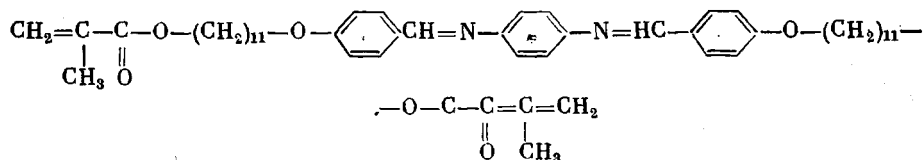


ФИКСАЦИЯ СТРУКТУРЫ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МОНОМЕРА АЗОМЕТИНОВОГО РЯДА ПУТЕМ ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В МЕЗОФАЗЕ

Арсланов В. В., Николаева В. И.

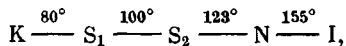
В последние годы широкое распространение получили работы в области синтеза и изучения свойств термотропных жидкокристаллических полимеров [1, 2]. Подавляющее большинство исследований посвящено линейным полимерам, содержащим мезогенные группы в основной цепи, а также полимерам с боковыми мезогенными группами. В настоящей работе осуществлена фиксация упорядоченной структуры жидкокристаллического мономера путем его полимеризации в мезофазе с образованием сшитого полимера. Применение данного подхода открывает перспективу создания высокопрочных упорядоченных полимерных систем, структура которых задается предварительной ориентацией мономера в мезофазе одним из известных способов.

Полимер получали из мономера 4,4'-бис-(метакрилоилоксиундецилокси-бензилиден)-1,4-фенилендиаминна следующей химической формулы:



Мономер синтезировали по методике, описанной в работах [3, 4]. Его чистоту контролировали ИК-спектроскопически. ИК-спектры мономера снимали на спектрофотометре UR-20 с использованием специальной высокотемпературной кюветы, а ИК-спектры полимера — на спектрофотометре «Бекман». Термооптические исследования проводили на микроскопе NU-2E, а электронно-микроскопические — на электронном микроскопе ЕМ-301. Запись термограмм осуществляли на калориметре ДСМ-1. Механические свойства определяли с помощью универсальной установки для статических испытаний «Инструм-1121».

На рис. 1 представлена термограмма плавления мономера. Наличие четырех эндотермических пиков может быть связано с существованием трех мезоморфных состояний мономера: двух смектических S_1 и S_2 и нематического N с температурами переходов 80, 100, 123 и 155°



где K и I — кристаллическая и изотропная фазы соответственно. Термооптические исследования подтвердили существование мезоморфизма в области температур 80–155°, однако не позволили обнаружить различий между структурами образцов, принадлежащих каждой из трех мезофаз.

Анализ ИК-спектров мономера в области частот 4000–800 см^{-1} показал, что частоты, интенсивности и формы полос спектров, полученных для трех жидкокристаллических фаз, отличаются незначительно. Это свидетельствует о том, что характер и интенсивность межмолекулярных взаимодействий в смектических и нематической фазах идентичны. При переходе через точку просветления ($N \rightarrow I$) интенсивность полос поглощения уменьшается, что обусловлено ослаблением взаимодействий между молекулами мономера в изотропной фазе. Отметим, что полоса с частотой 1735 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$, практически не изменяет своей интенсивности при переходе $N \rightarrow I$. Этот результат свидетельствует о том, что концевые метакрилатные группировки, связанные с центральными полярными группами гибкими метиленовыми

цепочками, обладают достаточно высокой свободой движений во всех фазах, благодаря чему облегчается образование смектических плоскостей [5]. Сопоставление ИК-спектров образцов одной и той же мезофазы, полученных в поляризованном свете, позволило выявить [6] достаточно узкую область частот $1100-800\text{ см}^{-1}$, в которой наблюдаются отличия в интенсивности полос поглощения. Низкая степень дихроизма объясняется значительной вязкостью расплава мономера, препятствующей проявлению ориентирующего эффекта обработанной поверхности ячейки (кристаллы NaCl, натертый алмазной пастой).

С целью получения упорядоченной структуры расплава мономера (и как следствие — полимера) его ориентировали сдвигом одной из стенок ячейки относительно другой. Инициатор полимеризации — гидроперекись кумола — наносили на стенки ячейки из 2%-ного раствора в хлористом метиле. Полимеризацию азометина проводили при температурах, соответствующих смектическому S_1 (100°) и нематическому (140°) состояниям мономера.

На рис. 2, а показана микрофотография пленки полимера, полученной из нематической фазы. В процессе полимеризации, а также при нагревании пленки вплоть до температуры, соответствующей разложению

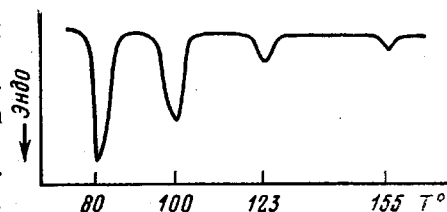


Рис. 1. Термограмма плавления мономера

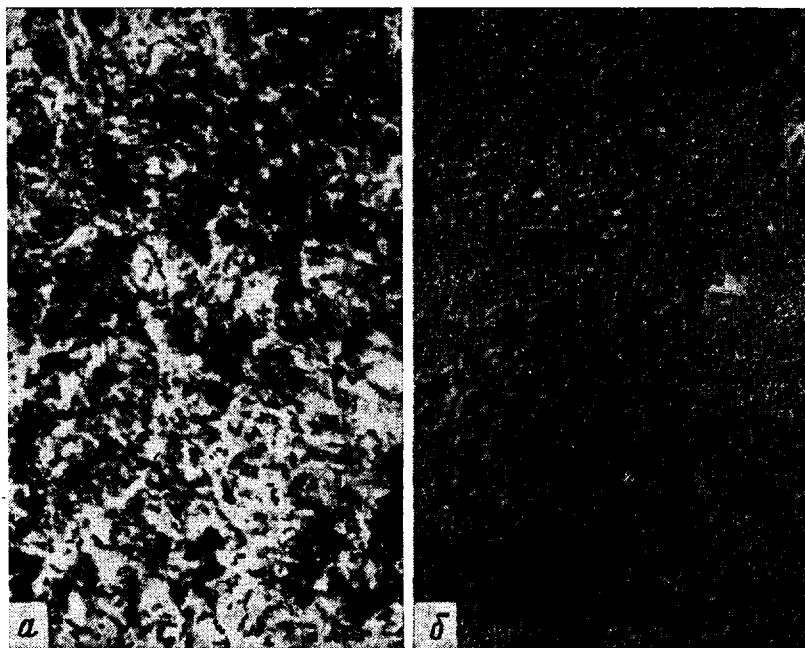


Рис. 2. Оптическая (а) и электронно-микроскопическая фотография (б) пленки полимера, полученной полимеризацией мономера в нематической фазе: а — $\times 250$, б — $\times 1,8 \cdot 10^4$

полимера, морфологическая картина остается неизменной. Образование сетчатой структуры подтверждается тем, что кипячение пленки в хлористом метиле в течение 1 сут не приводит к фиксируемой (0,05%) потере веса. Электронно-микроскопические исследования (рис. 2, б) позволили установить глобулярный характер структуры полимера с размером

образований $\sim 200-300 \text{ \AA}$, которые на некоторых участках группируются в ассоциаты вытянутой формы.

Анализ ИК-спектров полимера показал, что тип мезофазы, в которой проводится полимеризация, не влияет на форму полос и их положение на оси волновых чисел. Однако интенсивность полос поглощения для одной и той же мезофазы и двух взаимно перпендикулярных направлений колебания электрического вектора различаются. Это позволило рассчитать дихроичное отношение R для двух типов пленок, полученных полимеризацией мономера при 100 и 140° . Большие величины R_{140} (например, R_{140} и R_{100} полос 1620 см^{-1} и 1580 см^{-1} соответственно равны $1,22$ и $0,90$; $1,46$ и $1,07$) можно объяснить тем, что менее вязкий нематик ориентируется легче, чем смектик. Эти данные находятся в соответствии с механическими испытаниями пленок полимера: для пленки, полученной полимеризацией мономера в одной и той же мезофазе, механическая прочность σ_p^{\parallel} в направлении, параллельном ориентации образца, выше, чем σ_p^{\perp} в перпендикулярном направлении, причем оба показателя больше у нематика, чем у смектика. Средние значения σ_p^{\perp} и σ_p^{\parallel} для нематика составили 14 и 17 МПа , а для смектика соответственно 10 и 16 МПа .

В заключение отметим, что для получения однородно ориентированного жидкокристаллического мономера, последующая полимеризация которого в мезофазе обеспечила бы формирование спитого полимера заданной структуры, необходимо уменьшение вязкости мономера и увеличение эффективности внешних воздействий.

Авторы выражают благодарность В. А. Огареву за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Шибеев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 303.
2. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981, с. 288.
3. Roviello A., Sirigu A. Molec. Cryst. Liq. Cryst., 1976, v. 33, № 1, p. 19.
4. Арсланов В. В., Арсланов Е. В., Николаева В. И., Аграчева Е. Б., Шведгеймер Г. А. В кн.: Тез. докл. Междунар. конф. социалистических стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981.
5. Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978, с. 368.
6. Арсланов В. В., Арсланов Е. В., Николаева В. И., Аграчева Е. Б., Шведгеймер Г. А. В кн.: Тез. докл. 1-го Всес. симпозиума по жидкокристаллическим полимерам. Черногоровка, 1982, с. 30.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
9.III.1993

УДК 541.64:539.3

ОСОБО ПРОЧНЫЕ И ЖЕСТКИЕ ВОЛОКНА ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА

Марихин В. А., Мясникова Л. П., Ценке Д.,
Хирте Р., Вайгель П.

В последние годы было показано, что на основе гибкоцепных полимеров при использовании различных методов [1-3] можно получить материалы с очень высокими прочностными и упругими характеристиками. Особенно высокие значения как прочности ($\sigma_p=4,75 \text{ ГПа}$), так и модуля упругости ($E=120 \text{ ГПа}$) получены в работе [4] при формировании пленочных нитей из слабых растворов высокомолекулярных ПЭ с последующей высокотемпературной вытяжкой. Вместе с тем представляло несом-