

УДК 541.64:539(3+2)

© 1990 г. Б. З. Волчек, Д. А. Медведева, А. В. Пуркина,
С. В. Шилов

ОБ ОСОБЕННОСТИХ ОРИЕНТАЦИИ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Методом ИК-спектроскопии с использованием поляризованного и неполяризованного излучения наблюдали особенности ориентации термотропных полиэфиров. Различия в характере ориентации мезогенных фрагментов по отношению к направлению сдвига объяснены в рамках полидоменной модели строения полимерных жидких кристаллов и неравновесностью ЖК-состояния в полимерах.

Практический интерес к лиотропным и термотропным системам во многом определяется их способностью к значительным степеням ориентации под действием внешних полей [1], в частности магнитного, механического и электрического. В ряде случаев было обнаружено, что при ориентации высокомолекулярных образцов термотропных полиэфиров, имеющих смектическую структуру в ЖК-фазе, молекулярные цепи ориентируются по направлению сдвига, в то время как для образцов с низкой ММ ориентация цепей происходит перпендикулярно направлению сдвига [2, 3]. Различия в ориентации молекулярных цепей наблюдали и в волокнах, полученных при ориентации одного и того же полимера, осажденного из различных растворителей [4]. Объяснение этому явлению давали на основе континуальной теории строения жидких кристаллов и связывали либо со складчатой структурой молекулярных цепей [5], либо с особенностями течения жидкого кристалла [2].

Нами рассмотрены особенности течения ряда термотропных полиэфиров на основе изучения их ориентационных характеристик. В качестве объектов исследования были выбраны ароматические полиэфиры с мезогенными и гибкими фрагментами в основной цепи (табл. 1).

Температуры фазовых переходов в этих полимерах определены методами поляризационной микроскопии и ДСК. Ориентацию образцов проводили путем «прочесывания» ЖК-расплавов на подложках КВг или NaCl, либо растяжением при комнатной температуре пленок, полученных из раствора нанесением на ПЭ. ММ исследованных образцов полиэфиров, рассчитанные из значений характеристической вязкости [6], не превышали $5 \cdot 10^4$. Определяли ориентационные характеристики образцов в ЖК-расплаве и образцов, закаленных из ЖК-состояния. В последнем случае, как было показано ранее [7], практически полностью сохраняются структура и ориентационные характеристики ЖК-расплава. Ориентационные характеристики мезогенных фрагментов определяли методом ИК-спектроскопии в поляризованном излучении (спектрометр «Perkin – Elmer 580 В») по дихроизму полос 1600 и 760 cm^{-1} , относящихся к колебаниям бензольного кольца [7], а ориентационные характеристики гибкой связки – по полосам антисимметричного и симметричного валентных колебаний CH_2 -групп по методике, описанной ранее [8].

В табл. 1 приведены данные о характере ориентации мезогенного фрагмента по отношению к направлению сдвига. Видно, что характер ориентации зависит не только от ММ образцов, но также от температуры, при которой происходит ориентация, и других факторов. Наблюдаемые различия в характере ориентации, по-видимому, невозможно объяснить влиянием граничных условий, поскольку эти различия не зависят от толщины образцов, даже при ее изменении в 2–3 раза.

Рассмотрим возможность объяснения наблюдаемых явлений с точки зрения конформации исследованных полимеров. Хотя большинство теоретических [9], а также экспериментальных [10] работ при рассмотрении структуры макромолекул в ЖК-расплаве и исходят из модели вытяну-

Таблица 1

Влияние условий ориентации на характер ориентации мезогенных фрагментов по отношению к направлению сдвига при разных температурах ориентации

Полимер		Вязкость, дл/г	Температура перехода, °С		Ориентация мезогенных фрагментов по отношению к направлению сдвига
мезоген	развязка		кристиалл — жидкокристалл	кристиалл — изотропное состояние	
ТОБ *	-OCH(CH ₃)CH ₂	0,29	145	180	⊥ ($T_o=170^\circ$) ($T_o=160^\circ$) (после отжига в изотропном состоянии)
	- (CH ₂) ₆	1,12 0,79	250 250	320–330 320–330	(всегда) ⊥ ($T_o=280–300^\circ$) (после отжига при 300°) ($T_o=260^\circ$) ⊥ (пленка со следами кислоты) (пленка) ⊥ ($T_o=270^\circ$)
	- (CH ₂) ₅	0,33	240	340	
ТОБОБ **	-OCH(CH ₃)CH ₂	0,19	170	$T_{из} > T_{разл}$, ⊥ ($T_o=180^\circ$) ⊥ ($T_o=200^\circ$) (после отжига в жидких кристаллах)
	- (CH ₂) ₁₀	0,75	260	$T_{из} > T_{разл}$	⊥ ($T_o=280^\circ$) ($T_o=260^\circ$) (после отжига в жидких кристаллах)
ФОБ ***	- (CH ₂) ₁₀	0,45	160	180	⊥ ($T_o=100^\circ$) (после длительной ориентации в жидких кристаллах)
	- (CH ₂) ₃	0,15	170	255	⊥ ($T_o=200^\circ$) (после длительной ориентации в жидких кристаллах)

* $[-CO\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-]$ (терефталоил-бис-*n*-оксибензоат).

** $[-OCO\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-]$.

*** $[-CO\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOCH=CHCOO}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-]$ (фумароил-бис-4-оксибензоат).

той цепи, значительный порядок в расположении мезогенных фрагментов макромолекул, обеспечивающий образование ЖК-расплава, может быть достигнут и при складчатой структуре цепи. В этом случае ось макромолекулы и директор ЖК-домена, если его направление определяется расположением осей мезогенных фрагментов, не совпадают. Если считать, что при приложении сдвиговых напряжений оси макромолекул ориентируются по направлению сдвига, как это обычно наблюдается при ориентации полимеров, то окажется, что в предполагаемой складчатой структуре мезогенные фрагменты будут ориентированы перпендикулярно к направлению сдвига. Такое предположение, казалось бы, не согласуется с наблюдаемой зависимостью характера ориентации от ММ: с ее увеличением вероятность образования складок должна расти, хотя именно в высокомолекулярных образцах оси мезогенных фрагментов параллельны направлению сдвига. В случае исследованных полимеров переходом складчатой структуры в вытянутую можно объяснить изменение характера ориентации при увеличении ее степени. Однако такой переход должен сопровождаться изменением поворотно-изомерного состава в гибком фрагменте или хотя бы перераспределением поворотных изомеров вдоль цепи.

Прямое измерение поворотно-изомерного состава, проведенное нами для полимера 6 (табл. 1), показало, что поворотно-изомерный состав не меняется при изменении характера ориентации этого полимера. Конфор-

Таблица 2

Отношения оптических плотностей полос 1600 и 760 см⁻¹ в спектрах ориентированного и неориентированного образцов при параллельной и перпендикулярной по отношению к направлению сдвига ориентации мезогенных фрагментов

Образец	Характер ориентации	Отношение D_{1600}/D_{760} при ориентации				
		одноосной *		двоосной	«смешанной»	неориентированный образец
		ось z	ось y	расчет		
ТОБ-ОСН (CH ₃)CH ₂	(160°) ⊥ (170°)	1,05 1,8	2,45 0,98	1,5 1,3	1,2 1,1	1,0 1,0
ТОБ-(CH ₂) ₁₀	(отжиг при 250°)	1,0	1,86	1,37	1,1	1,0
ТОБОБ-(CH ₂) ₁₀	(после отжига в жидких кристаллах) (переориентация) (250°) ⊥ (280°) ⊥ (320°)	1,64 1,8 1,54 2,44 2,31	2,75 2,93 2,43 1,72 1,5	2,64 2,78 2,40 2,1 2,2	1,97 2,1 1,85 1,77 1,7	1,7 1,7 1,7 1,7 1,7
ТОБ-(CH ₂) ₆	⊥ (270–300)	1,43	0,97	1,2	1,0	1,0

* Ось z совпадает с направлением сдвига.

мационные изменения, связанные с перераспределением поворотных изомеров вдоль цепи, можно оценить при исследовании образцов в поляризованном излучении. По дихроизму полос поглощения можно рассчитать средний угол θ_r ориентации момента перехода валентных колебаний CH₂ гибкого фрагмента по отношению к оси цепи, используя известные соотношения [11]. По значениям θ_r при разном характере ориентации можно судить об изменении общей конфигурации цепи. При расчете θ_r при ориентации подобного типа полимеров обычно пользуются предположением об одноосной ориентации [12]. Однако применяемый нами способ ориентации (приложение сдвиговых напряжений к тонким слоям расплавов полимеров, ориентация пленок) не исключает появления двоосной ориентации [13].

Тип преимущественной ориентации в образце можно определить из сравнения относительных интенсивностей полос в спектрах неориентированного и ориентированного образцов. В табл. 2 приведены значения таких отношений для полос колебаний бензольного кольца 1600 и 760 см⁻¹, рассчитанные в предположении одноосной, двоосной и смешанной ориентации¹ для образцов, в которых ориентация мезогенных фрагментов совпадает с направлением сдвига и перпендикулярна этому направлению. Видно, что ориентация преимущественно одноосная, хотя возможна и примесь плоской ориентации бензольных колец.

Следует отметить, что в случае перпендикулярной ориентации не только мезогенные фрагменты перпендикулярны направлению сдвига, но и оси макромолекул распределены симметрично относительно перпендикуляра к направлению сдвига. Это означает, что механизм ориентации ЖК-полимеров в этом случае отличен от обычного для полимеров.

В предположении одноосной ориентации вычислены значения θ_r для образцов с различным характером ориентации мезогенных фрагментов. Оказалось, что в ЖК-состоянии эти значения независимо от способа и характера ориентации практически одинаковы и составляют 60–61°. При

¹ В случае одноосной ориентации оптическая плотность рассчитывается из выражения $D = (D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3$, где $D_{\parallel} + D_{\perp}$ – оптические плотности данной полосы при параллельной и перпендикулярной по отношению к оси ориентации поляризации падающего излучения; в случае двоосной ориентации $D = (D_{\parallel} + D_{\perp})/2$. Под термином «смешанная» подразумеваем одноосный характер распределения осей бензольных колец (полоса 1600) и двоосный для перпендикулярного ему колебания (полоса 760 см⁻¹).

комнатной температуре значения θ_r слабо зависят от температуры ориентации образцов, но эта зависимость исчезает при отжиге образцов.

Из изложенного выше следует, что различный характер ориентации исследуемых полимеров не связан с конформационными переходами складчатой структуры в вытянутую.

Вторым возможным объяснением различий в характере ориентации могут быть особенности течения ЖК-систем смектического типа. Такое объяснение предложено в работе [2] при обсуждении различного характера ориентации в полимерах различных ММ. Для неполимерных смектиков возможно движение только по смектическим слоям, в полимерных смектиках одна макромолекула может проходить через несколько слоев и, тогда движение по смектическим плоскостям, по крайней мере на длине молекулы, будет запрещено.

В работах [2, 3] предполагается, что движение низкомолекулярных полимерных смектиков происходит на уровне пластин, включающих несколько смектических слоев, количество последних определяется длиной макромолекулы. При течении пластин граница смектического слоя, совпадающая с одной из граней пластины, движется по направлению сдвига, а молекулы в слое перпендикулярны этому направлению. В случае высокомолекулярных образцов количество слоев в текущих пластинах увеличивается. Это может приводить к увеличению сопротивления течению и слому смектической структуры с переориентацией макромолекул по направлению течения. Порядок в такой системе значительно меньше, чем до ее переориентации.

Из полученных результатов следует, что характер ориентации зависит не только от ММ образцов, но и условий ориентации (табл. 1). Значения параметра порядка для образцов, в которых молекулярные цепи ориентируются по направлению сдвига, выше, чем при перпендикулярной ориентации. Кроме того, уже сама возможность ориентации путем «причесывания» расплава, свидетельствует о том, что ориентация при любых условиях просходит на уровне некоторых образований, а не на уровне отдельных молекул. Наконец, в нашем случае, как это отмечалось выше, направление ориентации текущих пластин не совпадает с направлением приложенного напряжения. Эти обстоятельства не позволяют считать предложенный в работе [2] механизм ориентации полимерных смектиков при приложении сдвигового напряжения универсальным. Оба варианта ориентации полимерных смектиков не учитывают особенностей морфологии полимерных ЖК-систем.

В настоящее время все большее внимание исследователей привлекает модель полидоменного строения ЖК-расплавов полимеров [14, 15]. О возможности существования такой структуры свидетельствуют, например, результаты микроскопических исследований волокон и пленок из полимерных ЖК-растворов и расплавов [16]. Более того, некоторые реологические характеристики [17] и кинетические зависимости ориентационных характеристик в магнитных [18] и электрических [19] полях могут быть объяснены в предположении полидоменной структуры таких систем. Полидоменная структура может существовать в образце до приложения поля и может возникать под действием поля, более того, она может быть как равновесной, так и неравновесной. Полидисперсность полимерных систем, возможность сегрегации молекул различных ММ в разные домены [20], образование двухфазной системы, кинетика разделения фаз и образования ЖК-порядка в вязких средах делают более вероятным существование неравновесных структур.

На наш взгляд, наблюдаемые зависимости характера ориентации как от ММ, так и условий ориентации могут быть наиболее удовлетворительно объяснены на основании модели неравновесной полидоменной структуры, существующей в образце при приложении поля. Действительно, можно предположить, что течение ЖК-расплавов и растворов под действием напряжения сдвига происходит на уровне доменов, а их геометрические размеры и строение определяют характер ориентации молекулярных цепей в рассматриваемой системе. Можно связать размер доме-

нов с ММ и предысторией образца и попытаться менять эти размеры, например, с помощью отжига, меняя при этом и степень неравновесности системы. Отжиг образцов, для которых температура перехода в изотропное состояние $T_{из}$, ниже температуры их термического разложения, проводили путем перевода образцов в изотропное состояние, выдержкой при данной температуре в течение 30–90 мин в среде инертных газов с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Образцы, $T_{из}$ которых выше температуры разложения, выдерживали при температуре на 30° выше $T_{из}$ в течение того же времени и затем охлаждали до комнатной температуры. Как видно из табл. 1, такая обработка действительно приводит к изменению характера ориентации системы: если исходные образцы имели перпендикулярную ориентацию мезогенных фрагментов при ориентации в ЖК-состоянии, то в отожженных образцах она становилась параллельной и не зависящей от условий ориентации. Конформационные характеристики образцов при этом не меняются.

Влияние размеров доменов на характер ориентации можно проследить и на следующей системе. В смешанном образце, состоящем из двух разнородных полимеров, происходит сегрегация компонентов, но из-за кинетических причин полного их разделения не происходит, и один полимер оказывается диспергированным в матрице другого. В такой системе в отличие от отожженных образцов может происходить уменьшение размеров доменов. Смешанная система была приготовлена нами из раствора в хлороформе смеси поли- γ -бензил-L-глутамата и полиэфира ФОБ-(CH₂) (табл. 1). Если в однокомпонентной системе полиэфир всегда давал параллельную сдвигу ориентацию мезогенных фрагментов, то в ориентированной смешанной системе его мезогенные группы располагались перпендикулярно сдвигу даже при ориентации образца в блочном состоянии. Аналогичный эффект наблюдали и при введении в однокомпонентную систему следов растворителя — трифторуксусной кислоты (табл. 1, образец 4).

Вероятно, и зависимость характера ориентации от температуры ориентации тоже связана с размерами доменов и типом взаимодействий в системе. Несовпадение оси ориентации ЖК-доменов и направления сдвига в случае низкомолекулярных полимерных жидкких кристаллов можно объяснить действием в системе двух конкурирующих факторов: механического поля, которое стремится ориентировать смектические домены большим размером по направлению сдвига, и ростом размеров доменов при течении в направлении молекулярных осей, которое при смектической структуре перпендикулярно течению. Это подтверждается возрастанием параметра порядка образца с перпендикулярной ориентацией после отжига его при температуре, выше $T_{из}$. Переориентацию системы при увеличении количества циклов «причесывания» (степени ориентации) также можно объяснить одновременным действием указанных факторов.

Таким образом, несмотря на то что детальный механизм ориентации полимерных ЖК-расплавов и растворов требует дальнейшего изучения, несомненным является факт влияния на этот процесс доменной структуры, связанной с неравновесностью ЖК-состояния в полимерах.

Благодарим С. С. Скорогодова и А. Ю. Билибина, а также их сотрудников за предоставленные образцы полимеров и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wissbrun K. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1985. V. 79. P. 161.
2. Krigbaum W., Watanabe I. // Polymer. 1983. V. 24. № 4. P. 1299.
3. Zentel R., Schmidt G., Meijer J., Benalia M. // Liquid Cryst. 1987. V. 2. № 5. P. 651.
4. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Volkov A. Я., Пиранер О. Н., Эскин В. Е. // Тез. докл. II Всесоюз. симпоз. по ЖК-полимерам. Сузdal', 1987. С. 17.
5. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 4.

6. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. // Тез. I Всесоюз. симпоз. по ЖК-полимерам. Сузdalь, 1982. С. 112.
7. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 328.
8. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 924.
9. De Gennes P. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1984. V. 102. P. 95.
10. Martins A., Ferreira I., Volino F., Blumstein A., Blumstein R. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 1. P. 279.
11. Волчек Б. З., Пуркина А. В. // Молекуляр. биология. 1968. Т. 2. № 2. С. 107.
12. Збиден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., 1966. С. 284.
13. Noel C., Laupretre F., Friedrich C. // Polymer. 1984. V. 25. № 6. P. 808.
14. Thomas E., Wood B. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1985. V. 79. P. 229.
15. Asada T., Onogi S. // Polymer Engng Rev. 1983. V. 3. P. 324.
16. Donald A., Windle A. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 2085.
17. Marruchi S. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 1545.
18. Moore I., Stupp S. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 282.
19. Stupp S., Landreth K. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 9. P. 2083.
20. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 1097.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29.05.89

B. Z. Volchek, D. A. Medvedeva, A. V. Purkina, S. V. Shilov
ON FEATURES OF ORIENTATION OF THERMOTROPIC LIQUID
CRYSTALLINE SYSTEMS

S u m m a r y

Features of orientation of thermotropic polyesters have been observed by IR-spectroscopy method using polarized and nonpolarized irradiation. Differences in the character of orientation of mesogenic fragments towards the shear direction are explained within the framework of the polydomain model of the structure of polymer liquid crystals and by the nonequilibrium character of the LC state in polymers.