

УДК 541.64:537.226.33

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТЫ

Шибаев В. П., Козловский М. В., Платэ Н. А.,
Береснев Л. А., Блинов Л. М.

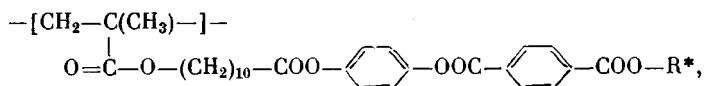
Предложен новый подход к синтезу сегнетоэлектрических полимеров, основанный на возникновении спонтанной поляризации в хиральной смектической фазе С полимерных жидкокристаллов. Описаны синтез, фазовые состояния, структура и сегнетоэлектрические свойства первых представителей высокомолекулярных соединений подобного класса.

До настоящего времени отсутствовали убедительные доказательства существования полимеров, проявляющих спонтанную поляризацию. Описанное в литературе проявление ПВДФ-пленками пироэлектрических свойств [1] можно объяснить как упорядочением дипольных молекуллярных группировок, так и формированием градиента плотности заряда по толщине пленки в сильном поляризующем поле.

В настоящей работе описаны сегнетоэлектрические полимеры, аналогичные по симметрии сегнетоэлектрическим жидким кристаллам. Если возможность упорядочения диполей появляется в любых слоистых структурах, составленных из хиральных элементов, длинные оси которых наклонены от нормали к плоскости слоев, когда единственный элемент симметрии таких структур — полярная ось второго порядка, то достаточным условием возникновения спонтанной поляризации вдоль этой оси будет наличие у хиральных элементов (например, молекул) поперечно-го дипольного момента [2] (рис. 1).

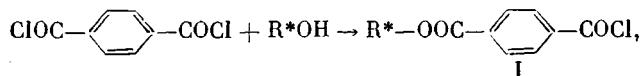
Указанная симметрия может быть реализована не только в низкомолекулярных жидкокристаллах — хиральных наклонных смектиках [3], но также и в ЖК-полимерах, мезогенные боковые фрагменты которых образуют слоистую упаковку с наклонным расположением мезогенных групп и, кроме того, содержат хиральные (оптически активные) центры [4].

В развитие подобного подхода в настоящей работе синтезированы и исследованы полимеры¹ П5*М и П6ХМ общей формулы

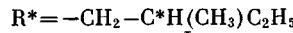


где $\text{R}^* = -\text{CH}_2-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ (полимер П5*М) и $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HCl}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (полимер П6ХМ).

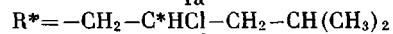
Схема синтеза мономеров представлена ниже.



где



I_a



I_b

¹ Звездочка означает наличие хирального центра в концевой группе мезогенного фрагмента.

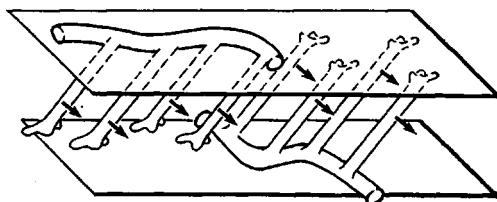


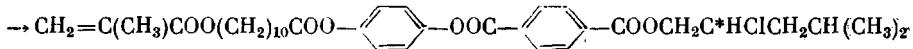
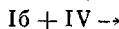
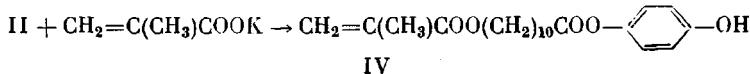
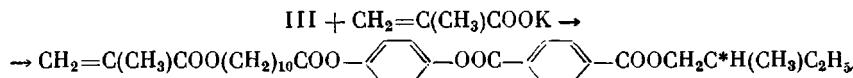
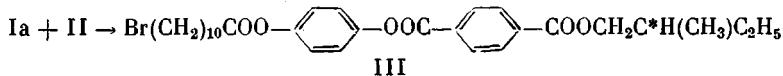
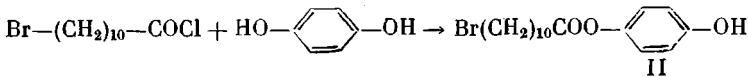
Рис. 1



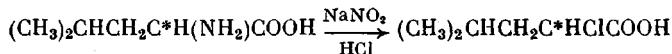
Рис. 2

Рис. 1. Возникновение спонтанной поляризации в монослое хиальный смектика С*. Стрелками указано направление дипольных моментов

Рис. 2. Характерная веерная текстура полимера П5*М (фаза С_A, 81°). ×60



Оптически активный 2-S-(+)-хлор-4-метилпентанол получали из L-лейцина по следующей схеме:



Синтез 2-S-(+)-хлор-4-метилвалериановой кислоты. 100 мл диоксана насыщали при перемешивании на холода хлористым водородом, получаемым из 20 г (0,34 моль) хлористого натрия и 20 мл концентрированной серной кислоты, выливали в охлажденную до 0° колбу с 10 г (67 ммоль) L-лейцина и при перемешивании в атмосфере азота в течение 2,5 ч при капывали раствор 8 г нитрита натрия (114 ммоль) в 10 мл воды. Затем смесь перемешивали еще 1 ч, выливали в колбу с 45 г (0,4 моль) хлорида кальция и оставляли на ночь при 5°. Кислоту экстрагировали эфиrom (5·100 мл), отгоняли эфир, остаток перегоняли в вакууме. Т. кип. 73–75° при давлении 1 мм рт. ст., $\alpha_{546}^{20} = -19,58^\circ$ (жидкость, 1 дм). Выход 5,7 г (50% от теории).

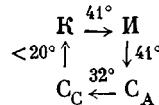
Синтез 2-S-хлор-4-метилпентанола. 5 г (130 ммоль) алюмогидрида лития суспензировали в 300 мл абсолютного эфира и при перемешивании в течение 1 ч при капывали 10 г (60 ммоль) 2-S-(+)-хлор-4-метилвалериановой кислоты. Перемешивали еще 1 ч, избыток восстановителя разлагали при давлении 20 г льда и затем 50 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты, эфирный слой отделяли, водный экстрагировали 2·30 мл эфира. Соединенные эфирные слои сушили над MgSO₄ и перегоняли в вакууме. Т. кип. 31° при 1 мм рт. ст. Выход 5 г (55% от теории).

Синтез аллоксикарбонилбензоилхлоридов (I). Соединения I получали при капывании раствора соответствующего спирта в абсолютном бензоле к кипящему раствору эквимольного количества терефталоилдихлорида также в абсолютном бензоле в течение 1–2 ч. По завершении при капывания раствор кипятили еще в течение 1,5 ч, после чего отгоняли растворитель, а остаток двукратно перегоняли в вакууме. 4-(2-S-метилбутиллоксикарбонил) бензоилхлорид (Ia); т. кип. 137° при давлении 2 мм рт. ст., n_D^{25} 1,524. Выход 55% от теории. 4-(2-S-хлор-4-метилпентилоксикарбо-

нил)бензоилхлорид (Iб): т. кип. 154–156° при давлении 1 мм рт. ст. Выход 35% от теории.

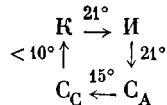
Синтез 4-(11-бромуундеканоилокси)фенола. Соединение II получали прикрепыванием к горячему (60°) раствору 22 г (0,2 моль) гидрохинона в 700 мл бензола в течение 0,5 ч 17 мл (0,07 моль) 11-бромуундеканоилхлорида в 25 мл бензола. Перемешивали 1 ч, прибавляли 17 мл (0,13 моль) триэтиламина. Реакционную смесь охлаждали, промывали водой, раствором HCl (рН 2), водой, содой (до потери окраски промывных вод) и водой; сушили над сульфатом магния и упаривали растворитель. Продукт подвергали препартивной колоночной хроматографии на силикагеле, после чего переосаждали из хлороформа гексаном. Т. пл. 53–54°. Выход 50% от теории.

Синтез 4-(2-S-метилбутоксикарбонил)бензоилоксифенил-11-бромуундеканоата. Соединение III получали прикрепыванием к раствору 4-(11-бромуундеканоилокси)фенола II и триэтиламина (в 1,2-мольном избытке) в абсолютном бензole раствора хлорангидрида Ia также в абсолютном бензole в 1,2-мольном избытке. После завершения прикрепывания реакционную смесь нагревали до 60° и перемешивали в течение 2 ч. Отгоняли растворитель, остаток растворяли в эфире, промывали водой, раствором HCl (рН 2), водой, содой, водой и сушили над сульфатом магния. Отгоняли эфир, остаток подвергали фильтрованию через смесь силикагеля с окисью алюминия, используя в качестве растворителя хлороформ. Отгоняли растворитель, из остатка метанолом экстрагировали сложный эфир III. Выход 40% от теории. Фазовые переходы



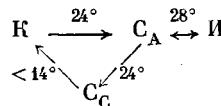
(K – кристалл, C – смектическая фаза, I – изотропный расплав).

Синтез 4-(11-метакрилоилоксиундеканоилокси)фенил-4'-(2-S-метилбутоксикарбонил)бензоата. Данный мономер получали взаимодействием соединения III с двукратным избытком метакрилата калия при перемешивании в гексаметилфосфотриамиде при комнатной температуре в темноте в течение 6 ч. Реакционную смесь выливали затем в лед, оттаивали, отфильтровывали, нерастворимый в воде остаток растворяли в эфире, сушили над сульфатом магния и подвергали препартивной колоночной хроматографии на силикагеле (этилацетат : бензол = 1 : 9). Отгоняли растворитель, продукт перекристаллизовывали из метанола. Выход 30% от теории. Фазовые переходы



Синтез 4-(11-метакрилоилоксиундеканоилокси)фенола. Соединение IV получали из 4-(11-бромуундеканоилокси)фенола по методике предыдущего раздела. Т. пл. 31°. Выход 15%.

Синтез 4-(11-метакрилоилоксиундеканоилокси)фенил-4'-(2-S-хлор-4-метилпентилоксикарбонил)бензоата. Данный мономер получали прикрепыванием к раствору 4-(11-метакрилоилокси)фенола IV и триэтиламина (в 1,2-мольном избытке) в абсолютном бензole раствора хлорангидрида Iб в абсолютном бензole (также в 1,2-мольном избытке). После завершения прикрепывания реакционную смесь перемешивали еще 2 ч, отгоняли растворитель, остаток растворяли в эфире, промывали раствором HCl (рН 2), водой, содой, водой и сушили над сульфатом магния. Отгоняли эфир, остаток подвергали препартивной колоночной хроматографии на силикагеле (хлороформ). Отгоняли растворитель, продукт экстрагировали из остатка метанолом. Выход 50% от теории. Фазовые переходы



Полимеры получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров. 10%-ный раствор мономера в бензоле помещали в ампулу, добавляли 0,1–1 вес.% инициатора (ДАК) и пропускали аргон в течение 0,5 ч. Ампулу запаивали и выдерживали 24 ч при 65°. Ампулу вскрывали, упаривали растворитель до уменьшения объема в 5 раз и высаживали полимер метанолом. Полученный полимер двукратно переосаждали из хлористого метилена метанолом и шестикратно промывали кипящим метанолом.

Оптические исследования проводили в поле поляризационного микроскопа МИН-8, снабженного нагревательным столиком. Термограммы снимали на дифференциальных сканирующих калориметрах DCM-2 и «Du Pont 1090». Рентгенографический анализ полимеров проводили на аппаратах УРС-50 и УРС-55.

Спонтанную поляризацию полимеров измеряли импульсной пироэлектрической методикой [5]. Тепловыми импульсами длительностью 0,1 мс свободной генерации неодимового лазера возбуждался пироэлектрический ток в капиллярной ячейке с

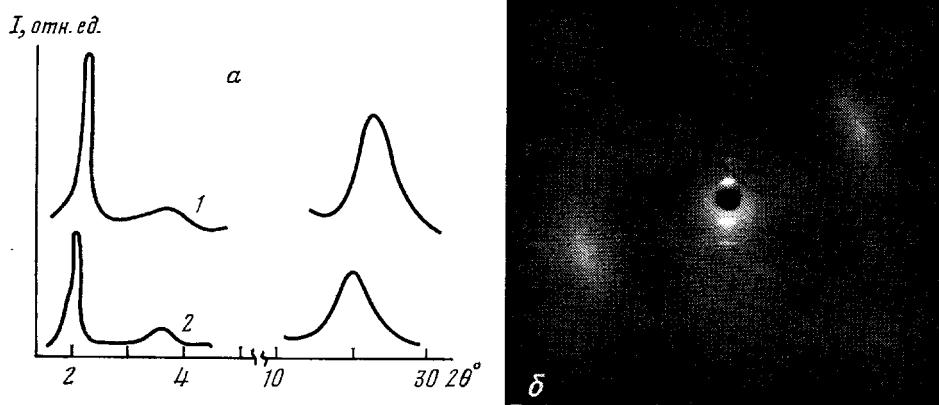


Рис. 3. Рентгеновское рассеяние полимера П5*М: *а* — дифрактограммы полимера при 81 (фаза C_A) (1) и при 20° (фаза C_C^*) (2); *б* — текстуррентгенограмма ориентированного образца полимера при 20°, фаза C_C^* .

напесенными на внутренние поверхности стеклянных пластин электродами из двуокиси олова. Излучение лазера поглощалось растворенным в полимере красителем с концентрацией 0,5 вес.-%. По вольт-ваттной чувствительности рассчитывали температурную зависимость пироэлектрического коэффициента $\gamma(T) \equiv dP_s/dT$. Расчет спонтанной поляризации проводили графическим интегрированием кривой $\gamma(T)$ с учетом емкостного болометрического эффекта.

Оба полимера проявляют на термограммах выше температуры стеклования два пика, связанные с фазовыми переходами. Температуры и теплоты фазовых переходов приведены в таблице. Отнесение типов мезофаз сделано на основании приводимых ниже данных оптических и рентгенофотографических исследований полимеров.

При медленном охлаждении из изотопного расплава полимер П5*М образует веерную текстуру (рис. 2), а полимер П6ХМ — текстуру «батончиков», характерные для неупорядоченных смектических фаз А и С. При охлаждении ниже температуры фазового перехода полимеры образуют нехарактеристическую мелкоточечную текстуру.

Данные рентгенофотографического исследования полимеров при 20° представлены также в таблице, а дифрактограммы полимера П5*М при температурах, соответствующих различным смектическим фазам — на рис. 3. На этом же рисунке приведена текстуррентгенограмма ориентированного образца полимера при 20°; ее вид идентичен для обоих полимеров.

Величины угла наклона β , измеренные непосредственно на рентгенограммах ориентированных образцов полимеров, совпадают со значениями, рассчитанными по формуле $\beta = \arccos(d/l)$ (l — расчетная длина боковой мезогенной группы), что свидетельствует о простой однослойной упаковке

Калориметрические и рентгенофотографические данные полимеров

Полимер	T_c	Температуры и теплоты фазовых переходов	Малоугловой рефлекс $d \pm 0,1$, нм	Широкоугловый рефлекс $D \pm 0,01$, нм	l , нм
П5*М	40	$C_{C^*} \xleftrightarrow{73^\circ} C_A \xleftrightarrow{85^\circ} I$ 1,6 кДж/моль 4,4 кДж/моль	3,3	0,46	3,6
П6ХМ	50	$C_{C^*} \xrightarrow{6,2 \text{ кДж/моль}} I$ 2,8 кДж/моль $C_A \xleftarrow[3,4 \text{ кДж/моль}]{71^\circ}$ $\xrightarrow{79^\circ} I$	3,1	0,45	3,7

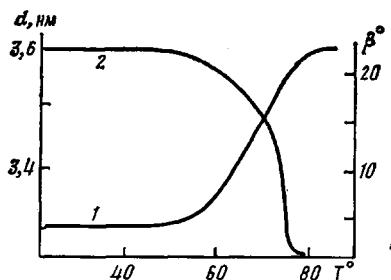


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость межслоевого расстояния d (1) и угла наклона мезогенных групп к нормали смектического слоя β (2) в смектической C^* -фазе П5*М от температуры

Рис. 5. Температурные зависимости пироэффициента $\gamma(T)$ (а), спонтанной поляризации $P_s(T)$ (б) и времени релаксации спонтанной поляризации $\tau(T)$ (в) полимеров П5*М (1) и П6ХМ (2)

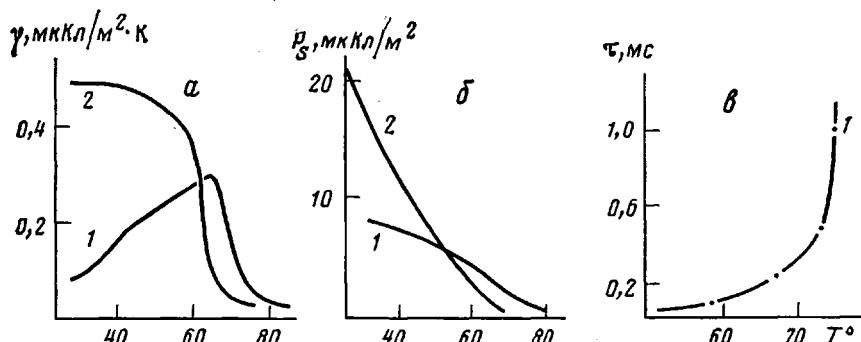


Рис. 5

боковых мезогенных групп в смектической C -фазе при 20° . При температуре, соответствующей существованию высокотемпературной смектической фазы полимера П5*М, межслоевое расстояние совпадает с расчетной длиной мезогенной группы, что подтверждает простую однослойную упаковку боковых мезогенных групп полимера в смектической А-фазе.

Таким образом, на основании данных калориметрии, оптической микроскопии и рентгенографического анализа полимеров П5*М и П6ХМ для низкотемпературной мезофазы этих полимеров следует считать доказанной структуру хирального смектика C^* , а для высокотемпературной мезофазы полимера П5*М — структуру смектика А. Для высокотемпературной (монотропной) мезофазы полимера П6ХМ также можно (по аналогии) предложить структуру смектика А.

Для полимера П5*М была исследована зависимость межслоевого расстояния d и угла наклона $\beta = \arccos(d/l)$ от температуры, она представлена на рис. 4. Как и в случае низкомолекулярных сегнетоэлектрических жидкокристаллов, при приближении к температуре перехода из хиральной смектической фазы C^* в более высокотемпературную смектическую фазу А толщина слоя d постепенно приближается к расчетной длине мезогенной группы l , а угол наклона β спадает до нуля.

В полимерах П5*М и П6ХМ при помощи импульсной пироэлектрической методики были обнаружены пироэлектрический эффект и спонтанная поляризация. Температурные зависимости пироэффициента $\gamma(T)$ и спонтанной поляризации $P_s(T)$ приведены на рис. 5. Для полимера П5*М эти зависимости имеют вид, близкий к аналогичным кривым для низкомолекулярных жидкокристаллов — сегнетоэлектриков; величина спонтанной поляризации при комнатной температуре также близка к соответствующим значениям низкомолекулярных аналогов класса сложных эфиров. Одной из наиболее характерных особенностей сегнетоэлектрического поведения полимерного жидкого кристалла является существенно большее время релаксации; температурная зависимость этого параметра также приведена на рис. 5. Время релаксации резко возрастает при приближении к точке перехода $\text{C}_{\text{C}}^* - \text{C}_A$, что свидетельствует о наличии мягкой моды в молекулярных движениях при этом переходе, аналогичной сегне-

тоэлектрической мягкой моде в твердых сегнетоэлектриках вблизи точки Кюри.

Спонтанная поляризация для полимера П6ХМ заметно ниже, чем у низкомолекулярных ЖК-сегнетоэлектриков, содержащих атом хлора у хирального углеродного атома, но тем не менее при комнатной температуре величина P_s для П6ХМ превышает соответствующее значение для П5*М в 2,5 раза, а величина γ — более чем в 6 раз. Таким образом, в полимерах, как и в низкомолекулярных сегнетоэлектрических жидкокристаллах, спонтанная поляризация увеличивается с увеличением дипольного момента мезогенной группы и с приближением несущей этот момент связи к хиральному атому углерода.

После отключения внешнего поляризующего поля и короткого замыкания электродов ячейки пироотклика для обоих полимеров сохраняет свою величину более 5 мин, что свидетельствует о малых модулях упругости и очень высоких коэффициентах вязкости по сравнению с низкомолекулярными ЖК-сегнетоэлектриками.

Характерное отличие полимерных ЖК-сегнетоэлектриков П5*М и П6ХМ от низкомолекулярных заключается в сохранении ими спонтанной поляризации в застеклованном состоянии (в частности, при комнатной температуре).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lovinger A. // Science. 1983. V. 220. № 4602. P. 1115.
2. Meyer R. B., Liébert L., Strzelecki L., Keller P. // J. Phys. Letters. 1975. V. 36. № 3. P. L-69.
3. Береснев Л. А., Блинов Л. М. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. V. 28. № 2. Р. 149.
4. Shibaev V. P., Kozlovsky M. V., Beresnev L. A., Blinov L. M., Platé N. A. // Polymer Bull. 1984. V. 12. № 1—4. P. 299.
5. Blinov L. M., Beresnev L. A., Shtykov N. M., Elashvili Z. M. // J. Phys. C. 1979. V. 40. № 3. P. 269.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова АН СССР

Поступила в редакцию
7.II.1986

FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMETHACRYLATES

Shibaev V. P., Kozlovskii M. V., Platé N. A., Beresnev L. A.,
Blinov L. M.

Summary

The new approach to synthesis of ferroelectric polymers is proposed based on the appearance of spontaneous polarization in chiral smectic C phase of polymer liquid crystals. Synthesis, phase states, structure and ferroelectric properties of the first representatives of high-molecular compounds of this class are described.