

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

№ 5

УДК 541.64:536.7

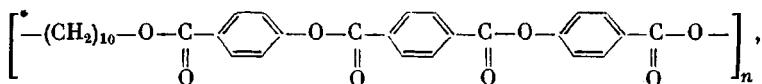
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРА С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

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

Изучены молекулярные свойства и фазовые состояния полидекаметилентерефталоил ди-*n*-оксибензоата, содержащего мезогенные группы в основной цепи. Показано, что этот полимер в расплаве переходит в жидкокристаллическое состояние с образованием дефектной слоистой структуры.

В работе [1] нами было проведено изучение морфологических свойств полимера, содержащего в основной цепи мезогенные группы, разделенные гибкими полиметиленовыми связями — поли-*n*-фениленсебацил-ди-*n*-оксибензоата (ПФСБ), синтезированного на основе гидрохинона. Было установлено, что в расплаве этого полимера устанавливается жидкокристаллический порядок.

В настоящей работе мы продолжили изучение полимеров с мезогенными группами в основной цепи на образцах полидекаметилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоата (ПДМТБ)



полученных на основе терефталевой кислоты.

Полимеры с различными значениями характеристической вязкости синтезированы поликонденсацией 4,4'-бис-(хлоркарбонилфенил)терефталата с декаметиленгликолем в дифенилоксиде при 473 К. Полимеры с вязкостью меньше 0,2 м³/кг получали при неэквимольных соотношениях дихлорангидрида и гликоля. Подробно

Таблица 1

Молекулярные параметры, температуры плавления и перехода в изотропное состояние образцов ПДМТБ

Образцы ПДМТБ	$[\eta]$, м ³ /кг	$M_w \cdot 10^{-5}$	$A_2 \cdot 10^3$, м ³ ·моль/кг ²	$T_{\text{пп}}$, К	$T_{\text{и}}$, К
1	0,04	0,15	6,0	478	523
2	0,11	0,5	2,8	503	543
3	0,16	1,2	1,8	503	543
4	0,20	1,4	2,8	—	—

синтез полимеров будет описан в следующих публикациях. Исследования проводили в растворе, в твердом состоянии и в расплавах при различных температурах методами светорассеяния, рентгенографии и вискозиметрии. Характеристические вязкости растворов в трифтормукусной кислоте (ТФУК) измеряли в вискозиметре Уббелоде при 298 К, молекулярные массы M_w и вторые виримальные коэффициенты A_2 — методом светорассеяния с помощью фотоэлектрического нефелометра ФПС-2. Инкремент показателя преломления определяли по формуле

$$dn/dc = \bar{v}(n - n_0)$$

где \bar{v} — парциальный удельный объем полимера, n и n_0 — показатели преломления полимера и растворителя (n определяли иммерсионным методом). Молекулярные параметры ПДМТБ, определенные в растворах ТФУК, приведены в табл. 1.

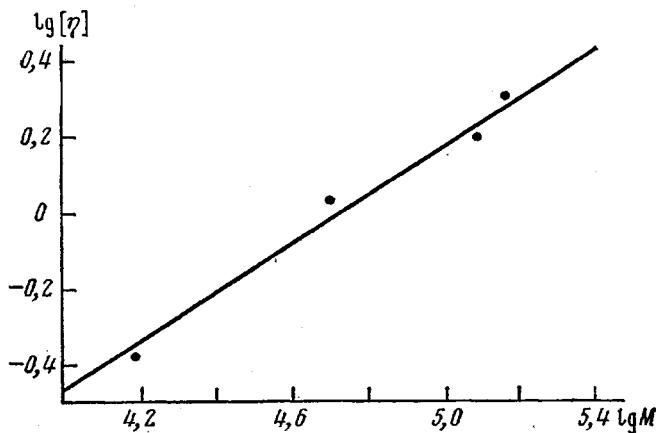


Рис. 1

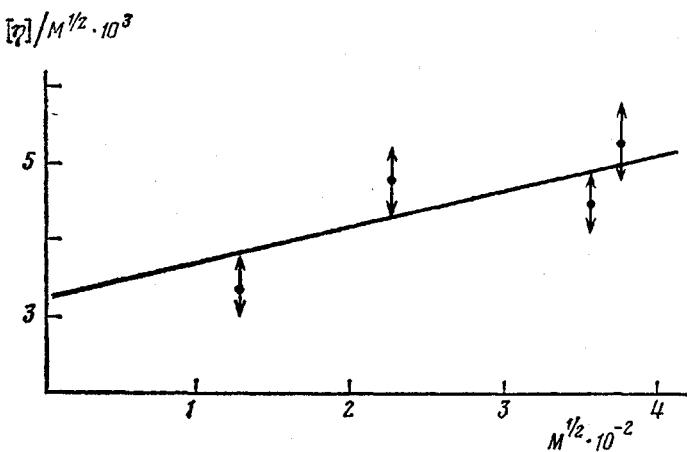


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ для образцов ПДМТБ в ТФУК

Рис. 2. Зависимость $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для образцов ПДМТБ в ТФУК

Рис. 3. Зависимость интенсивности света, проходящего через скрещенные николи, от температуры для образца 2 ПДМТБ (скорость нагрева образца 1 град/мин)

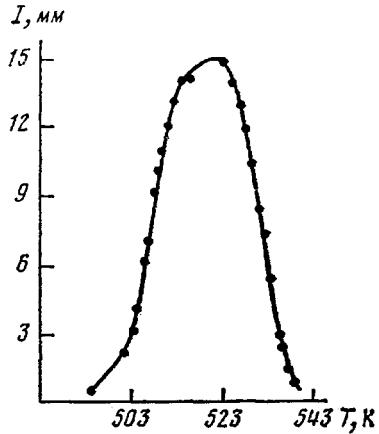


Рис. 3

Из графика зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ (рис. 1) были определены значения коэффициентов K_v и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = K_v \cdot M^a$.

$$K_v = 8,5 \cdot 10^{-5} \quad a = 0,65$$

Экстраполируя график зависимости $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$ к $M=0$, согласно уравнению Штокмайера — Фиксмана [2], мы определили величину $K_e = \Phi(h_0^2/M)^{1/2}$, где h_0^2 — средний квадрат невозмущенных размеров клубков,

Φ — константа Флори, равная $2,1 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ (рис. 2). Отсюда относительные невозмущенные размеры $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} = 1,2 \cdot 10^{-10}$ м, что по порядку величины соответствует невозмущенным размерам обычных гибкоцепных полимеров.

Методами конформационной статистики для сходных по химической структуре полимеров рассчитана длина сегмента Куна $A = 28 \cdot 10^{-10}$ м [3]. Используя длину повторяющейся единицы цепи $32,2 \cdot 10^{-10}$ м, полученную из рентгеновских данных, можно рассчитать для макромолекул ПДМТБ в ТФУК величину статистического сегмента цепи $A = \bar{h}_0^2/L$ где L — полная

Таблица 2

Межплоскостные расстояния d для образца 3 ПДМТБ при различных температурах

T, K	$d \cdot 10^{10}$ м						
	47,8	25,8	13,0	8,80	6,38	5,61	4,76
293 (до плавления)	4,44	4,10	3,78	3,48	3,18	3,02	—
528	30,3	9,1	4,9	—	—	—	—
548	—	—	(гало)	—	—	—	—
			5,0	—	—	—	—
293 (после плавления)	47,4	27,2	13,6	9,43	7,98	5,55	5,48
	4,76	4,53	4,26	3,96	3,71	3,43	3,14

длина цепи. При этом оказывается, что $A = 24 \cdot 10^{-10}$ м. Таким образом, теоретический расчет в работе [3] согласуется с экспериментальными данными.

Температуры плавления и перехода полимеров в изотропное состояние определяли с помощью зеркального гальванометра М-21 по интенсивности света, проходящего через скрещенные никели, на установке типа описанной в работе [4]. Плавление образцов проводили между двумя покровными стеклами, помещенными внутри наконечника электропечи. На рис. 3 представлен ход кривой интенсивности света, проходящего через скрещенные никели в зависимости от температуры для образца 3 ПДМТБ.

В табл. 1 приведены температуры плавления и перехода в изотропное состояние исследуемых образцов. Видно, что с увеличением ММ полимера температуры плавления и перехода в изотропное состояние несколько увеличиваются и достигают предельного значения. Для исследуемых образцов интервал температур существования мезоморфной фазы не зависит от ММ.

Рентгеноструктурные исследования проводили на образце ПДМТБ с $M_w = 1,2 \cdot 10^6$. Рентгенограммы от этого полимера при комнатной температуре в твердом состоянии до и после плавления состоят из ряда дифракционных колец. В табл. 2 для этого полимера приведены межплоскостные расстояния d . Незначительные различия в межплоскостных расстояниях до плавления и закристаллизованных после плавления образцов указывают на образование близких кристаллических модификаций.

При нагревании образца до 500–510 К полимер переходит в расплав. На рис. 4, а приведена рентгенограмма от ПДМТБ при 530 К. Рентгеновская дифракционная картина состоит из одного резкого кольца в центральной части рентгенограммы с $d = 30,3 \cdot 10^{-10}$ м, связанного с длиной повторяющегося участка цепи молекул ПДМТБ, и двух диффузных гало — одного очень слабого с $d = 9,1 - 8,7 \cdot 10^{-10}$ и другого более интенсивного с $d = 4,9 \cdot 10^{-10}$ м. Такой вид дифракционной картины можно объяснить возникновением дефектной слоистой структуры, образованной повторяющимися участками цепи в жидкокристаллических доменах, произвольно ориентированных в пространстве. При 550 К прохождения света через скрещенные никели не наблюдается, рентгенограмма имеет гало в области больших углов с $d = 5,3 - 5,0 \cdot 10^{-10}$ м, характеризующим средние расстояния между участками цепей. Все это указывает на переход системы в изотропное состояние.

К статье Шилова В. В. и др. к стр. 921

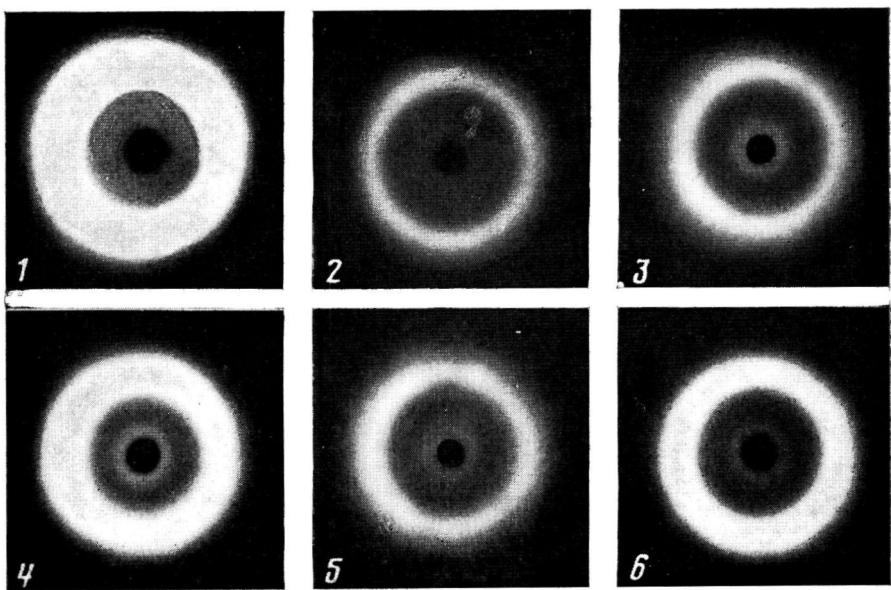


Рис. 1. Фоторентгенограммы исходных олигомеров ЭД-16 (1), ОИГ-3850 (2) и полимерных сеток на основе ЭД-16 и ОИГ-1130 (3), 2080 (4), 3100 (5) и 3850 (6)

К статье Григорьева

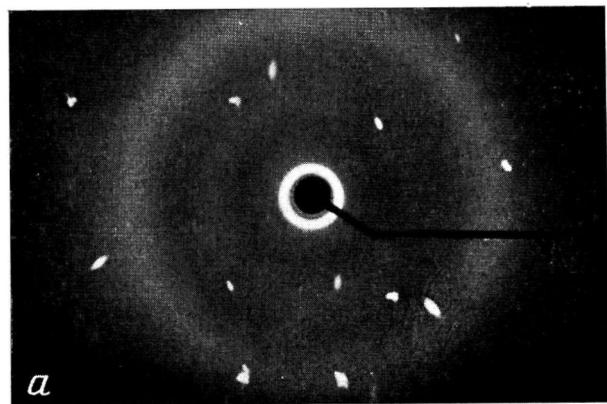


Рис. 4а

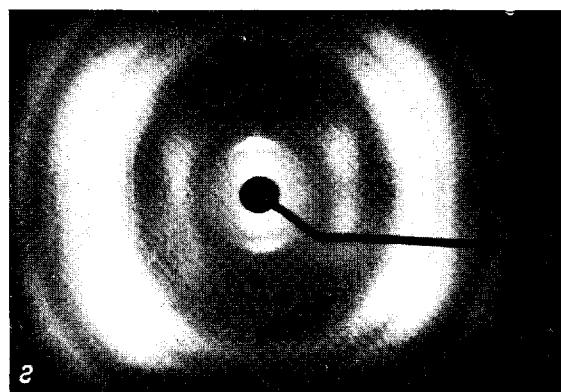
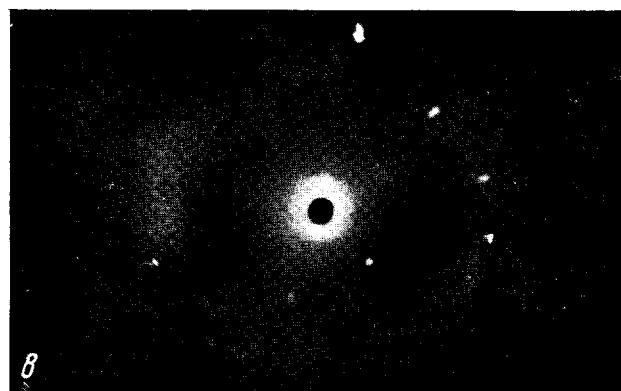
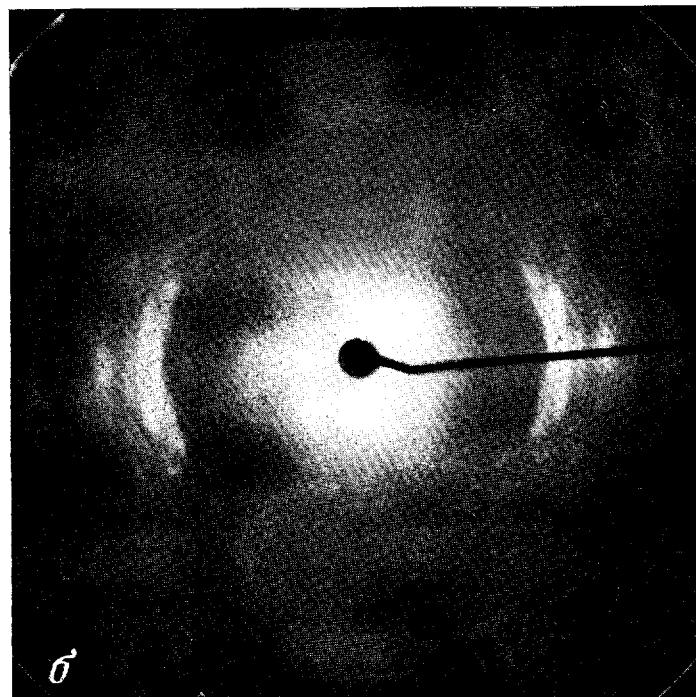


Рис. 4. Рентгенограммы образцов ПДМТБ; *а* – расплав при 530 К; *б* – кристаллический ориентированный образец; *в* – ориентированный образец в жидкокристаллическом состоянии при 520 К; *г* – кристаллический образец, ориентированный магнитным полем

При быстром охлаждении расплава с последующей вытяжкой и отжигом (в течение 2 ч при 470 К) происходит ориентация и кристаллизация молекул ПДМТБ (рис. 4, б). Проекция повторяющегося участка цепи на ось молекулы, определенная по расстоянию между слоевыми линиями, составляет $32,2 \cdot 10^{-10}$ м. Мы рассчитали проекцию длины повторяющегося участка цепи на ось молекулы для полностью вытянутой макромолекулы ПДМТБ и получили величину $33,4 \cdot 10^{-10}$ м. Сравнение этой величины с полученной экспериментально показывает, что молекулы в кристаллическом состоянии имеют практически полностью вытянутую конформацию цепи.

На рис. 4, в представлена рентгенограмма от предварительно ориентированного образца ПДМТБ при 520 К. На меридиане наблюдаются два узких рефлекса с $d=30,4 \cdot 10^{-10}$ и $15,2 \cdot 10^{-10}$ м и гало с $d=4,8 \cdot 10^{-10}$ м со сгущением интенсивности на экваторе. Сопоставление величины $30,4 \cdot 10^{-10}$ м в мезоморфном состоянии с величиной $32,2 \cdot 10^{-10}$ м в кристаллическом состоянии указывает на образование в мезоморфном состоянии несколько более свернутой конформации цепи.

При плавлении ПДМТБ в магнитном поле напряженностью $H=1$ Т происходит ориентация жидкокристаллических доменов, при последующем медленном охлаждении образец рекристаллизуется в ориентированном состоянии (рис. 4, г). Однако угол ориентации осей молекул по отношению к магнитному полю отличается от ориентации осей при вытяжке в механическом поле.

Недавно в работе [5] проведено исследование термотронного жидкокристаллического полимера, полученного из 4,4'-дигидрокси- α , ω -дифеноксиалкана и терефталевой кислоты, образующего в расплаве нематическую фазу. Этот полимер отличается от ПДМТБ с дефектной слоистой структурой в расплаве отсутствием на обоих концах мезогенной группировки карбонильных групп. Отсюда следует, что замена кислорода на сложноэфирную группировку приводит к более сильному межмолекулярному взаимодействию и влияет на тип образующейся мезоморфной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

- Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорокходов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 891.
- Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, № 1, p. 137.
- Бирштейн Т. М., Колегов Б. И., Горюнов А. Н. Тез. докл. на IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, с. 146.
- Волкова Л. А., Григорьев А. И., Андреева Н. А., Подольский А. Ф., Орлова Н. Г., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1393.
- Antoun S., Lens R. W., Jin J. I. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1981, v. 12, № 8, p. 1901.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9.II.1982

MOLECULAR PROPERTIES AND PHASE STATES OF THE POLYMER WITH MESOGENIC GROUPS IN THE MAIN CHAIN

*Grigor'ev A. I., Andreeva N. A., Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S.,
Eskin V. Ye.*

Summary

Molecular properties and phase states of polydecamethyleneterephthaloyldi-*p*-oxybenzoate containing mesogenic groups in the main chain have been studied. In melt this polymer is shown to transit into liquid-crystalline state with the formation of the defective layered structure.