

ра II сильно зависит от растворителя, из которого проводили кристаллизацию. Кристаллы IIб, полученные кристаллизацией из смеси эфира с метилэтилкетоном, значительно более реакционноспособны, чем кристаллы IIа, полученные кристаллизацией из ацетонитрила (табл. 1). Аналогичные явления наблюдали при исследовании и других диацетиленов [8]. Это объясняется, по-видимому, образованием различных кристаллических модификаций при кристаллизации из различных растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wegner G. // Naturforsch. B. 1969. V. 24. S. 824.
2. Lochner K., Bassler H., Sebastian L., Weisler G., Wegner G., Enkelman V. // Chem. Phys. Letters. 1981. V. 78. № 2. P. 336.
3. Enkelman V., Schleier G. // Polymer Preprints. 1978. V. 19. № 1. P. 142.
4. Enkelman V., Schleier G. // J. Matter Sci. 1982. V. 17. № 2. P. 533.
5. Kikumasa S. // Nippon Kagaku Zasshi. 1955. V. 76. № 5. P. 1404.
6. Dowell M. // Acta Crystallogr. 1976. V. 5. № 1. P. 5.
7. Bell J., Blount J., Briscoe O., Freeman H. // Chem. Commun. 1968. V. 6. № 22. P. 1656.
8. Palauyur S., Kalyanaraman G., Anthony F., Garito, Andrew R., Mcghie and Kirit N. // Makromolek. Chem. 1979. V. 180. № 5. S. 1393.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

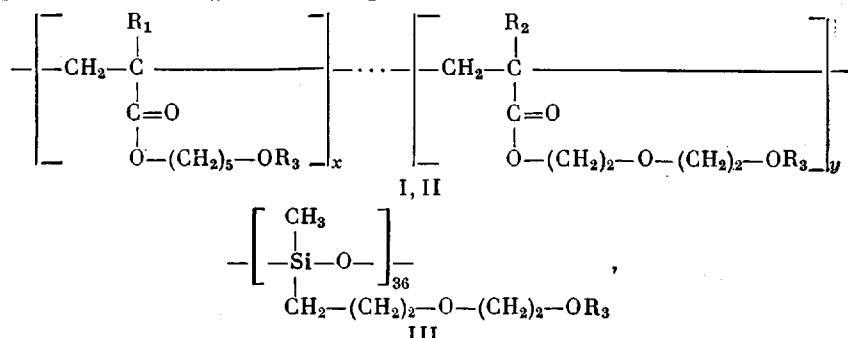
Поступила в редакцию
13.VI.1986.

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА МЕЗОФАЗ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ СВЯЗУЮЩИМИ ГРУППАМИ

Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В.,
Костромин С. Г., Шибаев В. П.

В работе [1] впервые сообщалось о синтезе гребнеобразных ЖК-полимеров, в составе гибких развязок которых находятся атомы кислорода. Такие полимеры характеризуются наличием некоторых особенностей ЖК-структуры. В частности, у сополимеров, содержащих алифатические и кислородсодержащие развязки, по данным работы [1], наблюдается дополнительный фазовый переход в пределах ЖК-фазы. Для установления особенностей структурного состояния ЖК-полимеров с алифатическими и кислородсодержащими связующими группами проведены рентгенографические исследования в широком интервале температур. Изучили ряд гомополимеров и сополимеров с различной природой основной цепи, содержащих цианобифенильные группы в составе боковых ответвлений:



где $R_1=R_2=CH_3$ (I), $R_1=R_2=H$ (II),

$$R_3 = -C_6H_4-C_6H_4-CN \text{ (I-III); } z = \frac{y}{x+y} \cdot 100.$$

Синтез полимеров описан ранее [1]. Значения температур фазовых переходов и температур стеклования приведены в табл. 1.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре на базе УРС-2,0. Использовали $Cu K\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni-фольгой. Для внесения минимальных инструментальных искажений в профили дифракционных максимумов применяли точечную коллимацию первичного пучка. Полуширина инструментальной фурмы

Таблица 1

Обозначения и характеристики исследованных полимеров

Полимер	$z, \%$	T_c^0	Фазы и температуры фазовых переходов, $^\circ C$
Ia	0	60	$S_A 129 I$
Iб	20	62	$S_A 123 I$
IIa	0	40	$S_A 123 I$
IIб	20	38	$S_A 85 N 112 I$
III	—	17	$S_A 102 I$

Примечание. S_A , N , I — смектическая А, нематическая и изотропная фазы.

ции при этих условиях составляла $0,35^\circ$, что соответствует максимальному разрешению в 200 \AA . Кривые рассеяния снимали в режиме автоматического шагового сканирования с шагом $0,16^\circ$ в интервале углов $1-9^\circ$ и с шагом $0,5^\circ$ в интервале углов от 7 до 35° . Поглощение в образце определяли с помощью эталонного образца по обычной методике [2]. Из экспериментальной кривой рассеяния вычитали фон рассеяния кюветой [2]. Образцы для исследований толщиной $1-2 \text{ mm}$ помещали в кювету с тонкими лавсановыми окошками. Кювету помещали в микротермостат, поддерживаящий температуру с точностью $0,5^\circ$. Перед съемкой образец нагревали выше T_{cr} , затем медленно охлаждали до температуры на $5-10^\circ$ ниже этой температуры и выдерживали 6 ч , после чего медленно ($0,2 \text{ град/мин}$) охлаждали до комнатной температуры.

Рассмотрим кривые рассеяния рентгеновых лучей в больших углах (рис. 1) образцами полимеров при различных температурах, соответствующих ЖК-фазам и изотропному расплаву. Наличие в этой области лишь диффузного максимума свидетельствует о жидкостном характере боковой упаковки мезогенных групп со средними межмолекулярными расстояниями, рассчитанными согласно работе [3], в $5,1-5,5 \text{ \AA}$. Такие значения межмолекулярных расстояний, как и величины полуширины максимумов, свойственны мезоморфным низкомолекулярным цианбифенилам [4].

Исходя из полуширины ΔS (ΔS выражена в единицах $S=4\pi \sin \theta/\lambda$) этих максимумов, имеющих лоренцевый профиль, в соответствии с выражением $\xi=2/\Delta S$ были оценены величины поперечных корреляционных длин ξ_\perp . Для всех исследованных полимеров ξ_\perp , характеризующие корреляцию в упаковке боковых групп в направлении, перпендикулярном их длинным осям, составили $6-7 \text{ \AA}$ в ЖК-фазе (табл. 2). Это соответствует двум-трем скоррелированно размещенным соседним мезогенным группам. Такие величины ξ_\perp свойственны мезофазам низкомолекулярных соединений с жидкостной боковой упаковкой молекул [2].

Увеличение средних поперечных расстояний между боковыми группами полимеров при нагревании может быть описано соответствующим коэффициентом теплового расширения $\alpha = \frac{d-d_0}{d_0 \Delta T}$ (табл. 2). Обращает на себя внимание тот факт, что если для гомополимеров с алифатическими связующими группами α сравнительно невелик ($(0,9-1,0) \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$), то в сополимерах и гомополимере с кислородсодержащими гибкими раз-

Таблица 2

Рентгенографические данные исследованных полимеров

Полимер	$\alpha \cdot 10^3$, Å/град	T°	d, Å	$2\xi_{\perp}$, Å	d_1	d_2	d_3	$2\xi_{\parallel 1}$	$2\xi_{\parallel 3}$
								Å	Å
Ia	1,0	25	4,70	13	31	15,4	10,9	>500	~ 100
		105	4,74	12	33	15,8	11,5	>500	100
Iб	4,3	30	4,65	13	30	—	11,0	>500	65
		107	4,80	13	30	—	11,0	>500	65
		134	5,01	12	29	—	11,2	>500	60
IIa	0,9	24	4,44	14	33	15,4	11,6	>500	100
		90	4,49	13	32	15,4	10,9	500	100
IIб	3,5	28	4,37	14	31,5	—	11,3	440	76
		101	4,59	12	28,5	—	11,3	110	88
III	5,0	25	4,38	12	31	—	10,2	390	70
		54	4,51	11	33	—	10,4	350	70

вязками разрыхление боковой упаковки с ростом температуры происходит значительно интенсивнее. Нагревание полимеров приводит также к снижению степени совершенства боковой упаковки мезогенных групп, что проявляется в уменьшении ξ_{\perp} на 10–20%.

Особенностью кривой широкоуглового рассеяния полимера 3 с полисилоксановой основной цепью является наличие дополнительного вклада рассеяния при $\sim 12^\circ$, соответствующего расстоянию 7,2 Å. Учитывая, что рассеивающая способность атомов кремния, входящих в состав основной цепи, значительно выше, чем у углерода, а также то, что широкоугловой максимум, соответствующий боковой упаковке линейных полисилоксанических цепей, располагается в области углов рассеяния 11–12° [6], можно предположить, что этот максимум связан с упаковкой основных силоксанических цепей. Действительно, вклад основных силоксанических цепей в общую интенсивность рассеяния согласно расчетам должен составлять 7–8% и проявляться на расстояниях в 7–8 Å. Если выделить дополнительный максимум из общей кривой рассеяния путем экстраполяции левого склона главного максимума, соответствующий вклад будет составлять $\sim 10\%$. Полуширина этого максимума 4° , что соответствует корреляционным длинам в 10 Å. Такие величины корреляционных длин характерны и для упаковки линейных полисилоксанов ($2\xi_{\perp}=15–17$ Å) [6]. Все это свидетельствует о том, что наблюдаемый дополнительный максимум на кривой рассеяния соответствует упаковке основных полисилоксанических цепей. При переходе в изотропное состояние дополнительный максимум сохраняется, но сдвигается в сторону больших межмолекулярных расстояний (до 9 Å) (рис. 1).

Наличие на кривых малоуглового рассеяния дифракционных максимумов с периодом в 30–33 Å (рис. 2) свидетельствует о реализации в исследованных полимерах однотипной слоевой структуры с перекрыванием жестких ядер мезогенных групп, характерной для цианбифенильных соединений. Образование такой упаковки связывают с наличием диполь–дипольных взаимодействий цианбифенильных групп [4, 7]. Однако небольшая (по сравнению с обычными смектическими структурами в полимерах) интенсивность малоугловых максимумов требует дополнительных доказательств реальности существования одномерной упорядоченности смектического типа. Смектическая упорядоченность, как известно, предполагает наличие корреляции в упаковке слоев, охватывающей по крайней мере 5–6 соседних слоев, составляющих отдельный слоевой пакет [8]. Соответственно размеры этих пакетов, применительно к исследуемым полимерам, должны составлять не менее 200 Å. На основании имеющихся

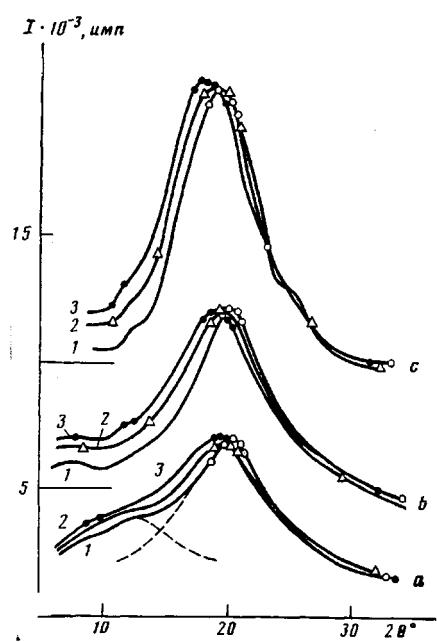


Рис. 1

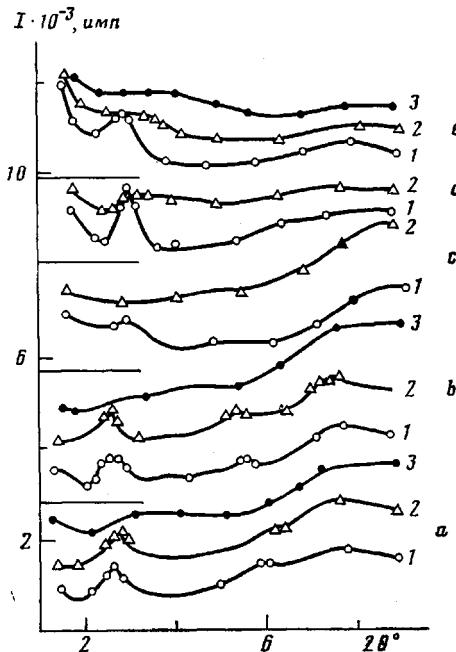


Рис. 2

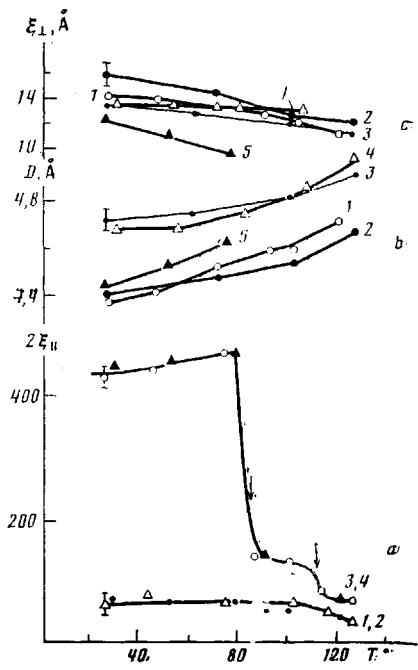


Рис. 3

Рис. 1. Широкоугловые кривые рассеяния рентгеновых лучей при различных температурах: а: полимер III при 22 (1), 54 (2) и 116° (3); б: полимер Ib при 30 (1), 54 (2) и 134° (3); в: полимер IIb при 25 (1), 91 (2) и 121° (3)

Рис. 2. Малоугловые кривые рассеяния рентгеновых лучей. а: полимер Ia при 25 (1), 90 (2) и 154° (3); б: полимер IIa при 25 (1), 54 (2) и 150° (3); в: полимер III при 25 (1) и 112° (2); д: полимер Ib при 25 (1) и 133° (2); е: полимер IIb при 25 (1), 101° (2) и 125° (3)

Рис. 3. Температурные зависимости:
а – продольных корреляционных длин $\xi_{\parallel 3}$ (1, 2) и $\xi_{\parallel 1}$ (3, 4) для полимера IIb при нагревании (1, 3) и охлаждении (2, 4); стрелками показаны температуры фазовых переходов; б – средних расстояний между боковыми группами полимера D и c – внутрислоевых корреляционных длин ξ_{\perp} для полимеров IIb (1), IIa (2), Ia (3), Ib (4), III (5)

данных из полуширин малоугловых максимумов ΔS в предположении лоренцовой формы профиля можно, согласно выражению $\xi = 2/\Delta S$ [5], оценить величины продольных корреляционных длин $\xi_{\parallel n}$. Проведенные расчеты показывают, что в пределах ЖК-фаз полимеров I, IIa, III и низкотемпературной фазы полимера IIb величины ξ_{\parallel} составляют $\geq 200 \text{ \AA}$ (табл. 2). Совершенно очевидно, что полученные значения ξ_{\parallel} удовлетворяют критерию существования квазиодномерного слоевого порядка. И ве-

личины параметров паракристаллических нарушений g , оцененные из α -закона Хоземана [9], составляют 5–7%, что также характерно для слоевых структур высокой степени совершенства.

Очевидно, что малая интенсивность слоевых отражений для исследованных полимеров обусловлена особенностями их слоевой упаковки, рассмотренными в работах [9, 10].

Обратимся теперь к диффузному гало в области 7–8°. Оценка величин ξ_{\parallel} дает значения 50 Å (табл. 2), что не соответствует представлениям о существовании слоевого порядка смектического типа. Появление этого гало может быть вызвано эффектом корреляционной дыры, связанным с наличием в составе макромолекул фрагментов различной электронной плотности [11]. Оценка положения соответствующего малоуглового максимума в соответствии с работой [11] дает значения в 13–14 Å, что близко к наблюдаемым экспериментально величинам. Сохранение диффузного гало в изотропном расплаве свидетельствует в пользу последнего предположения.

При анализе температурных изменений слоевых структур прежде всего следует отметить следующее. В полисилоксане III повышение температуры выше T_{np} приводит к полному разрушению исходной слоевой структуры, в то время как для полимеров I и II в этих условиях сохраняются слабые следы исходной слоевой структуры.

В сополимере IIб с акрилатной основной цепью, для которого ранее отмечалось существование дополнительного фазового перехода при 85° [1], наблюдается более сложная картина структурных перестроек. Нагревание полимера выше 85° приводит к разрушению исходной слоевой упаковки, что проявляется в резком уменьшении интенсивности соответствующего малоуглового максимума и уменьшении корреляционных длин $2\xi_{\parallel}$ от 250 до 100 Å (рис. 3). Малые величины ξ_{\parallel} в интервале от 85° до T_{np} свидетельствуют об отсутствии слоевого порядка. Величины продольных корреляционных длин $2\xi_{\parallel}$ в 100 Å, как известно, характерны для нематических мезофаз цианбифенильных жидких кристаллов [4], являющихся низкомолекулярными аналогами исследуемых полимеров. Следовательно, можно сделать вывод о том, что в этом интервале температур реализуется мезофаза нематического типа, аналогичная нематической мезофазе низкомолекулярных цианбифенилов, а фазовый переход при 85° является переходом типа смектик — нематик. Рост температуры выше T_{np} приводит к плавлению нематической мезофазы, что проявляется в уменьшении $2\xi_{\parallel}$ до 40 Å и периодичности до 18,4 Å.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костромин С. Г., Шибаев В. П. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое применение». Иваново, 1985. Т. 2. Кн. 1. С. 116.
2. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982.
3. De Vries A. // Pramana, 1975. № 1 (Suppl). P. 93.
4. Leadbetter A. J., Mehta A. I. // Molec. Cryst. and Liquid Cryst. 1981. V. 72. № 2/3. P. 51.
5. The Molecular Physics of Liquid Crystals/Ed. by Luckhurst G. R., Gray G. W. N. Y., 1979.
6. Mitchell D. R., Odajima A. // Polymer J. 1984. V. 16. № 6. P. 351.
7. Leadbetter A. J., Frost J. C., Gaughan J. P., Gray G. W., Mosley A. // J. Phys. 1979. V. 40. № 4. P. 375.
8. Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V. // J. Macromolec. Sci. Rev. 1984. V. 24. № 2. P. 273.
9. Hosemann R., Bagehi S. Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam, 1962.
10. Shibaev V. P., Platé N. A. // Pure and Appl. Chem. 1985. V. 57. № 11. P. 1589.
11. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
16.VI.1986

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова