомогенной, так и гомеотропной ориентации имеют близкие значения, откуда следует, что степень ориентации боковых мезогенных групп полимера соответствует степени ориентации длинных осей молекул мономера.

Возникновению гомогенной и гомеотропной ориентации в жидкокристаллических пленках полимера, так же как и проявлению аналогичных свойств низкомолекулярных жидких кристаллов, трудно дать четкое объяснение. По-видимому, причиной ориентации является комплексное влияние геометрического и электрического рельефа поверхности кристалла-подложки.

Таким образом, проведенное исследование показало, что полимер, так же как и мономер, образует жидкие монокристаллические пленки на поверхности кристаллов, прозрачных в ИК-области. В таких пленках длинные оси мезогенных групп взаимно упорядочены и ориентированы в плоскости кристалла-подложки (гомогенная ориентация) или нормально к ней (гомеотропная ориентация), а полиметиленовая цепочка, связывающая мезогенные группы с основной цепью, существует в неупорядоченном состоянии. Степень ориентации боковых мезогенных групп полимера в жидких монокристаллических пленках соответствует степени ориентации молекул мономера. Сохранение гомогенной жидкокристаллической ориентации при охлаждении ниже точки перехода в твердую фазу дает возможность получать ориентированную пленку застеклованного полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chatelain P. Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr., 1943, v. 66, p. 105.
2. Grebneva V. S., Khodzhaeva V. L., Shishkina M. V., Sitnov A. A., Amerik Yu. B., Konstantinov I. I. Advances in Liquid Crystal Research and Applications Edited

by Lajos Bata Pergamon Budapest: Press Oxford – Academiai Kiado, 1980, p. 959.
3. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 285.

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

Поступила в редакцию
10.XI.1981

STUDY OF ORIENTATIONAL PROPERTIES OF THERMOTROPIC
LIQUID-CRYSTALLINE POLYMER WITH SIDE MESOGENIC GROUPS
BY IR-SPECTROSCOPY METHOD

Khodzhaeva V. L., Shishkina M. V., Grebneva V. S., Konstantinov I. I.

S u m m a r y

Orientational properties of thermotropic liquid-crystalline polymer with side mesogenic groups poly-*p-n*-butyloxyphenyl-*p*-metacryloyloxy-(11-undecanoyloxy)benzoate and of corresponding monomer have been comparatively studied by IR-spectroscopy method. Both polymer and monomer were shown to form the homeotropically or homogeneously oriented liquid-crystalline films. The side mesogenic groups in these films are mutually ordered and oriented in the surface of a support or normally to it, while the polymethylene spacer binding mesogenic groups with the main chain exists in non-ordered state. The degree of orientation of side mesogenic groups of a polymer corresponds of the degree of orientation of monomer molecules. Homogeneous orientation during cooling below the softening temperature is maintained which permits to obtain the oriented films of the glassy polymer.