

УДК 541.64:539.2

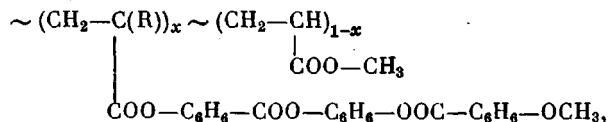
## СТРУКТУРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРАХ

Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В.,  
Лохоня О. А., Скороходов С. С., Коршун А. М.

Проведены структурные исследования ряда гребнеобразных жидкокристаллических сополиэфиров в широком диапазоне составов и температур. Показано, что при содержании мезогенных звеньев >32% реализуется нематическая структура, средние межмолекулярные расстояния составляют 5,0–5,2 Å, а поперечные корреляционные длины – 10–15 Å. Показано влияние природы основной цепи на характеристики структурной упорядоченности.

Тип мезофазы в гребнеобразных полимерах с боковыми мезогенными группами во многом определяется природой боковых цепей. Последние, как правило, представляют собой два фенильных кольца, соединенные различными группировками [1–3]. При присоединении мезогенных групп к полимерным цепям посредством гибких развязок как правило реализуется совершенная слоевая структура смектического типа [1–4]. В то же время непосредственное присоединение новых фенильных колец может привести к восстановлению мезофазы. Для изучения возможности образования такого типа ЖК-фазы в указанных полимерах были исследованы полиэфиры с тремя фенильными кольцами. Естественно, что непосредственное присоединение к полимерной цепи таких громоздких групп будет приводить к сдвигу температурного интервала ЖК-фазы в область термодеструкции. Добиться понижения  $T_{жк}$ , как известно, можно путем введения в состав полимерных цепей звеньев, не несущих мезогенные группы (гибких развязок). Этот подход и использовался в настоящей работе для получения ЖК-фазы указанных полимеров при температурах намного ниже температур деструкции.

Объектами исследования служили сополиэфиры следующего строения:



где R=H, x меняется от 20 до 100%; R=CH<sub>3</sub>, x=100%.

Сополимеры 1-акрилоил-оксибензоил-фенилен-4-анисоата (I) с метакрилатом получали радикальной сополимеризацией в диоксане при 75°. Инициатор – перекись бензоила. Время полимеризации 48 ч. Сополимеры очищали многократным переосаждением из хлороформа в метанол.

Состав сополимеров определяли по спектрам ПМР при 60 МГц (JEOL-60).

Ниже приведены значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , измеренные в хлороформе и тетрахлорэтане при 20°, для образцов, полученных при различной концентрации сополимера I в исходной смеси мономеров.

[I], мол. %	22	31	36	42	52	60	100
$[\eta]$ , дL/г	0,21	0,17	0,14	0,12	0,11	0,10	0,10–0,12

Поляризационно-микроскопические исследования проводили на микроскопе МИН-8, снабженном нагревательным столиком. Фоторентгенограммы ориентированных образцов получали на установке КРМ-1 на плоскую кассету в вакууме. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновых лучей снимали на дифрактометре на базе УРС-2,0. Использовали точечную коллимацию первичного пучка, пропорциональный детектор, медное излучение, фильтрованное никелевой фольгой. Съемку кривых про-

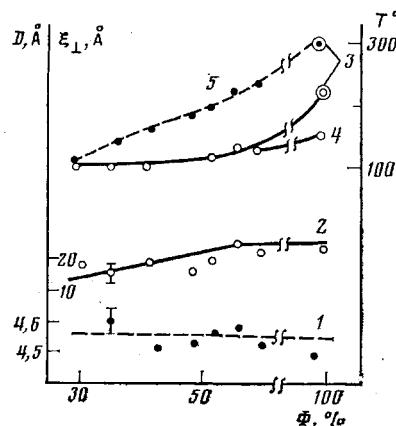


Рис. 1

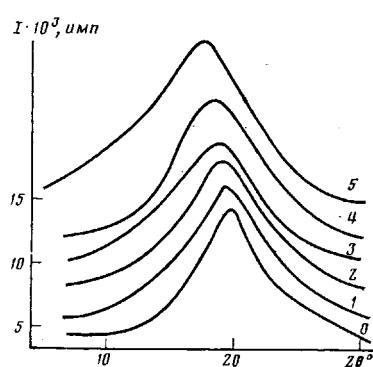


Рис. 3

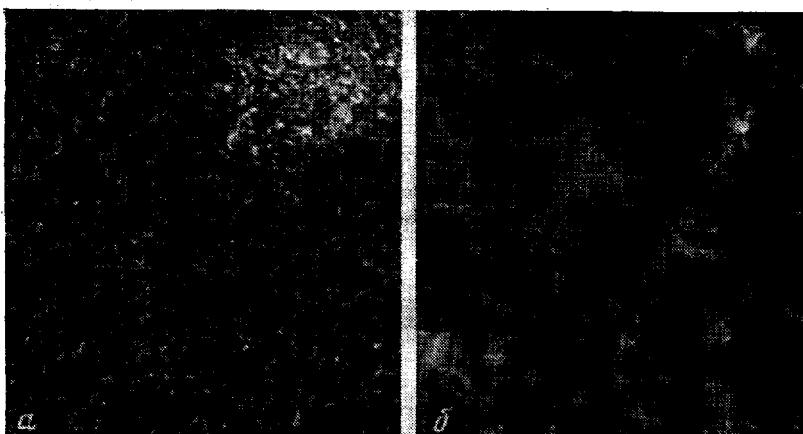


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость межплоскостных расстояний (1), корреляционных длин (2), температур стеклования (4) и плавления (5) от доли мезогенных компонентов  $\Phi$ . 3 — данные для гомополимера с метакрилатной основной цепью

Рис. 2. Поляризационно-микроскопические фотографии сополимеров в ЖК-фазе с содержанием мезогенных групп 42 (а) и 60% (б)

Рис. 3. Типичные кривые рассеяния рентгеновых лучей в области больших углов рассеяния для сополимера с  $\Phi=60\%$  при  $25$  (0),  $80$  (1),  $110$  (2),  $140$  (3),  $180$  (4) и  $200^\circ$  (5)

водили в интервале углов от  $1$  до  $5^\circ$  с шагом  $0,2^\circ$ . Из полученных кривых рассеяния вычитали фон камеры в соответствии с методикой [6]. Образцы во время съемки находились в микротермостате, поддерживающем заданную температуру с точностью  $0,5^\circ$ .

Образцы для рентгеновских исследований готовили запрессованными в кювету с лавсановыми окошками. Перед съемкой образцы нагревали выше  $T_{\text{пр}}$ , медленно охлаждали до температур на  $10$ – $20^\circ$  ниже  $T_{\text{пр}}$  и выдерживали при этой температуре  $6$ – $8$  ч, после чего медленно ( $8$ – $10$  ч) охлаждали до комнатной температуры.

На рис. 1 приведены зависимости температур перехода в изотропный расплав  $T_{\text{пр}}$  и температур стеклования  $T_c$  от состава сополимера с акрилатной основной цепью, а также  $T_{\text{пр}}$  и  $T_c$  для метакрилатного аналога гомополимера. Как видно, при увеличении содержания немезогенных звеньев в цепи макромолекулы значения  $T_{\text{пр}}$  поникаются от  $310$  до  $140^\circ$  при доле немезогенных звеньев  $1-x=68\%$ . При меньших  $x$  ЖК-фаза в сополимере не образуется.  $T_{\text{пр}}$  для акрилатного и метакрилатного гомополимеров (с акрилатной и метакрилатной основной цепью соответственно) находится в области температур разложения. На рис. 2 представлены поляризационно-микроскопические фотографии в скрещенных поляроидах некоторых из членов исследуемого ряда при температуре ЖК-фазы. Как

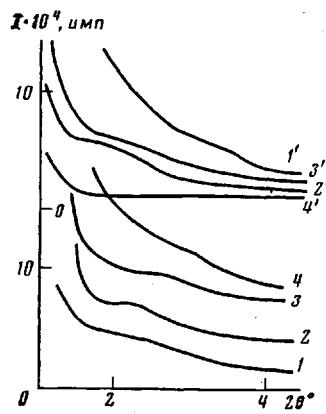


Рис. 4

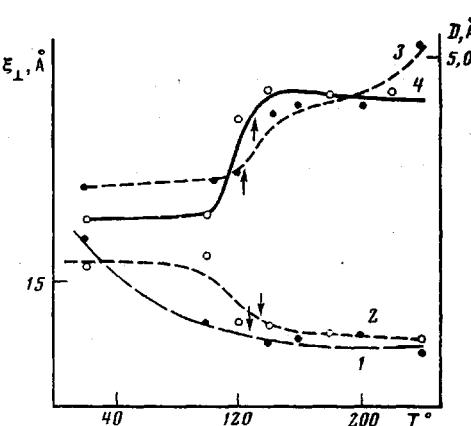


Рис. 5

Рис. 4. Кривые рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами для сополимеров с  $\Phi=42$  (1), 37 (2), 60 (3) и 100% (4), а также для сополиэфиров с  $\Phi=60\%$  при 25 (1'), 80 (2'), 190 (3') и 220° (4')

Рис. 5. Температурная зависимость корреляционных длин (1, 2) и межплоскостных расстояний (3, 4) с  $\Phi=42$  (1, 3) и 60% (2, 4). Стрелками указаны  $T_g$

видно, при небольшом содержании мезогенных звеньев в скрещенных поляроидах ( $x=32-40\%$ ) наблюдается нехарактерная мелкозернистая текстура с размерами зерен в несколько микрон. Увеличение содержания мезогенных звеньев приводит к появлению более выраженных оптических текстур: при  $x>50\%$  хорошо видны нитевидные текстуры (рис. 2).

На рис. 3 приведены кривые рассеяния рентгеновых лучей в области широких углов рассеяния при различных температурах для одного из ЖК-сополимеров. На кривых рассеяния для всех полимеров в области 20° рассеяния наблюдается один диффузный максимум. Положение этого максимума практически не зависит от состава сополиэфира. В то же время в гомополимере с метакрилатной основной цепью максимум сдвинут в сторону меньших углов рассеяния (до 18,6°). Полуширина максимума постепенно  $\Delta s$  уменьшается при увеличении доли мезогенного компонента от 7° при 32% до 5,5° при 100%. В метакрилатном полимере  $\Delta s$  значительно больше, чем в акрилатном аналоге и составляет 7°.

В области малых углов рассеяния, как видно из рис. 4, во всем исследуемом ряду ЖК-сополиэфиров наблюдается слабое диффузное гало в районе 2°, причем с увеличением доли мезогенных звеньев выраженность этого максимума несколько улучшается.

Уменьшение температур перехода  $T_{pr}$  при увеличении доли немезогенных звеньев в цепи характерно для гребнеобразных сополимеров и связано с эффектом «разбавления» [1]. Отсутствие оптической анизотропии при содержании немезогенных звеньев >68% свидетельствует о подавлении способности к образованию ЖК-фазы. После экстраполяции зависимости  $T_{pr}(x)$  в области больших содержаний немезогенных групп можно видеть, что при  $x<30\%$  значения  $T_{pr}$  становятся меньше  $T_c$ . А так как, согласно работе [7], мезоморфное состояние в полимерах реализуется только при условии  $T_{pr}>T_c$ , становится очевидным, что отсутствие мезофазы при малых  $x$  связано с сильной депрессией  $T_{pr}$ , приводящей к «схлопыванию» температурного интервала существования мезофазы.

Тип мезофазы, как известно, может быть определен по характерным оптическим текстурам, наблюдавшимся в скрещенных поляроидах [8]. В исследуемом ряду при содержании мезогенных звеньев  $x<50\%$  отсутствие характерных оптических текстур не позволяет установить тип мезофазы из данных поляризационной микроскопии. Появление же при меньшем содержании немезогенных звеньев нитевидной текстуры позволяет отнести наблюданную мезофазу к нематической [8].

Рентгенографические данные подтверждают эту точку зрения. Действительно, наличие диффузного широкоуглового максимума на всех рентгенограммах исследуемых полимеров свидетельствует о реализации жидкостной упорядоченности в боковой упаковке мезогенов [9]. Средние расстояния между соседними фрагментами макромолекул  $D$ , рассчитанные из положения этого максимума в соответствии с работой [9], в акрилатных сополимерах составляют 4,9–5,1 Å и практически не зависят от состава сополимера (рис. 1). В то же время величина  $D$  в гомополимере с метакрилатной основной цепью составляет 5,2 Å, что существенно больше, чем в акрилатном аналоге (4,9 Å). Последнее находится в согласии с полученными ранее данными [2] и свидетельствует о разрыхлении боковой упаковки мезогенных групп при их присоединении к более жесткой метакрилатной цепочке. Как известно, из полуширины дифракционного максимума  $\Delta s$  в предположении определенной формы профиля можно оценить значения корреляционных длин  $\xi_{\perp}$ , характеризующих расстояния, на которых сохраняется корреляция в размещении структурных элементов [11]. Для жидкостной упаковки фрагментов в мезофазах профиль соответствующего максимума является двумерной лоренцианой [11], что приводит к оценочному соотношению  $\xi_{\perp}=1/\Delta s$ . Соответствующие значения корреляционных длин  $\xi_{\perp}$  в исследуемом ряду полимеров приведены на рис. 1. Как видно, они находятся в пределах 12–17 Å, что характерно для нематических мезофаз [12]. В зависимости от состава сополимера величина  $\xi_{\perp}$  увеличивается от 12 (для большого содержания немезогенных звеньев) до 17 Å в гомополимере. При замене акрилатной основной цепи на метакрилатную наряду с разрыхлением боковой упаковки мезогенных групп наблюдается и понижение совершенства ближнего порядка в боковой упаковке, так что величины  $\xi_{\perp}$  уменьшаются до 13 Å (рис. 1).

Наличие слабого диффузного гало в области малых углов рассеяния указывает на отсутствие четкой слоевой структуры, характерной для смектических мезофаз, и свидетельствует в пользу реализации в полимерах структуры нематического типа. Появление малоуглового гало в данном случае связано с падением электронной плотности на концах мезогенных групп [9]. Положение гало соответствует расстоянию между концами мезогенных групп в 44 Å.

Повышение температуры в пределах ЖК-фазы приводит к структурным изменениям, идентичным для всех исследуемых полимеров. К ним относят тепловое расширение внутрислоевой упаковки мезогенных групп, проявляющееся в увеличении средних межмолекулярных расстояний в слоях от 5 до 5,5 Å (рис. 5). Причем зависимость  $D(T)$  имеет явно немонотонный характер: максимальное увеличение  $D$  наблюдается при размораживании сегментальной подвижности (при  $T>T_c$ ). Выше  $T_c$  коэффициент теплового расширения  $\alpha=\frac{D-D_0}{D_0}\frac{1}{T}$  составляет  $1-2\cdot10^{-3}$  град $^{-1}$ ,

что выше, чем в полиэфирах с аналогичными мезогенными группами в основной цепи макромолекул ( $0,1-0,7$  град $^{-1}\cdot10^{-3}$ ) [12]. Наряду с разрыхлением боковой упаковки мезогенных групп при повышении  $T$  понижается степень совершенства ближнего порядка, проявляющаяся в уменьшении корреляционных длин от 12–17 до 9–11 Å (рис. 5). В области малых углов рассеяния, как видно из рис. 4, при повышении температуры вплоть до  $T_g$ , существенных изменений не наблюдается.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы о характере структурной упорядоченности в сополиэфирах.

При содержании мезогенных звеньев  $>32\%$  в сополиэфирах реализуется термотропная нематическая мезофаза, которая характеризуется ближним порядком в упаковке мезогенных групп со средними межмолекулярными расстояниями в 4,9–5,2 Å и корреляционными длинами в 12–17 Å. Увеличение доли немезогенных звеньев в сополиэфирах приводит к ухудшению ближнего порядка в боковой упаковке мезогенных групп и понижению температур существования ЖК-фазы.

Замена основной акрилатной цепи в гомополимере на метакрилатную приводит к некоторому разрыхлению боковой упаковки мезогенных групп и понижению степени ее совершенства.

Повышение температуры в пределах ЖК-фазы вызывает разрыхление боковой упаковки мезогенных групп и ухудшение порядка. Коэффициенты теплового расширения  $\alpha$  составляют  $1-2 \cdot 10^{-3}$  град $^{-1}$ , что существенно выше, чем в линейных аналогах с идентичными мезогенными группами в основной цепи макромолекул. Последнее может быть связано с большей заторможенностью вращательной подвижности мезогенных групп при их соединении в единую цепь, чем при присоединении полимерной цепи одним концом.

Сравнивая исследованные полимеры с непосредственно присоединенными мезогенными группами, состоящими из трех колец, с ранее исследованными системами с двумя кольцами, необходимо отметить, что во втором случае мезофаза реализуется, как правило, при наличии достаточно длинных концевых цепей [2, 14]. При этом реализуется главным образом смектическая структура [1-4]. Отсутствие концевых цепей или развязок влечет потерю мезоморфизма. В исследованных полимерах, несмотря на отсутствие концевых цепей, реализуется нематическая фаза. Последнее обстоятельство связано с большей степенью анизодиаметрии мезогенных групп. Действительно, в системах с двумя кольцами в мезогенной группе степень анизодиаметрии  $k=l/D$  составляет два, что в соответствии с имеющимися представлениями [14] недостаточно для образования мезофазы даже с учетом сил притяжения между молекулами. В этом же случае «движущей силой» образования ЖК-фазы может быть только микрофазовое разделение жестких ядер мезогенных групп и гибких цепей, что и обнаружено в эксперименте [13]. Для мезогенных групп с тремя кольцами степень анизодиаметрии существенно выше и достигает четырех, что, согласно теоретическим расчетам [15], достаточно для формирования ориентационно-упорядоченных структур. Таким образом, формирование мезофазы становится возможным даже при отсутствии гибких цепей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. С. 300.
2. Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V. // J. Macromolec. Sci. Rev. 1984. V. 24. P. 123.
3. Shibaev V. P., Plate N. A. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 60/61. P. 175.
4. Tsukruk V. V., Lokhonya O. A., Shilov V. V., Kuzmina V. A., Lipatov Yu. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. V. 4. P. 585.
5. Wendorff J. H., Finkelman H., Ringsdorf H. // Polymer Preprints. 1977. V. 18. P. 12.
6. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. С. 200.
7. Demus D., Richter G. Textures of Liquid Crystals. Leipzig, 1980. P. 206.
8. Капустин А. П. Экспериментальные методы изучения жидких кристаллов. М., 1980. С. 158.
9. de Vries A. // Pranama. Suppl. 1975. № 1. P. 93.
10. Kumar S. // J. Phys. 1983. V. 44. P. 123.
11. Ocko B. M., Kortan A. R., Birgeneau R. J., Goobly J. W. // J. Phys. 1984. v. 45. p. 113.
12. Freidzon Ya. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V., Shibaev V. P., Lipatov Yu. S. // Polymer Commun. 1986. V. 27. № 6. P. 581.
13. Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V. // Polymer Commun. 1983. V. 24. P. 75.
14. Цукрук В. В., Шилов В. В. // Композиционные полимерные материалы. 1985. Т. 30. С. 51.
15. Flory P., Ronca G. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1979. V. 54. P. 311.
16. Zugenmaier P. // Makromolek. Chem. Suppl. 1984. B. 188. № 6. S. 31.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
2.XII.1985.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

**STRUCTURAL ORDERING IN COMB-LIKE LIQUID CRYSTALLINE  
COPOLYESTERS**

**Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V., Likhonya O. A.,  
Skorokhodov S. S., Korshun A. M.**

**S u m m a r y**

The structure of some comb-like LC copolymers has been studied in the wide composition and temperature range. For content of mesogenic units exceeding 32% the nematic structure is realized, the average intermolecular distances are equal to 5.0-5.2 Å, the diametrical correlational lengths – to 10-15 Å. The effect of the nature of the main chain on characteristics of structural ordering is shown.