

УДК 541.64:539.2

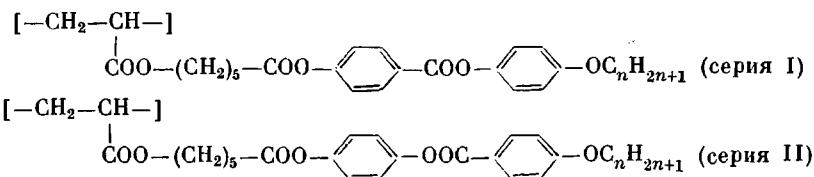
МЕЗОФАЗЫ ПОЛИМЕРОВ С ФЕНИЛБЕНЗОАТНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

Фрейдзон Я. С., Бойко И. И., Шибаев В. П., Платэ Н. А.

Синтезированы акриловые полимеры, содержащие фенилбензоатные мезогенные группы. Методами оптической поляризационной микроскопии, рентгенографии, дифференциальной сканирующей микрокалориметрии изучены их структура и фазовые переходы. Показано, что полимеры, содержащие короткие алкильные заместители в мезогенной группе, образуют только нематические мезофазы. В одном из полимеров обнаружена нематическая мезофаза с упорядоченным гексагональным расположением мезогенных групп. Полимеры с заместителями, содержащими 3–4 атома углерода, образуют упорядоченные смектические и нематические фазы. Изучена зависимость упаковки мезогенных групп в ориентированных образцах от типа мезофазы, в которой осуществляется ориентация.

Исследования последних лет в области синтеза и структуры ЖК-полимеров с боковыми мезогенными группами показали, что в зависимости от химического строения основной цепи и боковых групп такие полимеры могут образовывать мезофазы смектического, нематического и холестерического типов [1–5].

Ранее [5, 6] было показано, что в полимерах с фенилбензоатными мезогенными группами наблюдается смектический и нематический полиморфизм. В настоящей работе представлены результаты детального исследования мезофаз, образуемых акриловыми полимерами, различающимися ориентацией сложноэфирной группы между бензольными кольцами и длиной алкильного заместителя на конце мезогенной группы



Полимеры получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров: в их растворах в бензоле в присутствии инициатора ДАК при 60° в течение 30 ч, высаживали и многократно промывали горячим метанолом. Рентгенограммы получали на аппарате УРС-55 в камерах с плоскими кассетами. Расстояние образец – пленка в камере для получения рентгенограмм волокон 60,5 мм, в камере с температурной приставкой 38,3 и 85 мм. Поляризационно-микроскопические исследования проводили с помощью микроскопа МИН-8, оборудованного нагревательным столиком и фотоаппаратом «Зенит-3М». Теплоты фазовых переходов рассчитывали из калориметрических кривых, полученных на дифференциальном сканирующем калориметре «Du Pont 1090».

Полимер ПАМ (серия I, $n=1$). Поляризационно-микроскопическое исследование показало, что при всех температурах ниже температуры просветления $T_{\text{пр}}=120^\circ$ образуется «мраморная» текстура, характерная для нематических жидких кристаллов [7]. На рентгенограммах полимера при всех температурах имеется только одно диффузное гало в области 5,0 Å, соответствующее ближнему порядку в расположении мезогенных групп. Эти результаты, а также небольшое значение теплоты плавления мезофазы при $T_{\text{пр}}$ ($\Delta H=1,6$ Дж/г) указывают на формирование в этом полимере нематической мезофазы.

Рис. 1. Дифрактограммы полимера ПАА при 25° (1) и 70° (2)

Рис. 2. Схемы упаковок макромолекул в нематических фазах: расположение макромолекул с мезогенными группами, окантованными ван-дер-ваальсовыми радиусами (a); упаковка мезогенных групп в фазах N_B (б) и N_A (в) в плоскости KL , перпендикулярной длинным осям боковых групп

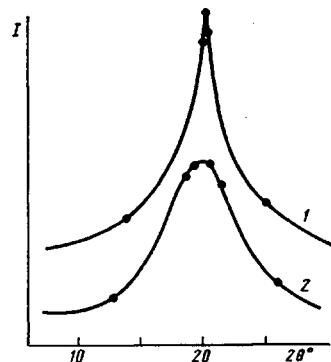


Рис. 1

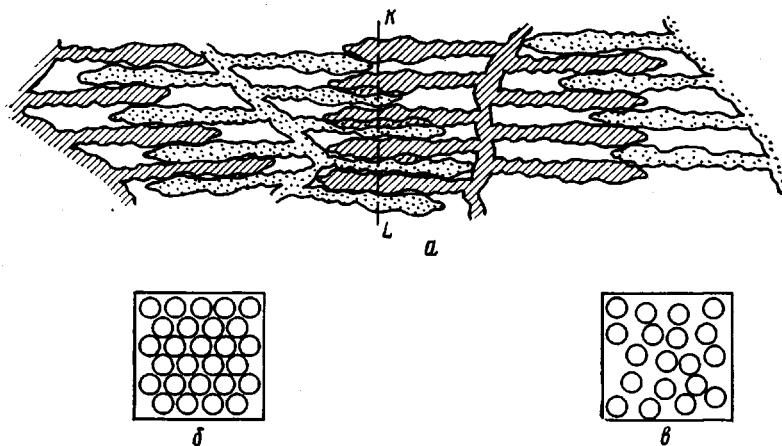


Рис. 2

Полимер ПАА (серия II, $n=1$). Как и ПАМ, полимер ПАА образует «мраморную» текстуру, которая разрушается при $T_{pp}=120^\circ$. На калориметрической кривой имеется единственный эндотермический пик при T_{pp} ($\Delta H=1,4$ Дж/г). Эти факты дают основание утверждать, что образуется нематическая мезофаза. Однако рентгенограммы ПАА при температурах ниже 60° имеют необычный для нематических жидкых кристаллов вид: наблюдается только один резкий рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 4,4 Å, при отсутствии малоугловых рефлексов (рис. 1, кривая 1). Наличие именно этого единственного рефлекса на рентгенограмме свидетельствует о том, что в полимере реализуется нематическая структура с упорядоченным гексагональным расположением мезогенных групп при отсутствии периодичности в направлении их длинных осей. Подобный тип структуры ранее не наблюдался ни в полимерах, ни в низкомолекулярных жидких кристаллах. При температурах выше 60° узкий рефлекс превращается в диффузное гало (рис. 1, кривая 2), что свидетельствует об образовании обычной нематической структуры, в которой имеется только ориентационный порядок в расположении мезогенных групп. Этот переход не фиксируется методом ДСК, возможно, он является фазовым переходом второго рода. Следовательно, в ПАА наблюдается нематический полиморфизм, где образуется как обычная нематическая фаза, которую мы предложили назвать N_A , так и гексагональная нематическая, названная нами фазой N_B [6]. На рис. 2 представлена последовательность фазовых превращений представлена в таблице.

Полимер ПАП (серия I, $n=3$). Этот полимер образует при комнатной температуре смектическую мезофазу, что следует из характерной конфокальной текстуры, наблюдавшейся в поляризационном микроскопе, и наличия трех малоугловых рефлексов на его рентгенограмме (рис. 3, кри-

вая 1). Анализ малоугловых рефлексов ($45, 23, 15 \text{ \AA}$) показал, что они являются порядками отражения от системы плоскостей с межплоскостным расстоянием 45 \AA . Резкий дифракционный максимум в больших углах рассеяния рентгеновых лучей, соответствующий межплоскостному расстоянию $4,4 \text{ \AA}$, указывает на упорядоченное расположение мезогенных групп в слоях. При одноосной ориентации полимера малоугловые рефлексы превращаются в экваториальные точки, а широкоугловой рефлекс расщепляется на четыре дуги (рис. 4). Характер распределения малоугловых рефлексов свидетельствует о расположении смектических слоев параллельно оси волокна, а расщепление широкоуглового рефлекса указывает на наклонное расположение мезогенных групп под углом к нормали смектического слоя. Расчитанное из рентгенограммы значение угла составляет $\sim 34^\circ$.

Длина бокового ответвления этого полимера $\sim 27 \text{ \AA}$. При расположении мезогенных групп под углом 34° проекция их длин на нормаль к плоскости слоя $22,4 \text{ \AA}$, что составляет половину толщины смектического слоя, определенной из малоуглового рефлекса. Следовательно, в данном случае реализуется мезофаза смектического типа с двуслойным упорядоченным наклонным расположением мезогенных групп. Согласно классификации де Бриса, принятой для низкомолекулярных жидких кристаллов [8], эта мезофаза может быть отнесена к смектикам типа S_F .

Калориметрическое исследование полимера ПАП показало наличие двух фазовых переходов первого рода: при 40° с теплотой $\Delta H=3,9 \text{ Дж/г}$ и при 116° с $\Delta H=1,4 \text{ Дж/г}$. На рентгенограммах полимера при 40° широкоугловой рефлекс превращается в диффузное гало, положение и интенсивность малоугловых рефлексов остаются неизменными (рис. 3, кривая 2). Текстура, наблюдаемая в поляризационном микроскопе, остается конфокальной. Эти результаты показывают, что выше 40° образуется смектическая фаза, в которой сохраняется тот же угол наклона мезогенных групп в слоях, что и в фазе S_F , но нарушается корреляция в их расположении в слое. По классификации де Бриса, это мезофаза типа S_c . На рис. 5 представлены схемы упаковок макромолекул в фазах S_F и S_c .

Мезофаза типа S_c устойчива в интервале $40\text{--}95^\circ$. При 95° конфокальная текстура переходит в «мраморную», а на рентгенограммах исчезают малоугловые рефлексы (рис. 3, кривая 3), что свидетельствует об образовании мезофазы типа N_A . Переход $S_c \rightarrow N_A$ не фиксируется калориметрическим методом, возможно, это фазовый переход второго рода. При 116° образуется изотропный расплав.

Полимер ПАБ (серия I, $n=4$). Структура этого полимера подобна структуре ПАП, т. е. образуются фазы S_F и S_c , в которых мезогенные группы составляют угол 34° с нормалью к плоскости слоя. Межплоскостное расстояние, соответствующее толщине смектического слоя у этого полимера, равно $\sim 47 \text{ \AA}$ (на рентгенограмме присутствуют второй и тре-

Фазовые переходы и структура полимеров

Полимер	T_c°	$T^\circ/\Delta H \text{ (Дж/г)} ^*$	Толщина смектического слоя, \AA
ПАМ	15	$N_A \xrightarrow[1,6]{120} I$	—
ПАП	—	$S_F \xrightarrow[3,9]{40} S_C \xrightarrow{95} N_A \xrightarrow[1,4]{116} I$	45
ПАБ	—	$S_F \xrightarrow[7,7]{45} S_C \xrightarrow{10,5} I$	47
ПАА	20	$N_B \xrightarrow{60} N_A \xrightarrow[1,4]{120} I$	—
ПАПБ	—	$S_F \xrightarrow{12,7}{60} N_A \xrightarrow[1,3]{120} I$	45
ПАББ	—	$S_F \xrightarrow{10,4}{70} N_A \xrightarrow[1,0]{135} I$	47

* Число над стрелкой — температура, число под стрелкой — теплота перехода.

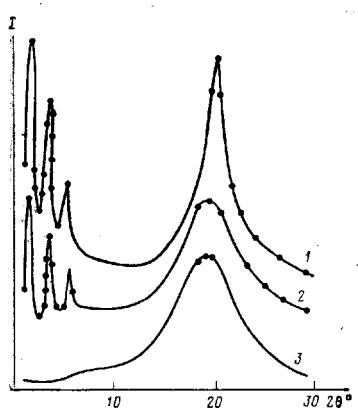


Рис. 3

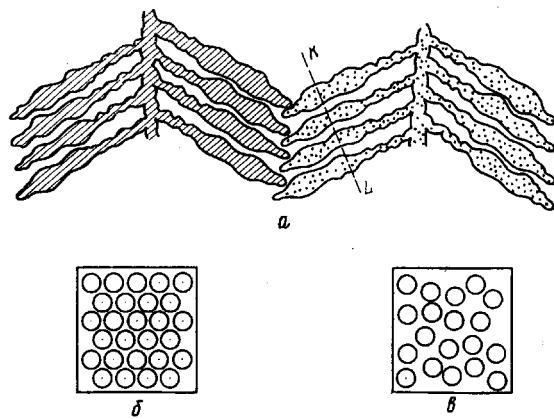


Рис. 5

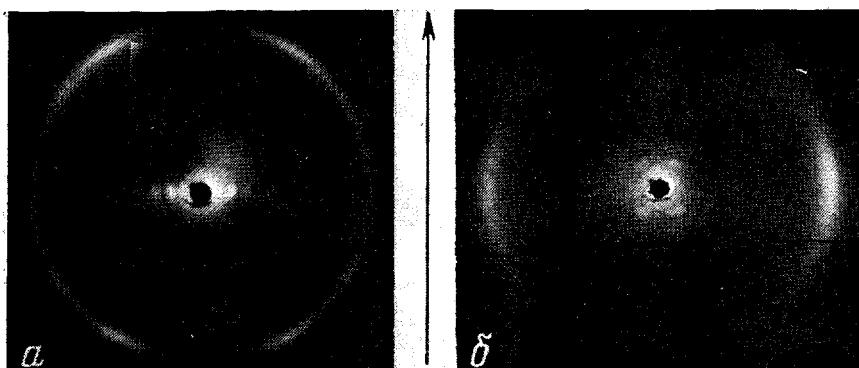


Рис. 4

Рис. 3. Диффрактограммы полимера ПАП при 25 (1), 60 (2) и 105° (3)

Рис. 4. Рентгенограммы волокон полимеров ПАП (а) и ПАПБ (б) при 25°. Оси волокон направлены вертикально. Стрелкой указана ось ориентации

Рис. 5. Схемы упаковок макромолекул в наклонных смеcтических фазах: расположение макромолекул с мезогенными группами, окантованными ван-дер-ваальсовыми радиусами (а); упаковка мезогенных групп в фазах S_F (б) и S_C (в) в плоскости KL, перпендикулярной длинным осям боковых групп

тий порядки отражения этого рефлекса). Однако удлинение алкильного заместителя на одно метиленовое звено по сравнению с полимером ПАП приводит к более выраженной смеcтичности, в результате чего в этом полимере исчезает нематическая мезофаза. Температура и теплоты фазовых переходов представлены в таблице.

Полимеры ПАПБ (серия II, $n=3$) и ПАББ (серия II, $n=4$). Оба эти полимера при комнатной температуре образуют фазу S_F, где мезогенные группы составляют угол 34° с нормалью к плоскости слоя. Температуры и теплоты фазовых переходов, а также толщина смеcтического слоя, рассчитанная из рентгенограмм (помимо основного рефлекса, соответствующего толщине слоя, на рентгенограммах имеются второй и третий порядки отражения), представлены в таблице. Как видно, в отличие от рассмотренных выше смеcтических полимеров ПАПБ и ПАББ при плавлении фазы S_F образуют фазу N_A, а не S_C. Вторым важным отличием является характер рентгенограмм их одноосно ориентированных образцов. Как видно из рис. 4, б, на рентгенограмме волокон ПАПБ и ПАББ широкоугловой рефлекс расщепляется на экваториальные дуги, а малоугловые — на четыре точки. Такое различие связано с особенностями ориентации ЖК-полимеров.

Полимеры, находящиеся в упорядоченной фазе S_F, не ориентируются

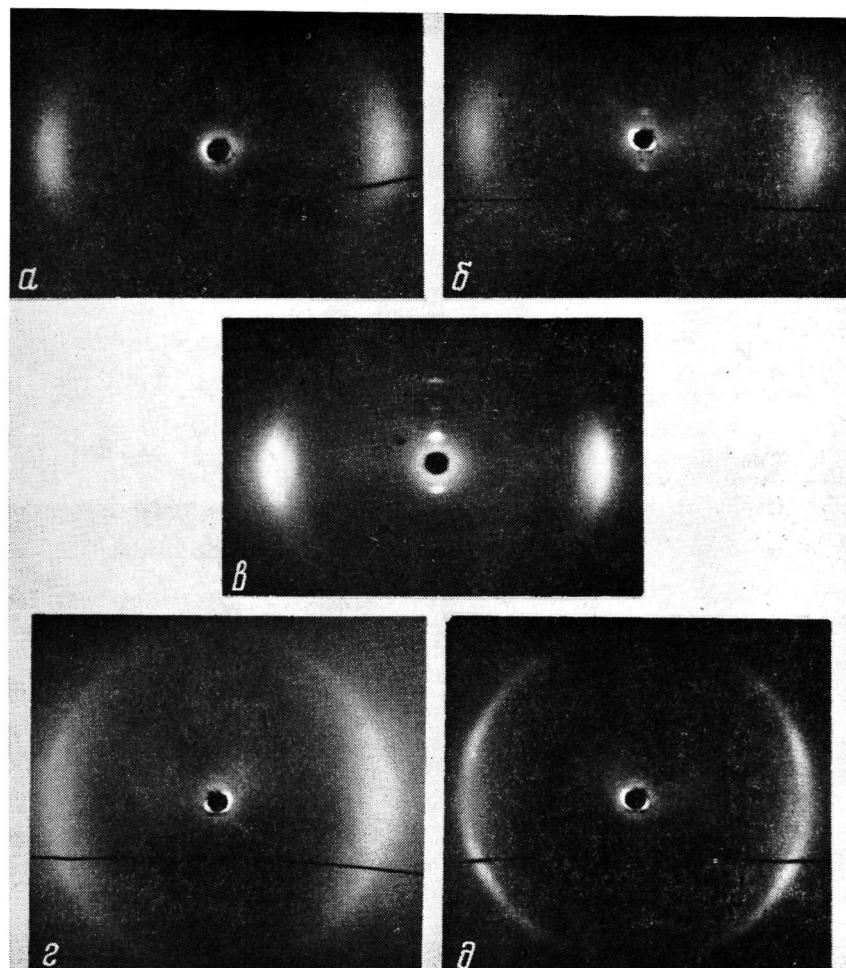


Рис. 6. Рентгенограммы ориентированных образцов ПАМ (*a*–*c*) и ПАА (*c*, *d*) через 4 (*a*, *c*) и 20 сут (*b*) и в мес (*c*, *d*) после ориентации. Оси волокон направлены вертикально

вытяжкой. Волокна из таких полимеров можно получить из более подвижных высокотемпературных фаз. У смектических полимеров серии I такой фазой является S_c , а у смектических полимеров серии II – фаза N_A . Как было показано ранее [5, 6], при ориентации нематических полимеров вдоль оси волокна располагаются мезогенные группы, а при ориентации смектических полимеров вдоль оси ориентации располагаются смектические слои. Поэтому при ориентации полимеров серии I в фазе S_c смектические слои располагаются вдоль оси волокна, а мезогенные группы под углом к ней. Охлаждение волокна приводит к переходу в фазу S_F , при этом характер расположения смектических слоев и мезогенных групп сохраняется, появляется только упорядоченность в расположении мезогенных групп. При ориентации полимеров серии II в фазе N_A мезогенные группы располагаются вдоль оси волокна; охлаждение приводит к перемещению мезогенных групп вдоль их длинных осей с формированием слоев и упорядочением. Мезогенные группы в фазе S_F остаются параллельными оси волокна, а смектические слои располагаются под углом к ней.

Таким образом, полиакрилаты с боковыми фенилбензоатными мезогенными группами могут образовывать как упорядоченные, так и неупорядоченные смектические и нематические фазы. Однако важно отметить, что низкотемпературные фазы, по-видимому, нельзя считать равновесными. Так, например, отжиг полимера ПАП в фазе S_F при 35° в течение 100 сут приводит к образованию упорядоченной фазы S_G [9]. Существен-

ное значение в стимулировании фазовых переходов при отжиге полимеров имеет ориентированное состояние. Полимеры ПАМ и ПАА при хранении в неориентированном состоянии в течение двух лет при 20° не претерпевают структурных изменений. В то же время на рентгенограмме одноосно ориентированного образца ПАМ, полученной через 8 сут после ориентации, появляются малоугловые рефлексы, свидетельствующие о формировании слоевого порядка (рис. 6, а, б), при увеличении времени хранения ориентированного образца порядок совершенствуется, и через 6 мес полимер приобретает кристаллическую структуру (рис. 6, в).

Рентгенограмма полимера ПАА, полученная в течение суток после ориентации, имеет вид, аналогичный рентгенограмме, представленной на рис. 6, а. Через 2 сут формируется гексагональный порядок в расположении мезогенных групп, что проявляется в увеличении интенсивности и уменьшении ширины широкоуглового рефлекса (рис. 6, г). При длительном хранении образца расщепление широкоуглового рефлекса приобретает более сложный характер (рис. 6, д), однако ни формирование слоевых структур, ни кристаллизация не наблюдаются.

Таким образом, разнообразие наблюдаемых мезофаз обусловлено не только влиянием длины концевого заместителя и ориентацией сложноэфирной группы между бензольными кольцами, как это имеет место в низкомолекулярных жидкких кристаллах. «Полимерный характер» жидкокристаллических высокомолекулярных соединений отчетливо проявляется в возможности формирования ряда неравновесных типов мезофаз, которые ввиду длительности протекания релаксационных процессов могут сохраняться в полимерных образцах довольно долго.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. 304 с.
2. Шибаев В. П., Платэ Н. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28, № 2. С. 165.
3. Shibaev V. P., Platé N. A. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 60/61. P. 173.
4. Platé N. A., Shibaev V. P. // Makromolek. Chem. Suppl. 1984. V. 6. P. 3.
5. Platé N. A., Freidzon Ya. S., Shibaev V. P. // Pure and Appl. Chem. 1985. V. 57. № 11. P. 1715.
6. Фрейдзон Я. С., Бойко Н. И., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282, № 4. С. 934.
7. Demus D., Richter L. Textures of Liquid Crystals. Leipzig, 1980. 228 p.
8. De Vries A. // Pramana. Suppl. 1975. № 1. P. 93.
9. Freidzon Ya. S., Tsukruk V. V., Boiko N. I., Shibaev V. P., Shilov V. V., Lipatov Yu. S. // Polymer Commun. 1986. V. 27. P. 190.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию:
7.II.1986

MESOPHASES OF POLYMERS HAVING PHENYL BENZOATE SIDE GROUPS

Freidzon Ya. S., Boiko N. I., Shibaev V. P., Platé N. A.

Summary

Acrylic polymers containing phenyl benzoate mesogenic groups have been synthesized. Their structure and phase transitions were studied by optical polarization microscopy, X-ray analysis, differential scanning microcalorimetry methods. The polymers containing short alkyl substituents in the mesogenic group were shown to form only the nematic mesophases. In one of the polymers the nematic mesophase with hexagonal disposition of mesogenic groups was discovered. The polymers having the substituents containing 3-4 carbon atoms were shown to form the ordered smectic and nematic phases. The dependence of the mesogenic groups packing in oriented samples on the type of the mesophase subjected to orientation was studied.