

УДК 541.64:539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-ОКСИБЕНЗОАТА

*Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В.,
Билибин А. Ю., Скороходов С. С.*

Предложены методы определения ориентационного порядка с помощью метода ИК-спектроскопии с использованием поляризованного излучения. Показано, что степень ориентационного порядка мезогенных групп в жидкокристаллических расплавах полимеров с мезогенными группами в основной цепи равна 0,6–0,5. Полученные значения близки к соответствующим величинам низкомолекулярных нематических веществ.

Одна из важнейших характеристик жидкокристаллического состояния вещества — степень ориентационного порядка, количественно определяемая выражением $S_0 = 1/2(3 \cos^2 \theta - 1)$, где θ — угол между директором жидкокристаллического «домена» и осями образующих его макромолекул. Для низкомолекулярных веществ хорошо разработаны как способы ориентации в жидкокристаллическом состоянии, так и методы количественных характеристик ориентационного порядка [1].

Применение сравнительно небольших по силе магнитных и электрических полей и влияние подложек приводят к предельно возможной ориентации таких веществ, означающей, что директор в такой системе ориентирован однородно по направлению приложенного поля. Наличие ориентационного порядка фиксируется такими физическими методами как рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, ЯМР, двойное лучепреломление и др. [1].

В последнее время был синтезирован ряд полимеров, способных в растворе или расплаве находиться в жидкокристаллическом состоянии [2–4]. Основными особенностями ориентации полимеров, находящихся в жидкокристаллическом состоянии, являются, во-первых, возможность неоднородной ориентации директора системы по направлению поля при его значениях, обеспечивающих полную ориентацию в случае низкомолекулярных жидких кристаллов, во-вторых, большие времена, необходимые для установления равновесного значения ориентационного порядка при данной величине поля (от нескольких минут до нескольких часов). Отмеченные особенности ориентационного поведения жидкокристаллических полимерных расплавов или растворов определяются размерами макромолекул и соответственно размерами жидкокристаллических доменов и большой вязкостью таких систем. Вследствие указанных выше особенностей полученные значения S_0 для ряда лиотропных полимерных жидкокристаллических систем противоречивы и в ряде случаев могут быть занижены [5–7]. Предельно возможная ориентация ($S_0 \approx 0,9–1,0$) была получена для ряда лиотропных жидких кристаллов путем приложения к ним сдвиговых напряжений. Так, с использованием проточной кюветы был измерен параметр S_0 для жидкокристаллических растворов поли-*p*-бензамида в ДМАА [8]. По этому же принципу получили значительную ориентацию и для ряда других жесткоцепных полимеров, в том числе для полипептидов и полизиоцианатов [9, 10] методом так называемого «причесывания» (ориентация шпателем жидкокристаллических растворов полимера на полированной поверхности). С точки зрения проведения эксперимента с применением сдвиговых напряжений удобна возможность

разделения во времени процесса ориентации и исследования ориентационных характеристик системы, что связано с большими временами реориентации [8, 11].

Естественно было предположить, что описанный метод ориентации может дать хорошие результаты и в случае термотропных полимерных расплавов. Действительно, в то время как действие на жидкокристаллический расплав электрического или магнитного полей вызывает сравнительно слабую ориентацию системы для полимеров со значительными ММ, «причесывание» такого расплава, например ароматического сополиэфира с мезогенными группами в основной цепи, приводит к значительной его ориентации [12].

Нами была предпринята попытка количественно определить ориентационный порядок в жидкокристаллических расплавах ароматических полиэфиров с мезогенными группами и гибкими связями в основной цепи.

В работе исследовали полидекаметилентерефталоил-ди-оксибензоат (ПДМОБ) $\left[(\text{CH}_2)_{10}\text{OCO} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{OCO} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{COO} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{COO}\right]_n$. В качестве метода количественной оценки степени ориентации был выбран метод ИК-спектроскопии с использованием поляризованного излучения, что позволяет оценить ориентацию как мезогенной, так и углеводородной частей молекулы. Применение указанного метода к исследуемым полимерам облегчается тем обстоятельством, что для ряда колебаний бензольного кольца и некоторых колебаний CH_2 -групп достаточно надежно определены углы моментов перехода данных колебаний относительно соответствующих связей в молекуле.

ИК-спектры снимали на приборах «Perkin – Elmer 580B» со стандартным поляризатором и UR-10, в этом случае использовали поляризатор в виде стопы селеновых пленок (степень поляризации $\sim 0,90–0,95$). Температуры фазовых переходов определяли методами поляризационной микроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Температурные границы существования жидкокристаллического состояния ПДМОБ ($220–270^\circ\text{C}$) в пределах точности определения одинаковы для ориентированных и неориентированных образцов. Температурные измерения проводили в кювете в среде инертных газов, что позволяло избежать деструкции образца при температуре перехода в изотропный расплав.

Ось мезогенных участков макромолекулы совпадает с большой осью бензольного кольца, угол момента перехода колебания ($\nu_{\text{CC}} + \delta_{\text{CCN}}$, CC) 1605 cm^{-1} составляет $0–20^\circ$ с большой осью бензольного кольца [13], момент перехода колебания ($\nu_{\text{CC, кольца}}$) 768 cm^{-1} расположен под углом $70–90^\circ$ к той же оси. Очевидно, эти колебания могут быть использованы для определения ориентационных характеристик мезогенных участков макромолекулы ПДМОБ. Отметим, что по крайней мере для полосы 1605 cm^{-1} ориентация момента перехода относительно оси мезогенных групп не зависит от поворотов бензольных колец относительно друг друга, т. е. не зависит от конформационного строения мезогенных участков цепи. Ориентационные характеристики углеводородных связей могут быть получены из значений дихроичных отношений на полосах 2920 и 2860 cm^{-1} , моменты перехода соответствующих колебаний составляют $75–90^\circ$ с осью транс-цепочки [14] в случае транс-конформации метиленовых групп.

С учетом сказанного выше, задача определения величины ориентационного порядка S_o жидкокристаллического расплава ПДМОБ сводится к получению совершенной ориентации исследуемой системы. В этом случае параметр порядка S_o не зависит от условий ориентации и является внутренней характеристикой системы, зависящей только от типа структуры мезофазы при данной температуре. Для низкомолекулярных жидкокристаллических систем критерием того, являются ли полученные значения параметра порядка равновесными, служит независимость их от времени и величины приложенного поля. Как уже указывалось выше, вследствие большой вязкости системы, особенно для образцов со значительными ММ (в нашем случае от 50 до $150 \cdot 10^3$), этот критерий не всегда можно считать достаточным.

В работе использовали два метода ориентации образцов. При первом методе сдвиговое напряжение, необходимое для ориентации жидкокристаллического расплава, создавали «причесыванием» его на подложках,

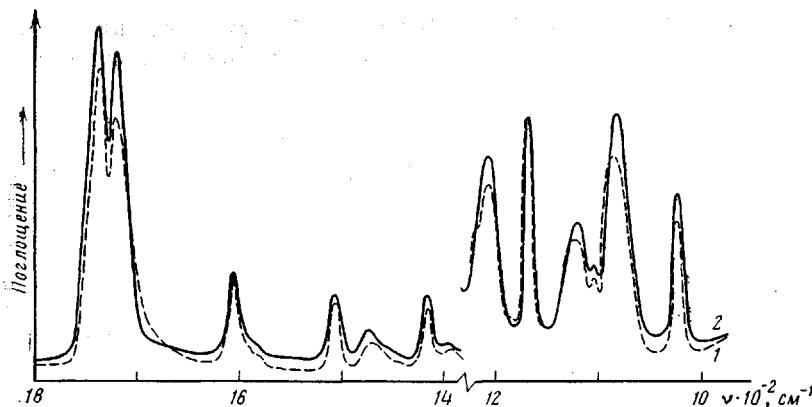


Рис. 1. ИК-спектры неориентированного (1) и ориентированного образцов ПДМОБ (2). ИК-спектр (2) реконструирован с помощью прибора «Data Station, mod. 3500» по поляризованным спектрам

прозрачных в ИК-области спектра при $230-240^\circ$, металлическим шпателем, нагретым до той же температуры. Очевидно, что при таком способе ориентации ориентируются не отдельные макромолекулы, а жидкокристаллические домены, так же как и при ориентации жидкокристаллических растворов. При этом не изменяются конформация и взаимная ориентация молекул в доменах. Так как экспериментально удобнее разделить во времени ориентацию образца и снятие его спектра, ориентированный образец быстро охлаждали до комнатной температуры.

Учитывая высокую вязкость образцов и значительное время их реориентации, можно с достаточной уверенностью предположить, что ориентация директора системы в этом случае нарушается незначительно. Однако ранее было показано [12], что конформация гибких и мезогенных частей молекулы зависит от температуры, что, как и кристаллизация образца, может изменять упорядоченность макромолекул по сравнению с той, которая существовала в жидкокристаллическом состоянии. Поэтому для определения ориентационных характеристик системы в жидкокристаллическом состоянии проводили повторное нагревание ориентированного образца. В табл. 1 приведены максимальные значения S_0 , полученные из величин дихроичных отношений на полосе 1605 см^{-1} . В предположении одноосной ориентации образца дихроичное отношение может быть выражено формулой

$$R_{\parallel/\perp} = \frac{S \cos^2 \theta_i + 1/3(1-S_0)}{0.5S_0 \sin^2 \theta_i + 1/3(1-S_0)^2}$$

где θ_i — угол момента перехода рассматриваемого колебания с большой осью бензольного кольца. Значения S_0 получены для $\theta_i=0, 10$ и 20° .

Как видно из табл. 1, переход ПДМОБ из частично-кристаллического в жидкокристаллическое состояние не приводит к ухудшению упорядоченности системы, напротив, наблюдается даже некоторое улучшение ее ориентации. Ориентационные характеристики ПДМОБ в жидкокристаллическом состоянии практически одинаковы для образцов с $M=(50-140) \cdot 10^3$ в интервале температур $220-250^\circ$. Это подтверждает предположение о том, что реориентационные явления, связанные с тепловым движением в

Таблица 1
Ориентационные характеристики образцов ПДМОБ, полученные при его ориентации из жидкокристаллического состояния ($M=140 \cdot 10^3$)

Состояние системы	T°	Параметр порядка S_0 при θ_i , град		
		0	10	20
Частично-кристаллическое	20	0,38	0,40	0,45
Жидкокристаллическое	$230-240^\circ$	0,42	0,45	0,55

Таблица 2

Ориентационная упорядоченность образцов ПДМОБ в различных агрегатных состояниях

Состояние системы	S_0 при θ_1 , град		
	0	10	20
Частично-кристаллическое			
до отжига	0,47	0,57	0,62
после отжига	0,65	0,75	0,80
Жидкокристаллическое	0,50	0,55	0,60

системе, незначительны в некотором интервале температур существования жидкокристаллического порядка. Временной зависимости ориентационных характеристик по крайней мере в течение нескольких часов не наблюдалось.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что предложенная методика позволяет определять ориентационные характеристики образцов в жидкокристаллическом состоянии в отсутствие внешнего поля. Это связано с тем, что реориентация жидкокристаллической системы затруднена в значительном температурном интервале ее существования, что в первую очередь связано с большой вязкостью системы, значительными размерами упорядоченных областей и термодинамической выгодностью существования таких систем в упорядоченном состоянии. Значения параметра ориентации, приведенные в табл. 1, максимальны при выбранном способе ориентации. Отметим, что значение S_0 уже при одно-двукратном «причесывании» образца в одном направлении практически выходит на максимальные значения, приведенные в табл. 1, независимо от вязкости образцов и толщины ориентируемого слоя полимера (20–40 мк).

Для того чтобы убедиться в том, что полученные значения являются действительно предельными, т. е. определяющими упорядоченность жидкокристаллической системы, связанную с укладкой макромолекул относительно директора системы, иными словами, с характером мезофазы исследуемого полимера, был применен второй способ ориентации. Как уже отмечалось [12], одномерная упорядоченность, близкая к упорядоченности системы в жидкокристаллическом состоянии, существует в аморфном и частично-кристаллическом состоянии полимера, содержащего мезогенные группы в основной цепи. Более того, в равновесных условиях в таких полимерах в блочном состоянии упорядоченность может быть даже больше, чем в этих же полимерах в жидкокристаллическом состоянии вследствие зависимости конформационного состава полимера от температуры.

Как и в случае ориентации образцов ПДМОБ в жидкокристаллическом состоянии, ориентация полимера в блочном состоянии наиболее вероятно происходит не на уровне отдельных макромолекул, а за счет взаимной ориентации упорядоченных областей, существующих в исходном образце. Именно этим объясняют большие значения S_0 , реализующиеся при достаточно малых растяжениях (150–200 %) слабокристаллических¹ образцов, а также неизменность конформационного состава исходного и ориентированного образцов (рис. 1).

Второй способ ориентации заключается в предельном (200–250 %) растяжении пленок ПДМОБ, полученных из трифтормукусной кислоты, с последующим переводом растянутых образцов в жидкокристаллическое состояние. Этот способ позволяет получать однородно ориентированные образцы с высокой степенью ориентационного порядка. При отжиге ориентированных образцов при 170–200° происходит самоориентация, и ориентационный порядок становится близким к предельному (0,65–0,80). При этом границы существования жидкокристаллического расплава ори-

¹ Авторы благодарят Л. А. Волкову за снятие рентгенограмм исследованных образцов.

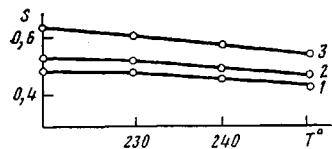


Рис. 2

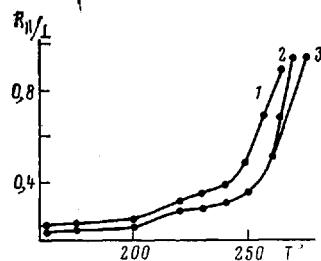


Рис. 3

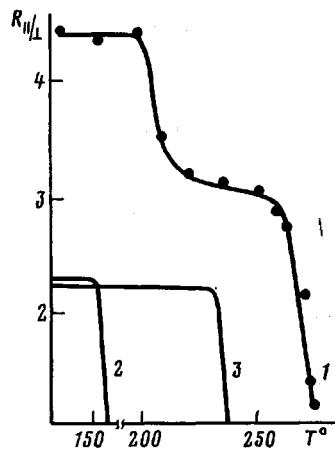


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость параметра ориентации S мезогенных участков от температуры при $\theta_{1605 \text{ см}^{-1}} = 0$ (1), 10 (2) и 20° (3)

Рис. 3. Зависимость дихроичного отношения на полосе 768 см^{-1} от температуры для образцов ПДМОБ с $M \cdot 10^{-3} = 50$ (1), 120 (2) и 140 (3)

Рис. 4. Зависимость дихроичного отношения на полосах 1605 см^{-1} в спектре ПДМОБ (1), 1410 см^{-1} в спектре ПЭТФ (2) и 930 см^{-1} в спектре поликарамида (3)

ориентированных указанным способом и неориентированных образцов ПДМОБ совпадают.

В табл. 2 приведены ориентационные характеристики образцов, полученных указанным способом, в различных агрегатных состояниях. Величина ориентационной упорядоченности в жидкокристаллическом состоянии в среднем через 10–15 мин перестает зависеть от времени выдержки образца при данной температуре во всем температурном интервале существования жидкокристаллического расплава и сохраняется постоянной в значительном температурном интервале существования жидкокристаллического состояния (рис. 2).

На рис. 3 приведена зависимость дихроичного отношения на полосе 768 см^{-1} от температуры для образцов ПДМОБ различных ММ в интервале существования жидкокристаллического порядка (220–245°); ориентационные характеристики не зависят от ММ образцов. Различия, наблюдаемые при высоких температурах, могут быть связаны как с величиной, так и со стабильностью «доменов» в образцах различных ММ. Отметим также, что несмотря на некоторый разброс ориентационных характеристик пленок частично-кристаллического ПДМОБ, ориентационный порядок в жидкокристаллическом расплаве при 220–245° практически остается постоянным. Перевод ориентированных пленок ПДМОБ в жидкокристаллическое состояние и медленное охлаждение их до 20° снижает ориентационный порядок в частично-кристаллическом состоянии. Однако ориентационные характеристики образца и при повторном переводе его в жидкокристаллическое состояние остаются неизменными.

Таким образом, из полученных данных видно, что значения S_0 для ПДМОБ в жидкокристаллическом состоянии не зависят от способа ориентации, предыстории образца, степени его ориентации и т. д. Это означает, что полученные значения S_0 равновесны и с большой степенью достоверности могут рассматриваться как предельные значения, т. е. характеризуют ориентационный порядок в жидкокристаллическом расплаве ПДМОБ. Отметим, что степень ориентационного порядка мезогенных участков ПДМОБ (0,5–0,6) достаточно высока и близка к значениям, полученным для ряда нематических низкомолекулярных расплавов [1]. Однако измеренные значения значительно ниже теоретически предсказываемых [15]

и экспериментально наблюдаемых [16] для лиотропных жидкокристаллических растворов жесткоцепных полимеров примерно тех же ММ. Последнее обстоятельство нужно иметь в виду при использовании ароматических сополиэфиров, содержащих мезогенные группы в основной цепи, в технических целях.

На рис. 4 приведены изменения дихроичного отношения на полосах 1605 см^{-1} в спектре ПДМОБ, 1410 см^{-1} — в спектре ПЭТФ и 930 см^{-1} — в спектре поликааприма в различных агрегатных состояниях. В то время как при переходе из частично-кристаллического состояния в изотропный расплав во всех трех полимерах дихроизм, определяющий ориентационный порядок, исчезает, в случае ПДМОБ при переходе в жидкокристаллическое состояние, как уже указывалось выше, он сохраняется во всем интервале существования этого состояния. Очевидно, что такая температурная зависимость дихроизма может служить не только критерием существования жидкокристаллического порядка, но и с достаточной точностью определять его температурные границы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982.
2. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 215.
3. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977, с. 76, 106.
4. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. А. Блюмштейна. М.: Мир, 1981, с. 154.
5. Murthy N. S., Knox J. R., Samulsky E. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 11, p. 4835.
6. Izuka E., Go E. J. Phys. Soc. Japan, 1971, v. 31, № 4, p. 1205.
7. Duke R., DuPre D., Samulski E. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, № 6, p. 2748.
8. Белоусова Т. А., Шаблыгин М. В., Куличихин В. Г., Папков С. П. Хим. волокна, 1978, т. 3, № 1, с. 31.
9. Tsuboi M. J. Polymer Sci., 1962, v. 59, № 167, p. 139.
10. Медведева Д. А., Волчек Б. З., Пуркина А. В. В кн.: Тез. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Сузdalь, 1982, с. 66.
11. Белоусова Т. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ВНИИВ, 1979, 140 с.
12. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. В кн.: Тез. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, с. 154.
13. Стасьев Н. И., Гусев С. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1654.
14. Эбинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966, с. 319.
15. Flory P., Ronca G. Molec. Cryst. Liq. Cryst., 1979, v. 54, № 3–4, p. 289.
16. Volchek B., Purkina A., Ovsjannikova L., Rudkovskaj G., Vlasov G. Molec. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 73, № 4, p. 283.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19.V.1983

DETERMINATION OF ORIENTATIONAL ORDER IN LIQUID-CRYSTALLINE MELT OF POLYDECAMETHYLENE TEREPHTHALOYL-DI-OXYBENZOATE

*Volchek B. Z., Kholmuradov N. S., Purkina A. V.,
Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S.*

Summary

The methods of determination of orientational order with the aid of IR-spectroscopy using polarized irradiation are proposed. The degree of orientation of groups in liquid-crystalline melts of polymers with mesogenic fragments in the main chain is shown to be equal to 0.6-0.5. These values are close to corresponding values for low-molecular nematic melts.