

УДК 541.64:539.2

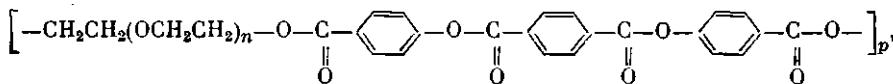
**ОСОБЕННОСТИ ОРИЕНТАЦИИ МЕЗОГЕННЫХ ГРУПП
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-300-ТЕРЕФТАЛОИЛ-
ДИ-*n*-ОКСИБЕНЗОАТА В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
РАСПЛАВАХ**

Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я.,
Пиранер О. Н., Скородов С. С., Эскин В. Е.

Установлено, что направление ориентации мезогенных групп полимера из полиэтиленгликоль-300-терефталоил-ди-*n*-оксивензоата зависит от условий выделения образцов полимера из растворов, температуры расплава, а также от ММ полимера.

В предыдущих работах [1–3] было показано, что при ориентации механическим способом ЖК-расплавов полимеров мезогенные группы располагаются как вдоль, так и поперек оси ориентации. Исследованные полимеры имели одну и ту же мезогенную группу, но отличались длиной и видом гибкой связки, степенью полимеризации, условиями выделения полимеров из растворов, а также температурами, при которых происходила ориентация ЖК-расплавов. Поэтому существенно изучить влияние всех указанных факторов на направление ориентации мезогенных групп на одном и том же полимере.

Исследования проводили на полиэтиленгликоль-300-терефталоил-ди-*n*-оксивензоате (ПЭГ-300)



где $n=5-7$.

Некоторые предварительные результаты представлены в работе [4]; синтез полимера описан в работе [5]. ММ образцов, измеренные в хлороформе методом светорассеяния, составляли $M_w=5 \cdot 10^4$ (степень полимеризации $P=75$) для образца I и $M_w=3,5 \cdot 10^4$ ($P=50$) для образца II. Характеристические вязкости образцов, измеренные в трифтормасляной кислоте (ТФУК) и в хлороформе, равны соответственно 1,1 и 0,96 дL/g для полимера I и 0,6 дL/g (в ТФУК) для полимера II. Температуры плавления $T_{\text{пл}}$ и перехода в изотропное состояние $T_{\text{иц}}$, определенные с помощью малогабаритного нагревательного столика типа «Боэциус», равны соответственно 100 и 140° для полимера I, 100 и 170° для полимера II. Различие в интервалах существования ЖК-фазы связано, видимо, с некоторыми различиями в распределении гибких связок в процессе синтеза. Исследования проводили рентгенографическим методом [6], используя $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), фильтрованное Ni-фильтром.

Исследования проводили как на образцах, полученных непосредственно после полимеризации, так и на образцах, выделенных из растворов в ТФУК. Исходные образцы полимера были получены высаждением высокотемпературного раствора полимера в дифенилоксиде, полученного поликонденсацией терефталоил-бис-4-оксивензоилхлорида с ПЭГ-300, в толуол [5] (образцы I₁ и II₁). Далее исходные образцы I₁ и II₁ растворяли в ТФУК и удаляли растворитель (образцы I₂ и II₂). Время сушки варьировали от нескольких часов до нескольких суток. Исходные образцы I₁ и II₁ растворяли в ТФУК и высаждали водой (образцы I₃ и II₃), являющейся осадителем для мезогенных групп и растворителем для оксиэтиленовых связок. Для образца I₁ была измерена зависимость характеристической вязкости от состава растворителя ТФУК – вода, которая представлена на рис. 1. Оказалось, что значение $[\eta]$ резко уменьшается от 1,1 дL/g в чистой ТФУК до 0,18 дL/g при добавлении 37,5% воды, после чего полимер выпадает в осадок.

Ориентацию образцов I₁, I₂, I₃ проводили при 130°, а образцов II₁, II₂, II₃ – при 130 и 165°. Время выдержки образцов в расплаве, а также время сушки из растворов в ТФУК не влияло на направление ориентации мезогенных групп.

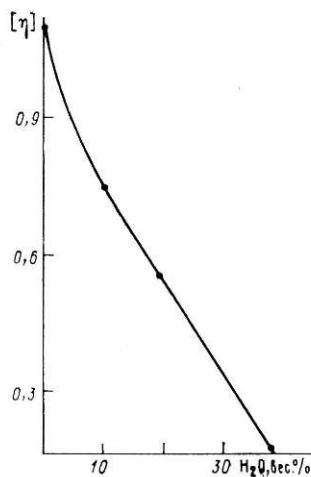


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ образца I от концентрации воды в смеси ТФУК – вода

Рис. 2. Рентгенограммы непроплавленного образца I₁ (a) и образца I₃, полученного охлаждением из ЖК-фазы (б)

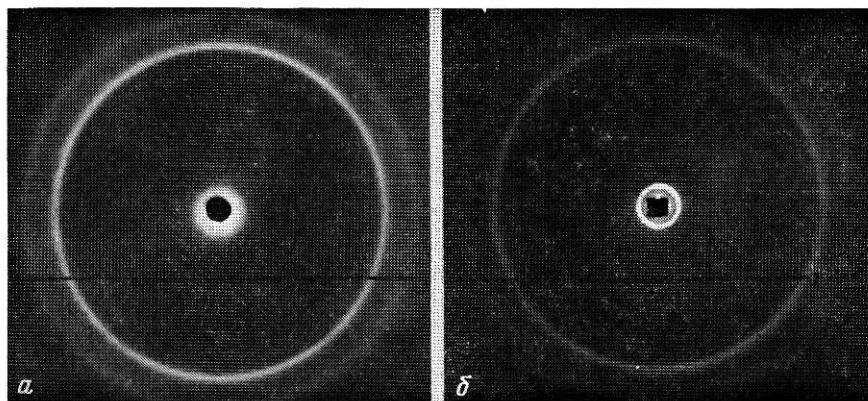


Рис. 2

На рис. 2, а приведена рентгенограмма, полученная от образца I₁. Аналогичный вид имеют рентгенограммы, полученные от образцов I₂, I₃ и II₁–II₃. На рентгенограммах наблюдаются достаточно четкие кольца в больших углах рассеяния с межплоскостными расстояниями $d=4,51$; 3,89; 3,24 и 3,05 Å, характеризующие дальний порядок в боковом направлении и весьма размытое «внутреннее» кольцо, характеризующее паличие сильно дефектной слоистой структуры. Эта структура образована чередованием слоев, состоящих из регулярным образом упакованных мезогенных групп и из гибких неупорядоченных оксиэтиленовых развязок. Существование дальнего бокового порядка и сохранение дефектной слоистой структуры у полимера, имеющего гибкие развязки разной длины (длины их равны 22,2 Å для $n=5$ и 28,4 Å для $n=7$ для полностью вытянутой цепочки), обусловлены тем, что основные взаимодействия осуществляются между жесткими мезогенными группами, а гибкие развязки встраиваются между последними. В таблице приведены межплоскостные расстояния d для непроплавленных образцов. Величины d , связанные с длиной повторяющегося участка цепи, значительно меньше величин проекций на ось макромолекулы для полностью вытянутой цепочки, среднее значение которых равно 44,7 Å (41,0 Å для $n=5$ и 48,2 Å для $n=7$). Такое различие обусловлено не только свернутостью гибких развязок, но и наклонным расположением повторяющихся участков макромолекул в слоях.

В работе [6] было показано, что ПЭГ-300 при плавлении переходит в ЖК-состояние с образованием структуры смектического типа. На рентгено-

нограмме вместо «внешних» колец наблюдается гало с $a=4,6 \text{ \AA}$, характеризующее среднее расстояние между цепями, и «внутреннее» кольцо с $d=34,8 \text{ \AA}$.

После охлаждения ЖК-расплавов вновь реализуется боковая укладка молекул. На рентгенограммах проплавленных образцов наблюдаются внешние кольца с теми же величинами d , что и у непроплавленных образцов, т. е. боковая упаковка молекул остается без изменения. Внутреннее кольцо становится более интенсивным и четким, а соответствующая ему величина d несколько возрастает (рис. 2, б; таблица). Необходимо отметить, что величина d , связанная с длиной повторяющегося участка цепи, при ориентации ЖК-расплавов не изменяется, т. е. при ориентации не происходит конформационных изменений макромолекул (таблица).

На рис. 3 представлены рентгенограммы ориентированных образцов I₁, I₂, I₃, а на рис. 4, а — образца II₁, полученных механической ориентацией ЖК-расплавов при 130°. Рентгенограммы образцов II₂ и II₃ имеют такой же вид, как и образца II₁. На рентгенограммах рис. 3, а, б наблюдаются сильные рефлексы на меридиане и довольно слабые на экваторе, связанные с длиной повторяющегося участка цепи, а на рентгенограммах рис. 3, в и 4, а — только на экваторе. Это означает, что у исходных и высушенных из раствора в ТФУК образцов ПЭГ-300 с $M_w=5 \cdot 10^4$ мезогенные группы при механической ориентации ЖК-расплавов располагаются преимущественно вдоль оси ориентации, а у образца, высажденного из раствора в ТФУК водой, а также у исходных и выделенных из растворов в ТФУК образцов с $M_w=3,5 \cdot 10^4$ мезогенные группы располагаются попрек оси ориентации.

Такую ориентацию мезогенных групп, по-видимому, можно объяснить, если представить расплавы полимеров состоящими из упорядоченных ЖК-областей — доменов с различными средними размерами в продольном и поперечном направлениях, разделенными менее упорядоченными переходными зонами. За продольные размеры доменов в расплаве или в твердом состоянии мы принимаем размеры, вдоль которых направлены мезогенные группы, а за поперечные — размеры, перпендикулярные направлению мезогенных групп. Так как при механической ориентации домены большими размерами устанавливаются вдоль оси ориентации, у образца I, полученного непосредственно после полимеризации с $M_w=5 \cdot 10^4$, а также высушенного из раствора в ТФУК, видимо, образуются домены, средние размеры которых в продольном направлении больше, чем в поперечном. Напротив, у образца I₃, высажденного водой из раствора в ТФУК, а также у образцов II с меньшей молекулярной массой $M_w=3,5 \cdot 10^4$ независимо от способа выделения из раствора средние размеры доменов в продольном направлении будут меньше, чем в поперечном.

Межплоскостные расстояния d (Å) и интенсивности рефлексов, связанные с длиной повторяющегося участка цепи, от образцов ПЭГ-300

Образец	Неориентированные образцы		Образцы, ориентированные			
			130°		165°	
	непроплавлен	проплавлен до ЖК-состояния и охлажден	меридиональный рефлекс	экваториальный рефлекс	меридиональный рефлекс	экваториальный рефлекс
I ₁	31,4	34,7	35,1 (о. с.)	34,8 (о. сл)	—	—
I ₂	32,6	35,2	35,2 (с)	35,2 (сл)	—	—
I ₃	32,6	35,6	Нет	35,6 (о. с.)	—	—
II ₁	33,0	35,6	»	35,0 (о. с.)	35,5 (о. с.)	Нет
II ₂	Гало	35,4	»	35,0 (о. с.)	35,4 *	»
II ₃	32,6	35,6	»	35,0 (о. с.)	35,6 (о. с.)	»

* Ориентация слабая.

Примечание. Интенсивность рефлексов: о. с — очень сильный, с — сильный, сл — слабый, о. сл — очень слабый.

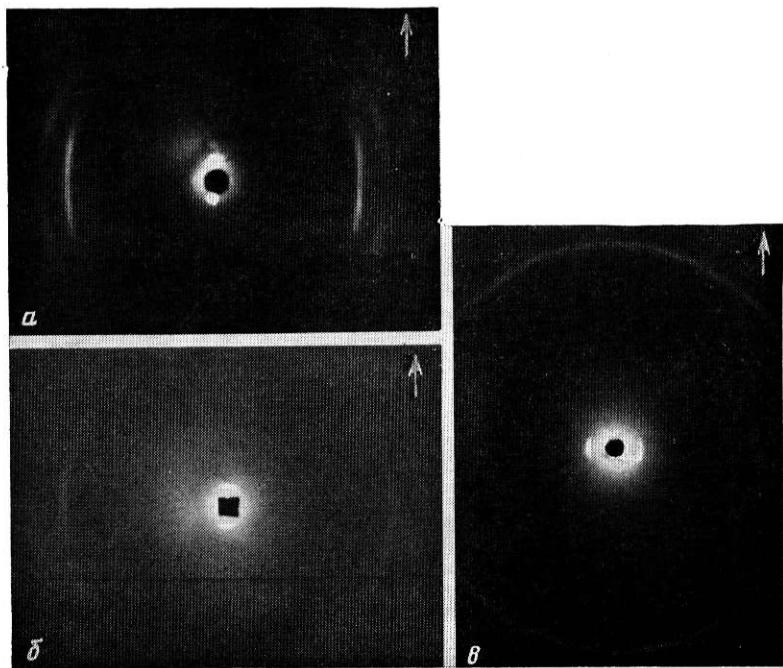


Рис. 3. Рентгенограммы образцов I₁ (а), I₂ (б) и I₃ (в), ориентированных механической вытяжкой из ЖК-расплавов при 130°

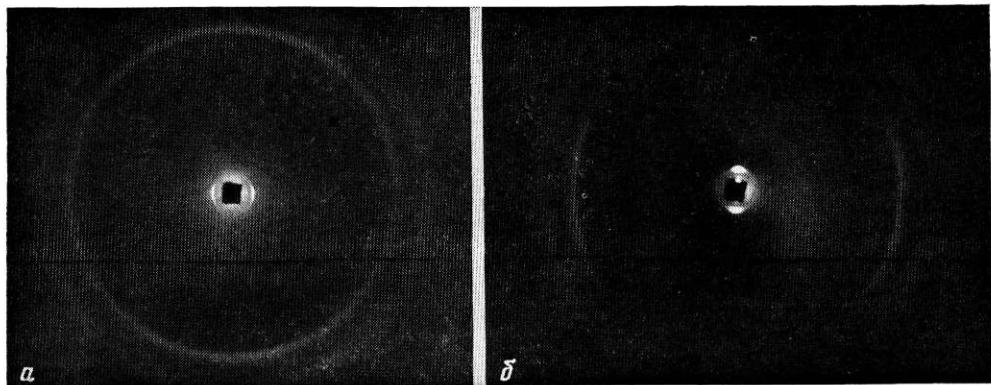


Рис. 4. Рентгенограммы образца II₁, ориентированного механической вытяжкой из ЖК-расплава при 130° (а) и 165° (б)

На рис. 4, б представлена рентгенограмма образца II₁, ориентированного механической вытяжкой из ЖК-расплава при 165°. Аналогичный вид имеют и рентгенограммы образцов II₂ и II₃. В отличие от рентгенограммы рис. 4, а рефлексы, связанные с длиной повторяющегося участка цепи, расположены на меридиане. Это означает, что мезогенные группы образца II ориентируются при 130° поперек, а при 165° вдоль оси ориентации. Такой характер ориентации мезогенных групп связан, по-видимому, с тем, что ЖК-домены в смектическом состоянии при низкой температуре расплава ориентируются как целое, а при высокой температуре происходит уменьшение межмолекулярного взаимодействия, что приводит к разрушению смектической структуры и ориентация мезогенных групп осуществляется на уровне отдельных макромолекул или их фрагментов. Необходимо отметить, что при высоких температурах ориентация ЖК-расплавов образцов II₂, высущенных из растворов в ТФУК, требует значительно больше деформационных усилий, чем высажденных водой из ТФУК и исходных. Можно полагать, что это связано с большей перепутанностью

макромолекул, происходящей при постепенном концентрировании раствора.

По полуширине рефлексов, связанных с длиной повторяющегося участка цепи, мы оценили продольные размеры упорядоченных областей и получили значения порядка нескольких сотен ангстрем. Исходя из того, что величины контурной длины макромолекул, полученные для образцов со степенями полимеризации P , равными 75 и 50, и длины повторяющегося участка цепи 35,2 Å соответствуют 2500 и 1800 Å, можно предположить, что структуры в ЖК-расплавах могут быть образованы из более или менее сложенных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1082.
2. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 4.
3. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Матвеева Г. Н., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 758.
4. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Пиранер О. Н., Эскин В. Е. // II Всесоюз. симпоз. ЖК-полимеры. Черноголовка, 1986. С. 17.
5. Билибин А. Ю., Савинова Т. Е., Шепелевский А. А., Скороходов С. С. А. с. 792834 СССР. // Б. И. 1982. № 12.
6. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 591.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5.VIII.1987

FEATURES OF ORIENTATION OF MESOGENIC GROUPS OF POLYETHYLENE GLYCOL-300-TEREPHTHALOYL-DI-*p*-OXYBENZOATE IN LIQUID CRYSTALLINE MELTS

Grigoriev A. I., Andreeva N. A., Volkov A. Ya.,
Piraner O. N., Skorokhodov S. S., Eskin V. Ye.

Summary

The direction of orientation of mesogenic groups of polyethylene glycol-300-terephthaloyl-di-*p*-oxybenzoate in the course of mechanical orientation of LC melts is shown to depend on conditions of samples separation from solutions, melt temperature and MM of a polymer.