

УДК 541.64:539.2

ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ С МЕЗОГЕННЫМИ И ГИБКИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

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

На примере ароматических полиэфиров с мезогенными и гибкими фрагментами в основной цепи рассмотрено влияние полидисперсности по ММ и неоднородности гибкого фрагмента по химическому строению на условия образования и параметр порядка смешанных термотропных ЖК-систем. Показано, что при близких значениях температурных интервалов существования ЖК-порядка смешиваемых компонент различных ММ параметр порядка мезогенных фрагментов смеси в ЖК-состоянии меньше соответствующих значений для гомополимеров. В случае смеси компонент с различными длинами гибкого фрагмента и одинаковыми мезогенными фрагментами компоненты системы оказываются полностью несовместимыми в ЖК-состоянии.

Полимерные системы по условиям синтеза представляют собой неоднородные системы, что обусловлено, с одной стороны, степенью полидисперсности, а с другой — неоднозначностью их химического строения. Это означает, что в отличие от низкомолекулярных веществ, образующих ЖК-состояние, в случае реальных полимерных систем ЖК-состояние следует рассматривать как образованное смесью макромолекул. Если для низкомолекулярных веществ основные закономерности образования ЖК-состояния в смесях изучены достаточно хорошо [1], то влияние неоднородности на условия образования ЖК-порядка в случае полимеров находится в стадии изучения. Для лиотропных полимерных ЖК-систем теоретически предсказана [2] и подтверждена экспериментально [3] значительная зависимость концентрационных границ образования ЖК-порядка от разности значений асимметрии жесткого участка смешиваемых компонент и соотношения компонент в растворе. Для термотропных ЖК-систем на основе полимеров с жесткими и гибкими фрагментами в основной цепи показано, что в случае низкомолекулярных образцов [4] ширина двухфазной области при переходе полимера из ЖК- в изотропное состояние сильно зависит от ММР. Существование широкой двухфазной области отмечали и для относительно высокомолекулярных образцов полимеров указанного типа и связывали с их химической неоднородностью [5].

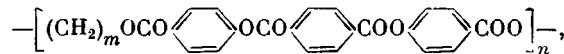
Отметим, что достаточно широкие максимумы эндотерм, отвечающих переходу нефракционированных высокомолекулярных образцов из ЖК- в изотропное состояние, как и неоднозначность положения максимумов по температуре и различия в их ширине для образцов с близкими значениями характеристической вязкости можно связать с наличием двухфазной области в таких системах. Об этом же свидетельствуют, по-видимому, также различия в значениях температур перехода из ЖК- в изотропное состояние для полимеров рассматриваемого типа, полученные разными методами: ДСК, рентгенографическим, ИК-спектроскопией.

Известно, что в смесях низкомолекулярных соединений интервал существования ЖК-порядка определяется интервалами существования этого состояния для компонент смеси. Поэтому присутствие в реальных полимерных образцах низкомолекулярных фракций с более низкими тем-

пературами перехода в ЖК- и изотропное состояния по сравнению с высокомолекулярными может оказывать влияние на интервалы существования ЖК-состояния в нефракционированном полимере и ширину двухфазной области. Однако в полимерных ЖК-расплавах, содержащих макромолекулы различных ММ, могут быть и другие причины изменения интервала существования ЖК-состояния и параметра его порядка. Так, для полимеров с мезогенными и гибкими фрагментами в основной цепи может проявиться механизм, связанный с полимерной природой ЖК-состояния, приводящий к той или иной степени «разворачивания» полимерной цепи. Возможно изменение совместимости в ЖК-расплаве разнородных по ММ или химическому строению образцов по сравнению с совместимостью их в аморфном состоянии или изотропном расплаве.

Экспериментально этот вопрос, по-видимому, может быть решен при исследовании основных характеристик ЖК-состояния, таких как температурный интервал существования и параметр порядка в смешанных системах на основе полимеров одинакового химического строения, но различных ММ с близкими значениями температур существования ЖК-состояния (система I). Роль гибкой связки в образовании ЖК-порядка может быть прослежена на примере смесей полимеров с близкими значениями ММ, одинаковыми мезогенными фрагментами и однотипной гибкой связкой разной длины (система II).

Исследовали образцы ароматических полиэфиров — политефталоилоксибензоаты



где $m = 10$ (ПДОБ) и $m = 6$ (ПГОБ).

ММ образцов определяли вискозиметрически [6]; для ПДОБ они составляли $50 \cdot 10^3$, $100 \cdot 10^3$ и $150 \cdot 10^3$, а для ПГОБ $50 \cdot 10^3$. Значение отношения M_w/M_n , по данным хроматографии, составляет 1,7–2.

Образцы смесей готовили в виде пленок из растворов в трифторуксусной кислоте. При этом смесями типа I моделировали бимодальное распределение по ММ для изучения влияния полидисперсности на параметры ЖК-состояния. Смеси типа I составляли из образцов с $M = 50 \cdot 10^3$ и $150 \cdot 10^3$ и $150 \cdot 10^3$ и $100 \cdot 10^3$ в соотношении 1:1, смеси типа II — из ПДОБ и ПГОБ с $M = 50 \cdot 10^3$ в соотношении 1:1. Отметим, что расслоения исходных растворов по ММ компонент не наблюдали. Отсутствие расслоения в растворе подтверждается также и тем, что результаты по определению параметра порядка мезогенного фрагмента не зависели от времени выдерживания растворов. Пленки, полученные из растворов, ориентировали при комнатной температуре до получения равновесных значений степени ориентации [7].

Параметр порядка вычисляли по данным поляризованных ИК-спектров в предположении одноосной ориентации. В случае нематического или смектического (типа А) упорядочения в ЖК-состоянии параметр порядка S_m мезогенных фрагментов

$$(R-1)$$

определяли из выражения $S = \frac{(R-1)}{(R+2)(1 - 1.5 \sin^2 \theta)}$, где R — дихроичное отношение

ние, а θ — угол момента перехода данного колебания и оси мезогенного фрагмента. Для выбранной при расчете полосы 768 cm^{-1} угол θ составлял 85° [7]. Температурные интервалы существования ЖК-порядка гомополимеров и их смесей определяли методом ДСК и по температурному ходу параметра порядка [8].

На рис. 1 представлены термограммы образцов ПДОБ с различными ММ. Как видно из рисунка, максимумы эндотерм, соответствующие переходу полимера из частично кристаллического в ЖК-состояние, не зависят от ММ образцов. Практически совпадают и максимумы эндотерм, соответствующие переходу образцов различных ММ из ЖК- в изотропное состояние, хотя в случае последнего перехода наблюдаются небольшие отличия в значениях температур и в величине температурного интервала.

На рис. 2 представлена температурная зависимость значений S_m для образцов ПДОБ различных ММ. Видно, что в частично кристаллическом состоянии эта зависимость одинакова для образцов в исследуемом интервале $M = (50-150) \cdot 10^3$. Незначительные различия наблюдаются при переходе образцов из ЖК- в изотропное состояние. Эти различия не связаны непосредственно со средними значениями ММ. Как и некоторые отличия в значениях температур перехода жидккий кристалл — изотропный расплав, определенных методами ДСК и ИК-спектроскопии, они могут быть свя-

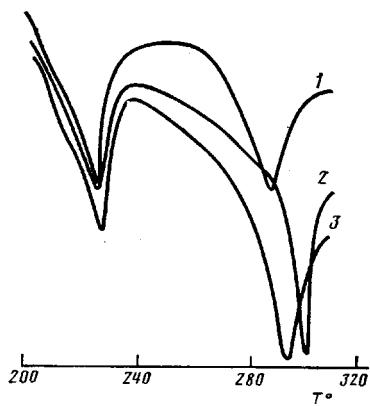


Рис. 1. Термограммы ПДОБ с $M=50\cdot10^3$ (1), $150\cdot10^3$ (2) и их смесь состава 1:1 (3)

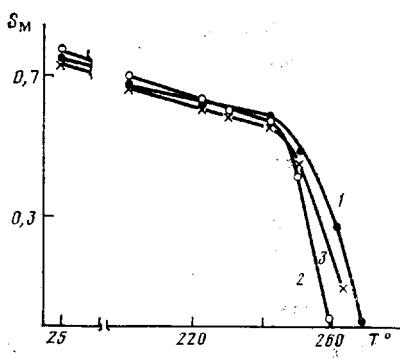


Рис. 2. Температурная зависимость параметра порядка S_m образцов ПДОБ с $M=50\cdot10^3$ (1), $100\cdot10^3$ (2) и $150\cdot10^3$ (3)

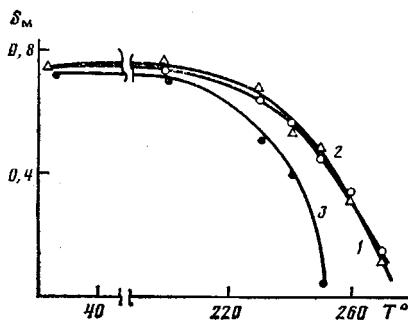


Рис. 3. Зависимость параметра порядка S_m от температуры для фракций ПДОБ с $M=50\cdot10^3$ (1), $150\cdot10^3$ (2) и их смеси в соотношении 1:1 (3)

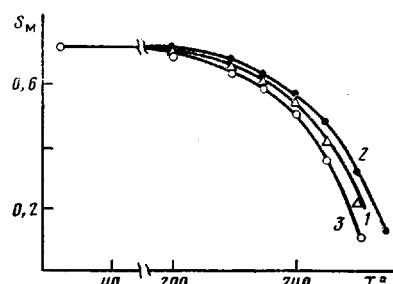


Рис. 4. Зависимость параметра порядка S_m от температуры для фракций ПДОБ с $M=100\cdot10^3$ (1), $150\cdot10^3$ (2) и их смеси в соотношении 1:1 (3)

заны с образованием двухфазной системы в случае нефракционированных образцов вблизи перехода их из ЖК-в изотропное состояние и с различной чувствительностью методов ДСК и ИК-спектроскопии к наличию двухфазности в системе.

На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости S_m для смесей полимеров. Для одной из смесей наблюдается практически полное совпадение изменений параметра порядка с аналогичными данными для гомополимеров в частично кристаллическом состоянии, а также во всем интервале существования ЖК-порядка. Иная картина наблюдается для смеси, содержащей макромолекулы с $M=50\cdot10^3$ и $150\cdot10^3$. В этой системе значения параметра порядка смеси полностью совпадают с аналогичными для гомополимеров в частично кристаллическом состоянии и значительно меньше значений S_m , характерных для гомополимеров во всем интервале существования ЖК-состояния. Различие данных ДСК и ИК-спектроскопии (по падению значений S до нуля) по определению температуры перехода смеси из ЖК-в изотропное состояние может свидетельствовать об увеличении ширины двухфазной области в смеси по сравнению с гомополимером. Из сопоставления данных ДСК и ИК-спектроскопии по параметрам смешанных систем видно также, что в то время как температурный интервал существования ЖК-порядка в смешанных системах слабо зависит от ММ смешиемых компонент, наблюдается существенная зависимость параметра порядка S_m таких систем от молекулярных масс смешиемых компонент. Это может быть связано с особенностями структурной организации исследуемых полимеров с мезогенными и гибкими фрагментами в основной цепи в ЖК-состоянии.

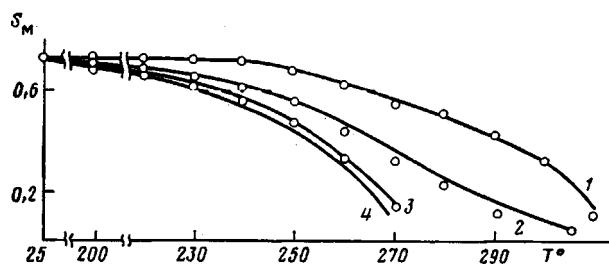


Рис. 5. Зависимость параметра порядка S_m от температуры для образцов ПГОБ (1), ПДОБ (эксперимент) с $M=50 \cdot 10^3$ (2), смеси образцов ПГОБ и ПДОБ (в соотношении 1:1) с $M=50 \cdot 10^3$ (3) и образца ПДОБ (расчет) (4)

Существующие теоретические представления рассматривают два возможных механизма образования ЖК-порядка в таких системах. В первом гибкая связь не играет существенной роли при образовании ЖК-порядка и характеризующие его параметры связаны в основном с типом мезогенных фрагментов [9]. Упорядочение происходит на уровне фрагментов макромолекулы, а не макромолекулы в целом, и поэтому значения параметра порядка мезогенных фрагментов в смешанной системе не должны отличаться от аналогичных в случае гомополимера при достаточно высоких степенях полимеризации компонент смеси. Во втором случае возможна не только локальная упорядоченность на уровне нескольких фрагментов макромолекулы, но и значительное распрямление всей полимерной цепи вплоть до полного выпрямления [10–12]. Такой механизм в какой-то мере подтверждается рядом исследований, проведенных на подобного типа полимерах, рассматриваемых в работах [13–15].

Как уже отмечалось ранее [16], возможное «распрямление» молекулярных цепей не обязательно связано с увеличением доли *транс*-изомеров в метиленовых последовательностях ПДОБ, а может быть обеспечено перераспределением *гем-транс*-последовательностей в гибкой связке без изменения соотношения поворотных изомеров. По-видимому, такой механизм распрямления наиболее вероятен. Принимая такой тип структурной организации макромолекул в ЖК-состоянии, наблюдаемые отличия в значениях S_m гомополимеров с $50 \cdot 10^3$ и $150 \cdot 10^3$ и их смеси можно объяснить либо сегрегацией макромолекул разных ММ в различные домены с увеличением доли слабо ориентированных макромолекул на их границах, либо образованием «смешанных» доменов с худшими ориентационными характеристиками, обусловленными наличием в доменах полимерных цепей различных ММ. Имеющиеся в настоящее время данные не позволяют разделить эти две возможности.

Особенности образования ЖК-порядка в смесях макромолекул различного строения (система II) моделировали на примере смесей ПДОБ и ПГОБ. Для ПГОБ ЖК-состояние реализуется, по данным ДСК и ИК-спектроскопии, в температурном интервале 250–320°. Значения S_m смеси этих полимеров при соотношении компонент 1:1 отличаются от аналогичных для гомополимеров (рис. 5) начиная с температуры, соответствующей плавлению ПДОБ. На термограммах смесей этих образцов наблюдаются четыре максимума, достаточно хорошо совпадающие с максимумами на термограммах соответствующих гомополимеров. Последнее обстоятельство свидетельствует, по крайней мере, о неполной совместимости гомополимеров в смеси не только в кристаллическом, но и в ЖК-состояниях.

Для количественного определения совместимости этих полимеров в различных фазово-агрегатных состояниях мы использовали ориентационные характеристики гомополимеров и их смесей. В предположении полной несовместимости дихроичное отношение R_t выбранной для расчета полосы

поглощения при данной температуре может быть записано как

$$R_t = \frac{D_{\parallel}^a + D_{\perp}^b}{D_{\perp}^a + D_{\parallel}^b}, \quad (1)$$

где индексы a и b относятся к ПДОБ и ПГОБ соответственно; $D_{\parallel(\perp)}$ — оптическая плотность полосы поглощения при параллельной (перпендикулярной) поляризации падающего излучения. Полная несовместимость полимеров в смеси предусматривает сохранение параметров, характеризующих равновесную ориентацию для компонент смеси. Тогда можно получить ориентационные характеристики ПДОБ из характеристик смеси и ПГОБ, измеренных независимо.

Совпадение рассчитанных значений параметра S_m ПДОБ с измеренными для гомополимера ПДОБ будет свидетельствовать об отсутствии совместимости рассматриваемых полимеров в ЖК-состоянии. В предложении о том, что в смеси в ЖК-состоянии сохраняется порядок, характерный для гомополимеров в случае одноосной ориентации, пользуясь известными соотношениями

$$R = D_{\parallel}/D_{\perp} \quad (2)$$

и

$$D = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3}, \quad (3)$$

где D — оптическая плотность неориентированного образца, можно записать

$$D_{\parallel}^a = \frac{3D_{cm}R^b}{R^b + 2}, \quad D_{\perp}^b = \frac{3D_{cm}}{R^b + 2}, \quad D_{cm} = \frac{D_{\parallel cm} + 2D_{\perp cm}}{3},$$

где $D_{\parallel cm}$ и $D_{\perp cm}$ — оптические плотности выбранной полосы в спектре смеси (в нашем случае 768 см⁻¹) при соответствующих составляющих поляризованного излучения; R^b — дихроичное отношение на выбранной полосе при соответствующей температуре в спектре ориентированного образца ПГОБ. Учитывая, что $D_{\parallel}^a = 1.5D_{cm} - 2D_{\perp}^b$, из равенства (1) можно найти D_{\parallel}^a и D_{\perp}^b и определить дихроичные отношения в зависимости от температуры; значения R^b определят равновесную ориентацию гомополимера ПДОБ в смеси.

Как видно из рис. 5, рассчитанные по R^b значения S_m ПДОБ в смеси и измеренные экспериментально для ПДОБ практически полностью совпадают во всем температурном интервале существования ЖК-порядка ПДОБ. Это означает, что два полимера, имеющие разные по длине развязки, полностью несовместимы в ЖК-состоянии и не влияют на взаимную ориентацию друг друга. Учитывая, что тип мезофазы в ПДОБ и ПГОБ одинаков, несовместимость их в ЖК-фазе служит еще одним подтверждением определенной роли гибкой развязки в образовании ЖК-состояния полимерами с мезогенными и гибкими фрагментами в основной цепи.

Отметим, что наблюдаемая несовместимость ПГОБ и ПДОБ в ЖК-состоянии, казалось, может быть связана с методикой приготовления образцов (пленки из раствора) и большой вязкостью компонент в ЖК-расплаве. Однако это предположение мало вероятно, так как выдержка образцов смеси в ЖК-состоянии в течение 3 ч не приводит к изменениям значений R_t . Отметим также, что повторное нагревание образцов смеси также не изменяет их термограмм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Физика жидкких кристаллов/Под ред. Сонина А. С. М., 1977. С. 70.
2. Flory P., Abe A. // Macromolecules 1979. V. 11. № 6. P. 1119.
3. Волчек Б. З., Пуркина А. В., Меркульева А. А., Власов Г. П., Овсянникова Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 711.
4. Blumstein A. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 227.
5. Krigbaum N. R., Kotek R., Ishikawa I., Hakemi H. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 3. P. 225.

6. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Тез. I Всесоюз. симпоз. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка, 1982. С. 112.
7. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 80.
8. Холмурадов Н. С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР. 1984. С. 106.
9. Matheson R., Flory P. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 954.
10. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2519.
11. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. // Тез. I Всесоюз. симпоз. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка, 1982. С. 88.
12. De Gennes P. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1984. V. 102. P. 95.
13. Martins A., Ferreira I., Volino F., Blumstein A., Blumstein R. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 1. P. 279.
14. Muller K., Eisenbach C., Schuller A., Ringsdorf H., Kothe C. // Prog. Colloid and Polymer Sci. 1984. V. 69. P. 132.
15. Maret G., Volino F., Blumstein R., Martins A. // Proc. of 27th Internat. Symp. on Macromolecules. Strasbourg, 1981. P. 103.
16. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 328.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6.XII.1985

FORMATION OF MIXED THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE SYSTEMS ON THE BASIS OF AROMATIC POLYESTER HAVING MESOGENIC AND FLEXIBLE FRAGMENTS IN THE MAIN CHAIN

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

Summary

For aromatic polyesters having mesogenic and flexible fragments in the main chain the effect of polymolecularity and chemical structure heterogeneity of the flexible fragment on conditions of formation and order parameter of mixed LC systems is discussed. For close values of temperature ranges of existence of the LC order of mixed components of various MM the order parameter of mesogenic fragments of the mixture in the LC state is lower than those for homopolymers. For the mixture of components having various lengths of the flexible fragment and same mesogenic fragments the components are completely incompatible in LC state.