

веденных данных свидетельствует о том, что в случае замещенных эпоксидов образование циклических продуктов преимущественно происходит на стадии роста цепи, а не в результате деструкции образовавшегося полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пенчек Ст., Казанский К. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1347.
2. Gothals E. J. Advances Polymer Sci., 1977, v. 23, p. 103.
3. Semlyen J. A. Advances Polymer Sci., 1976, v. 21, p. 41.
4. Rentsch Ch., Schulz R. C. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 9, S. 2535.
5. Matyjaszewski K., Zielinski M., Kubisa P., Slomkowski S., Chojnowski J., Penczek S. Makromolek. Chem., 1980, B. 181, № 7, S. 1469.
6. Mazuker M., Chojnowski J. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 4, S. 1005.
7. Dale J., Daasvath K. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, № 8, p. 295.
8. Гриневич Т. В., Шупик А. Н., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1576.
9. Гриневич Т. В., Коровина Г. В., Энтелис С. Г., Поцекина Р. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1160.
10. Latermouille G. A., Merrall G. T., Eastham A. M. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 1, p. 120.
11. Dale J., Daasvath K., Gronneberg T. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 3, S. 873.
12. Dale J., Daasvath K. Acta chem. scand., 1980, B. 34, № 2, S. 327.
13. Kern R. J. J. Organ. Chem., 1968, v. 33, p. 388.
14. Гриневич Т. В., Шупик А. Н., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 6, с. 459.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22.I.1986

УДК 541.64:539.2

ЭФФЕКТ «ГОСТЬ — ХОЗЯИН» В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРАХ С АЗОКРАСИТЕЛЕМ

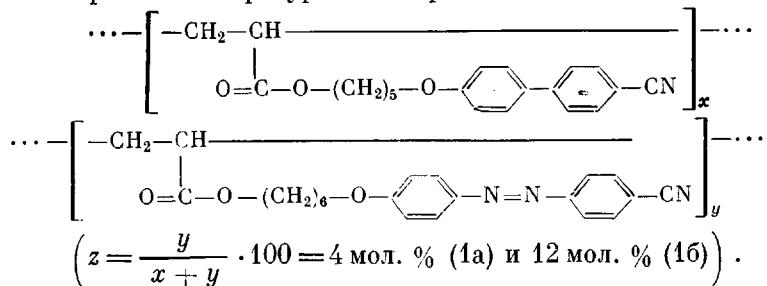
Беляев С. В., Зверкова Т. И., Панарин Ю. П.,
Костромин С. Г., Шибаев В. П.

В области исследования ЖК-полимеров четко выделилось научное направление, связанное с изучением особенностей их поведения в электрическом и магнитном полях [1—3]. Возможность управления структурой полимера в мезофазе с помощью внешних полей с последующей фиксацией (замораживанием) заданной структуры в твердом теле путем простого охлаждения полимера ниже температуры стеклования представляет существенный интерес с точки зрения исследования ЖК-полимеров в качестве материалов для создания пассивных или электрически управляемых оптических элементов.

Интересные возможности в этом плане открывает использование эффекта «гость — хозяин» применительно к ЖК-полимерам [1, 2, 4, 5]. Химическое связывание молекул красителя с полимерной матрицей путем сополимеризации позволяет, с одной стороны, получать сополимеры с варьируемыми цветовыми характеристиками за счет проявления эффекта «гость — хозяин» в электрическом и магнитном полях, а с другой — возможно получение количественной информации о параметре порядка ЖК-полимера.

В настоящей работе осуществлен синтез сополимеров 1, содержащих дихроичный азокраситель, рассмотрены различные способы ориентации этих сополимеров, получены данные об изменении параметра порядка ме-

зофазы в широком температурном интервале.



Сополимеры, полученные радикальной сополимеризацией соответствующих мономеров, обладают сиботактической нематической фазой с $T_{\text{нр}}=110^\circ$. При охлаждении ЖК-сополимеры стекаются ($T_c=40^\circ$) с сохранением оптических свойств нематической фазы.

Ориентация сополимеров. Существенным моментом при создании оптических элементов является получение макроскопической ориентации полимерного жидкого кристалла в пределах всего образца. В случае низкомолекулярных жидких кристаллов такая ориентация легко достигается специальной обработкой стенок кюветы (натирание, использование ПАВ и др.).

Для получения однородной на площади $10 \times 10 \text{ мм}^2$ гомогенной (планарной) текстуры мы использовали метод натирания. На предварительно промытые стекла с прозрачными электродами из двуокси олова наносили ориентирующий слой поливинилкеталя. Этот слой выдерживали в течение 1 ч при 100° , затем натирали в одном направлении. Пустая ячейка состояла из двух таких стекол, разделенных фторопластовой прокладкой заданной толщины (5–20 мкм). Заполнение пустой ячейки полимерным жидким кристаллом проводили при температурах, превышающих температуру прояснения. Затем образец охлаждали до температуры на несколько градусов ниже температуры прояснения, т. е. до нематической фазы, и выдерживали при этой температуре несколько часов. Качество полученной текстуры контролировали с помощью поляризационного микроскопа. При охлаждении образца ниже температуры стеклования оптические свойства текстуры сохранялись. Аналогичным способом получали твистовую текстуру.

Схемы планарной и твистовой текстуры показаны на рис. 1. В планарной текстуре направления натирания на обеих поверхностях стенок ячейки совпадали, и мезогенные фрагменты сополимеров располагались параллельно этому направлению по всей толщине слоя. Таким образом, получалась анизотропная одноосная текстура с оптической осью вдоль направления натирания. При вращении такой текстуры на 360° вокруг оси, перпендикулярной плоскости слоя, между параллельными поляроидами наблюдали последовательно четыре характерных просветления и затемнения. В твистовой структуре направления натирания на обеих поверхностях стенок ячейки были взаимно перпендикулярны. Направления длинных осей мезогенных фрагментов в такой структуре равномерно поворачивались на 90° . При вращении ее на 360° между скрещенными поляроидами наблюдали четыре затемнения. Оптические свойства полученных нами текстур совпадали с описанными свойствами планарной и твистовой текстур низкомолекулярных жидких кристаллов, что является доказательством их получения для ЖК-полимеров.

Однородная макроскопическая ориентация слоя полимерного жидкого кристалла может быть получена также с помощью электрического или магнитного поля. Например, планарную или гомеотропную ориентации образца получали для исследованных ЖК-сополимеров при индукции магнитного поля 2 Тл в течение нескольких минут при температуре на не-

сколько градусов ниже температуры прояснения. В этом случае какой-либо специальной обработки стенок кюветы не требуется.

Параметр порядка. Полученная описанными способами планарная текстура сополимеров с азокрасителем обладала ярко выраженным дихроизмом, спектр которого представлен на рис. 2. Дихроизм, как и ожидалось, был положительным, т. е. оптическая плотность при поляризации света вдоль направления оптической оси D_{\parallel} больше, чем при поляризации света поперек этого направления D_{\perp} . Величина степени упорядочения (параметр порядка) S , оценочно полученная по формуле $S = D_{\parallel} - D_{\perp}/D_{\parallel} + 2D_{\perp}$ для крыла полосы поглощения при $\lambda = 420$ нм, составляла 0,5.

На рис. 3 представлена температурная зависимость степени упорядочения исследованных сополимеров. Характерные особенности этой завис-

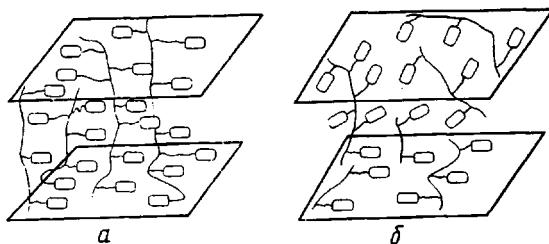


Рис. 1. Схема расположения молекул гребнеобразного ЖК-полимера в образцах с планарной (а) и твистовой текстурами (б)

симости следующие. Во-первых, отсутствует скачок в величине S в области температуры стеклования. Этот факт позволяет предположить, что причиной неполной упорядоченности мезофазы являются не только и не столько температурные флуктуации мезогенных фрагментов молекул, которые при переходе в стеклообразное состояние практически исчезают, а статистический разброс ориентаций мезогенных фрагментов по отношению к директору. Во-вторых, наклон зависимости $S=f(T)$ в области стеклообразного состояния существенно меньше, чем в области собственно ЖК-фазы.

Полученная величина степени упорядочения для осциллятора поглощения в видимой области хорошо согласуется с величиной $S=0,5$, рассчитанной по дихроизму валентных колебаний CN-группы, измеренному при комнатной температуре в ИК-области на частоте 2200 см^{-1} . Этот факт указывает, с одной стороны, на жесткость мезогенных фрагментов полимерной молекулы, а с другой — на совпадение направления осциллятора поглощения в видимой области с длинной осью мезогенного фрагмента.

В нематической фазе сополимеров при наложении переменного электрического поля частотой 50–5000 Гц перпендикулярно плоскости ячейки наблюдалась переориентация планарной текстуры в гомеотропную, обусловленная положительной величиной диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ этих систем. При этой переориентации изменялось пропускание света образцом в полосе поглощения красителя, т. е. наблюдался эффект «гость — хозяин», известный для низкомолекулярных жидких кристаллов. При наложении постоянного электрического поля этой переориентации препятствовала электрогидродинамическая нестабильность из-за сравнительно высокой электропроводности образца. Характерные времена переориентации при температуре $0,8T_{\text{пп}}$ составляли при напряжениях 15 и 50 В 10 и 1 с соответственно (толщина слоя 10 мкм).

Отличительной особенностью гребнеобразных полимерных жидких кристаллов является их способность сохранять при стекловании оптиче-

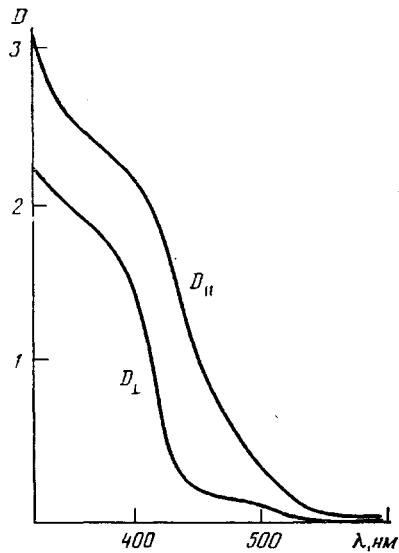


Рис. 2

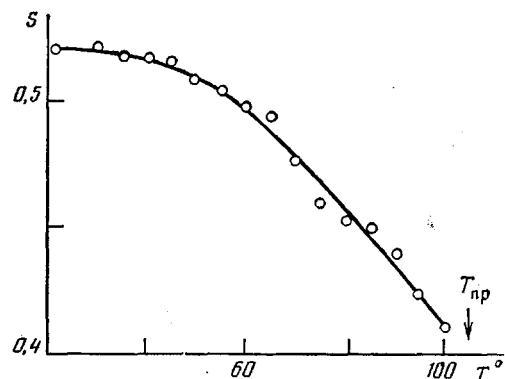


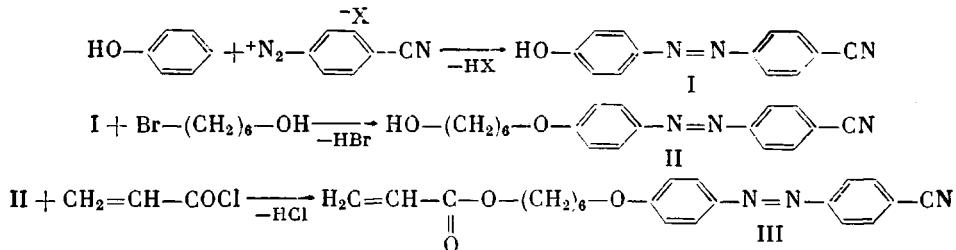
Рис. 3

Рис. 2. Спектры образца сополимера 1а с планарной текстурой в случаях, когда направление поляризации излучения совпадает с осью текстуры D_{\parallel} и перпендикулярна ей D_{\perp}

Рис. 3. Температурная зависимость степени упорядочения для сополимеров 1а и 1б

ские свойства текстур, созданных каким-либо образом в нематической фазе. Именно на этом свойстве базируется возможность создания пассивных оптических элементов.

Синтез 4-(ω -(пропеноилокси)гексилокси)-4'-цианазобензола проводили по следующей схеме:



4-окси-4'-цианазобензол получали diazотированием фенола 4-амино-4'-цианобензолом по стандартной методике.

4-(ω -оксигексилокси)-4'-цианазобензол (II) получали алкилированием 4-окси-4'-цианоазобензола ω -бромгексанолом в присутствии KOH.

В стеклянную ампулу помещали 3,1 г (0,056 моля) KOH в 50 мл метанола, 11,6 (0,05 моля) 4-окси-4'-цианоазобензола, 10,8 г (0,06 моля) ω -бромгексанола. Продутую аргоном ампулу запаивали и выдерживали в термостате 48 ч при 115°, после чего ампулу вскрывали, содержимое ампулы обрабатывали водой, затем хлороформом. Осадок отфильтровывали и дважды перекристаллизовывали из этанола. Выход: 9,4 г (58,5%). $T_{np}=150^{\circ}$.

Вычислено, %: C 74,52; H 8,52; N 7,91. $C_{19}H_{21}N_3O_2$. Найдено, %: C 74,64; H 8,48; N 8,21.

4-(ω -(пропеноилокси)гексилокси)-4'-цианоазобензол (III) получали ацилированием соединения II хлорангидридом акриловой кислоты в присутствии триэтиламина в безводном ТГФ.

К 3,23 г (0,01 моля) соединения II в 40 мл ТГФ прибавляли 1,08 г (0,01 моля) безводного триэтиламина, охлаждали реакционную смесь до 0° и прибавляли по каплям 0,9 г (0,01 моля) хлорангидрида акриловой кислоты в 20 мл ТГФ. После окон-

чания прибавления охлаждение прекращали, перемешивали еще 4 ч при комнатной температуре, добавляли 150 мл хлороформа и 150 мл воды. Органический слой отделяли, а из водного слоя экстрагировали хлороформом. Органические вытяжки промывали водой, сушили сульфатом магния. После отгонки хлороформа твердый остаток дважды перекристаллизовывали из этанола. Выход: 3,2 г (86,4%). $T_{\text{пл}} = -87,5^{\circ}$. При 80° образуется монотропная нематическая фаза.

Вычислено, %: С 70,03; Н 6,10; N 11,14. $C_{22}H_{23}N_3O_3$. Найдено, %: С 70,09; Н 6,26; N 11,18.

Все соединения идентифицированы также по ИК-спектрам. Синтез мономера 4-(ω -пропеноилоксип)амилоксий)-4'-циандифенила описан ранее [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Shibaev V. P., Platé N. A. Advances Polymer Sci., 1984, v. 60/61, p. 175.
2. Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2467.
3. Ringsdorf H., Zentel R. Makromolek. Chem., 1982, B. 183, № 6, S. 1245.
4. Finkelmann H. Advances Polymer Sci., 1984, v. 60/61, p. 99.
5. Ringsdorf H., Schmidt H.-W. Makromolek. Chem., 1984, B. 185, № 6, S. 1327.
6. Shibaev V. P., Kostromin S. G., Platé N. A. Europ. Polymer, 1982, v. 18, № 5, p. 651.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.I.1986

УДК 541.64:536.7:547.458.81

КОРРЕЛЯЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ С ФАЗОВЫМ СОСТОЯНИЕМ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА И АЦЕТОБУТИРИТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Лебедев Е. В., Базилюк Т. Н.

Термодинамическая совместимость компонентов в полимер-полимерных системах, как известно [1-3], наиболее вероятна в концентрационной области с преимущественным содержанием одного из компонентов, в то время как область средних составов, как правило, гетерогенна. Фазовые диаграммы полимер-полимерных систем могут иметь круто восходящие или нисходящие ветви бинодали [4]. К этому следует добавить, что критические температуры растворения (ВКТР и НКТР) могут быть недостижимы – ВКТР из-за термической деструкции, а НКТР из-за ограничений, накладываемых на процесс растворения кристаллизацией или стеклованием компонентов. Эти особенности делают иногда нерезультативным термический анализ подобных систем, поскольку фигуративные точки, перемещаемые вдоль оси температур, не пересекают линий фазовой диаграммы или скользят непосредственно по ним. Анализ подобных систем более результативен при перемещении figuratивных точек вдоль оси составов, поскольку пересечение линий фазовой диаграммы в этом случае более вероятно, а область фазового перехода может быть обнаружена по изменению тех или иных макросвойств системы.

Переход системы из гомо- в гетерогенное состояние включает в себя цепь до- и закритических явлений, причем аномалии свойств, характер-