

УДК 541.64:536.7

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
*n*-БУТОКСИБЕНЗИЛИДЕНАМИНОБЕНЗОНИТРИЛА  
В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ**

Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л.,  
Бакеев Н. Ф.

Получены композиционные полимерные системы с низкомолекулярным ЖК-соединением *n*-бутоксибензилиденаминобензонитрилом путем вытяжки полимера в адсорбционно-активной среде, содержащей вводимый компонент. Методом поляризационной ИК-спектроскопии и ДСК исследованы ориентация и характер фазовых переходов низкомолекулярного вещества в ориентированных матрицах ПТФЭ, ПЭВП и ПЭТФ. Введенное в пористую структуру полимера ЖК-соединение способно образовывать высокоупорядоченные микрообласти, в которых степень ориентации при фазовых переходах достаточно резко и обратимо изменяется. Фазовые переходы ЖК-соединения в микропорах полимеров растянуты и происходят при более низких температурах, чем в свободном состоянии.

Полимерные материалы, содержащие ЖК-вещества, находят в настоящее время широкое применение, например в устройствах для отображения информации, при создании газоразделительных мембран и т. д. Получают такие гетерогенные системы из раствора полимера и ЖК-соединения в общем растворителе, либо механическим диспергированием ЖК-низкомолекулярного компонента в растворе полимера с последующим удалением растворителя [1]. При этом нередко имеет значение получение упорядоченных ЖК-структур внутри полимерной пленки [2]. С этой точки зрения представляет интерес возможность введения в полимерную матрицу ЖК-соединений путем вытяжки полимерного образца в адсорбционно-активной среде (ААС), содержащей вводимую добавку. Такая вытяжка приводит к образованию в полимерном образце высокоразвитой пористой структуры с размером пор порядка десятков нм [3], в которую можно «запечатать» в принципе любое низкомолекулярное соединение, в том числе и ЖК. Особенностью таких систем является способность низкомолекулярных веществ ориентироваться при кристаллизации внутри микропор полимера [3].

В настоящей работе получены ориентированные полимерные пленки, содержащие в микропористой структуре ЖК-соединение — *n*-бутоксибензилиденаминобензонитрил (ББАБ). Методом поляризационной ИК-спектроскопии и ДСК исследованы ориентация и характер фазовых переходов этого соединения в матрицах ПТФЭ, ПЭВП и ПЭТФ.

В качестве полимерных матриц использовали неориентированный ПТФЭ толщиной  $d \approx 45$  мкм, экструдированный ПЭВП ( $d \approx 50$  мкм) и аморфный неориентированный ПЭТФ ( $d \approx 45$  и 100 мкм). Образцы готовили вытяжкой полимерных пленок в ААС — *n*-пропаноле, содержащем ББАБ  $C_4H_9O-C_6H_5CH=N-C_6H_5CN$  с температурой перехода в нематическую фазу  $63^\circ$  и температурой просветления  $109^\circ$  [4]. Степень вытяжки составляла 200%. Содержание ББАБ в высушанных и откаченных в изометрических условиях образцах, определяемое как отношение веса низкомолекулярного вещества к весу полимера, составляло от 12 до 80%. ИК-спектры снимали в поляризованном свете на спектрофотометре фирмы «Бекман» IR-4260. Температурную зависимость ИК-спектров изучали, используя стандартную фирменную термостатируемую кювету. В процессе всего цикла измерений образцы находились в изометрических условиях. Точность определения температуры составляла  $\pm 0,2^\circ$ . Дихроизм полос поглощения  $R$  определяли как отношение оптических плотностей в максимуме полосы поглощения при параллельном (||) и перпендикулярном (⊥)

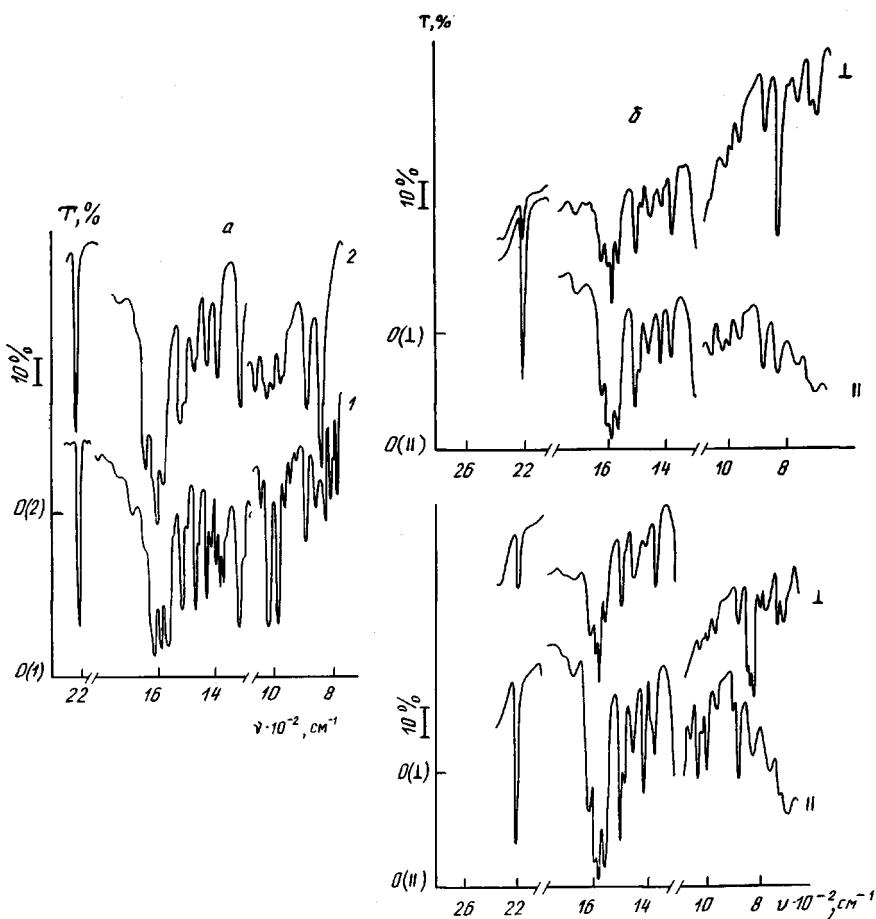


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ББАБ в свободном состоянии (а) и в матрице ПТФЭ (б, в) при 0 (I) и 80 (2) (а); 65 (б) и 25° после охлаждения образца, нагретого выше 60° (в)

направлениях плоскости поляризации относительно оси вытяжки полимера:  $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ . Образцы ББАБ готовили кристаллизацией из расплава между окнами из AgCl. Теплофизические свойства изучали на приборе фирмы «Du Pont» (термоанализатор 1090, 910, DSC) при скорости нагревания 10 град/мин.

На рис. 1 приведены ИК-спектры поглощения ББАБ, закристаллизованного в свободном состоянии и в микропорах ориентированного ПТФЭ. Как видно из рис. 1, б, в, полосы поглощения ББАБ обладают значительным дихроизмом, что свидетельствует о его ориентации внутри полимерной матрицы. Параллельный дихроизм  $R > 1$  полос валентных колебаний групп CN 2220  $\text{cm}^{-1}$ , а также групп CH=N 1630  $\text{cm}^{-1}$  [5] указывает на направление преимущественной ориентации палочкообразных молекул ББАБ вдоль оси вытяжки полимерной матрицы, поскольку направление переходного момента этих колебаний практически совпадает с осью молекулы [5].

Рассмотрим, как изменяется дихроизм полос поглощения ББАБ, ориентированного в полимере, в зависимости от температуры. На рис. 2 представлена температурная зависимость дихроизма полосы поглощения 2220  $\text{cm}^{-1}$  валентных колебаний CN-групп ББАБ  $R_{\text{CN}}$  в матрице ПТФЭ. Значения  $R_{\text{CN}} > 1$  свидетельствуют об ориентации низкомолекулярного соединения внутри полимерной матрицы в широком температурном интервале. При нагревании исходного образца, начиная с некоторой температуры, дихроизм полосы поглощения группы CN увеличивается вплоть до 55–60° (рис. 2, А, ветвь а), при этом равновесное значение  $R_{\text{CN}}$  в каждой точке устанавливается медленно – за 1–2 ч. Дальнейшее повышение

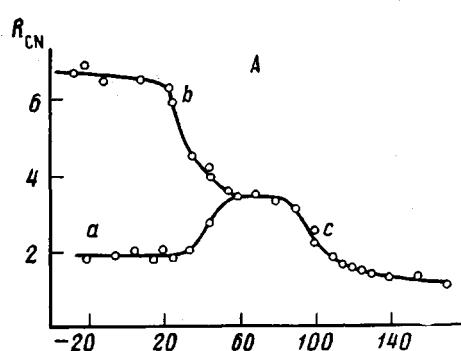


Рис. 2

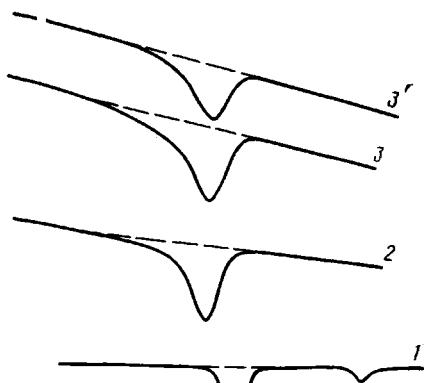


Рис. 3

Рис. 2. Температурная зависимость ИК-дихроизма полосы поглощения  $2220\text{ cm}^{-1}$  ББАБ в матрице ПТФЭ (A) и ПЭВП (B). [ББАБ]=12 (A) и 17 вес.% (B). Пояснения в тексте

Рис. 3. Калориметрические кривые плавления ББАБ в свободном состоянии (1) и в матрицах ПЭТФ (2), ПЭВП (3, 3') при первичном (3) и повторном (3') нагревании образца после охлаждения от  $60^\circ$

температуры до  $80$ – $85^\circ$  практически не приводит к изменению  $R_{\text{CN}}$ , затем дихроизм интенсивно снижается (ветвь c) до  $\sim 120^\circ$ . При охлаждении нагретого  $>60^\circ$  образца величина  $R_{\text{CN}}$  существенно возрастает (ветвь b), причем наибольший скачок дихроизма происходит в интервале  $20$ – $50^\circ$ , совпадающем с областью его интенсивного изменения при нагревании исходного образца (ветвь a). Этот процесс происходит достаточно быстро, равновесие устанавливается за  $15$ – $20$  мин. Повторное нагревание приводит только к снижению величины  $R_{\text{CN}}$  (ветви b и c). В дальнейшем при проведении циклов охлаждение – нагревание наблюдается обратимое изменение значений  $R_{\text{CN}}$  в соответствии с кривыми b и c на рис. 2, A. Подобный характер изменения степени ориентации от температуры наблюдали для молекул ББАБ в ориентированном ПЭВП (рис. 2, B). В матрице ПЭТФ температурная зависимость величины  $R_{\text{CN}}$  выражена значительно слабее.

Из рис. 2 видно, что дихроизм полосы  $2220\text{ cm}^{-1}$ , а следовательно, и ориентация молекул ББАБ в матрицах ПТФЭ и ПЭВП интенсивно меняются в двух температурных интервалах: до  $55$ – $60^\circ$  и после  $85$ – $90^\circ$ . Можно предположить, что такие достаточно резкие изменения степени ориентации связаны с фазовыми переходами ЖК-соединения в микропорах полимерных матриц. На фазовый переход кристалл – жидккий кристалл в области температур, соответствующей первому изменению дихроизма, определено указывают изменения в спектре поглощения ББАБ, в частности наблюдаемое в матрице ПТФЭ резкое снижение интенсивности дублета  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  и исчезновение тонкой структуры полос поглощения в области  $800$ – $900\text{ cm}^{-1}$  (рис. 1). Эти характерные изменения в ИК-спектрах ББАБ свойственны обеим ветвям a и b кривой зависимости  $R_{\text{CN}}$  от температуры.

Наличие фазового перехода из кристаллического в ЖК-состояние в системе ББАБ – полимерная матрица подтверждается также данными

ДСК (рис. 3). Эндотермический пик наблюдается как при нагревании исходного образца, полученного кристаллизацией ББАБ из раствора в пропаноле (соответствует участку *a* на рис. 2), так и при нагревании образца, полученного кристаллизацией ББАБ из ЖК-состояния (соответствует участку *b* на рис. 2).

Данные ИК-спектроскопии (рис. 2) и ДСК (рис. 3) свидетельствуют о том, что фазовые переходы ББАБ в микропорах полимеров растянуты и сдвинуты по температурной шкале в область низких температур по сравнению со свободным состоянием. Этот факт является отражением распределения пор по размерам для полимерных матриц, деформированных в адсорбционно-активной среде [3], а также существованием зависимости температуры фазового перехода от размера частиц [6].

Рост дихроизма полос поглощения групп СН при нагревании исходного образца (рис. 2, ветвь *a*) можно объяснить слиянием и, следовательно, укрупнением ЖК-частиц, возникающих в результате фазового перехода и образующих в пористой ориентированной структуре полимера более упорядоченные микрообласти нематической фазы. Степень молекулярной ориентации ББАБ, определяемая по величине  $R_{\text{CN}}$ , при этом постепенно возрастает, поскольку объемная доля слабо упорядоченного поверхностного слоя в более крупных частицах снижается.

Эффект улучшения степени упорядочения низкомолекулярного ЖК-компонента в ориентированной полимерной матрице не наблюдался ранее для полимерных систем, полученных аналогичным образом, но содержащих в качестве добавки соединения, не обладающие ЖК-свойствами (жирные спирты и кислоты [7, 8]). Переход низкомолекулярного вещества в жидкую фазу (плавление) сопровождался падением степени его ориентации. Таким образом, улучшение степени ориентации ББАБ при фазовом переходе кристалл — ЖК (рис. 2, ветвь *a*) обусловлено способностью низкомолекулярного соединения в ЖК-состоянии к образованию упорядоченных микрообластей, а также к вязкому течению, приводящему к укрупнению ЖК-частиц в результате их коалесценции. Вследствие кинетических затруднений процесс коалесценции протекает сравнительно медленно.

Отмеченное ранее резкое возрастание степени ориентации ББАБ в полимерной матрице при охлаждении системы, нагретой  $>60^\circ$  (рис. 2), связано с кристаллизацией укрупненных вследствие коалесценции ЖК-частиц. Таким образом, степень молекулярной ориентации ББАБ при  $10-20^\circ$ , закристаллизованного в полимерной матрице из ЖК-состояния, оказывается значительно выше степени ориентации этого соединения в исходном образце, т. е. в результате его кристаллизации из раствора.

Величина  $R_{\text{CN}}$  достигает разного значения в различных полимерных матрицах при одной и той же температуре. Это может быть связано с изменением размера пор, а следовательно, и размера частиц низкомолекулярного соединения при переходе от полимера к полимеру. Так, более крупные частицы ББАБ в матрице ПТФЭ будут обладать менее дефектной структурой и в целом будут лучше упорядочены, чем более мелкие и несовершенные частицы в ПЭВП или в ПЭТФ.

Ориентация ББАБ, полностью перешедшего в нематическую фазу, почти не меняется в некотором температурном интервале, а затем начинает достаточно резко снижаться. По аналогии с фазовым переходом кристалл — жидкий кристалл можно предположить, что такое изменение степени ориентации обусловлено переходом жидкого кристалла в изотропный расплав. Выше  $120-125^\circ$  степень ориентации молекул ББАБ в матрице ПТФЭ изменяется слабо (рис. 2, *A*), что связано, по-видимому, с завершением фазового перехода. Однако значения  $R_{\text{CN}}$ , отличные от единицы, в этой температурной области указывают на сохранение некоторой ориентации молекул ББАБ в расплавленном состоянии. Аналогичные данные по ориентации расплава жирных кислот и спиртов в деформированных полимерных матрицах были получены нами ранее [7, 8].

Надо отметить, что на калориметрических кривых систем полимер — ББАБ переход низкомолекулярного вещества в расплав обнаружен не был. Это может быть обусловлено небольшой теплотой фазового перехода

(2–3 Дж/г), а также размытостью фазовых переходов в полимерных матрицах, ориентированных в ААС [7, 8].

По найденным значениям дихроизма полосы поглощения 2220 см<sup>-1</sup> был определен параметр порядка  $f$  молекул ББАБ, характеризующий ориентацию больших молекулярных осей относительно оси вытяжки полимера. Величину  $f$  определяли по формуле [4]

$$f = \frac{R-1}{R+2} \frac{2}{3 \cos^2 \alpha - 1},$$

где  $\alpha=10^\circ$  [5] – угол между направлением момента перехода данного колебания и главной осью молекулы. Значения параметра порядка для кристаллического и ЖК-состояния ББАБ составили соответственно 0,7 и 0,45 в матрице ПТФЭ, а также 0,5 и 0,35 в ПЭВП. В матрице ПЭТФ величина  $f$  во всем исследованном температурном интервале существенно ниже (~0,2).

Таким образом, ЖК-соединение, введенное в пористую структуру полимерных матриц в результате вытяжки полимеров в ААС, содержащей низкомолекулярный компонент, способно образовывать высокоупорядоченные микрообласти, в которых степень ориентации достаточно резко и обратимо изменяется при фазовых переходах ЖК-вещества.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жаркова Г. М. // Свойства и применение жидкокристаллических термоиндикаторов. Новосибирск, 1980. С. 3.
2. Шевчук С. В., Толмачев А. В., Тищенко В. Г. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка, 1982. С. 121.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 162 с.
4. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., 1978. С. 58.
5. Kirov N., Simova P. Vibrational Spectroscopy of Liquid Crystals. Sofia, 1984. 329 Р.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979. 568 с.
7. Москвина М. А., Volkov A. B., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1531.
8. Москвина М. А., Volkov A. B., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2562.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
16.VII 1987

## PHASE TRANSITIONS OF *p* BUTOXYBENZYLIDENAMINOBOZONITRILE IN ORIENTED POLYMER MATRICES

Moskvina M. A., Volkov A. V., Volynskii A. L.,  
Bakeev N. F.

S u m m a r y

Compositional polymer systems with the low-molecular LC compound – *p*-butoxybenzylidenaminobenzonitrile have been prepared by stretching of a polymer in the adsorption-active medium containing the introduced component. The orientation and character of phase transitions of this component in oriented PTFE, HDPE and PETP matrices have been studied by polarization IR-spectroscopy and DSC methods. LC compound introduced into the porous polymer structure is capable to form the high-ordered microregions where the degree of orientation at phase transitions is changed rather sharply and reversibly. The phase transitions of the LC compound in micropores of polymers are elongated and proceed at lower temperatures, than in the free state.