

© 1990 г. Е. С. Оболонкова, В. С. Папков

## ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ МЕЗОМОРФНОГО ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНА

Проведено электронно-микроскопическое исследование морфологии поверхности мезоморфных образцов полидиэтилсилоксана. Обнаружено, что мезоморфные домены имеют форму ламелей, во многом похожих на кристаллические ламели кристаллизующихся полимеров. Характерной морфологической единицей являются индивидуальные ламели, объединенные в большинстве случаев в многослойные агрегаты толщиной до 3,5 мкм.

Полидиэтилсилоксан (**ПДЭС**) – один из линейных гибкоцепных элементоорганических полимеров, который не содержит в своей структуре мезогенных групп, но тем не менее способен находиться в мезоморфном состоянии [1–3]. Термотропная мезофаза ПДЭС отлична от ЖК-фаз полимеров, содержащих мезогенные фрагменты. Согласно данным структурных исследований и изучения молекулярной подвижности, обобщенных в ряде обзоров [3, 4], ее следует, по-видимому, рассматривать как определенный тип равновесного частично разупорядоченного кристалла, например кондис-кристалла. По определению [4] такие кристаллы характеризуются наличием внутрицепной молекулярной подвижности, обуславливающей возможность непрерывного изменения конформации звеньев основной цепи, т. е. в них утерян азимутальный и, возможно, трансляционный порядок.

Специфика мезофазы ПДЭС проявляется прежде всего в ее морфологии. В отличие от нематической, смектической и холестерической текстур ЖК-полимеров мезоморфные домены в ПДЭС, как предположено в работе [5], имеют ламелярную форму подобно многим полимерным кристаллам. Этот вывод был сделан на основе результатов кинетических и оптических исследований формирования мезофазы в ПДЭС, однако в силу определенных трудностей их однозначной интерпретации он требовал дополнительных подтверждений и детализации. В связи с этим нами было проведено электронно-микроскопическое исследование морфологии поверхности мезоморфных образцов ПДЭС. Некоторые его результаты представлены в настоящей статье.

Исследовали ПДЭС, полученный анионной полимеризацией гексаэтилциклотрисилоксана с использованием KOH как инициатора. Полимер был дезактивирован промывкой бензольного раствора водой и последующим переосаждением метанолом. Образец имел характеристическую вязкость  $[\eta]=0,5$  дL/g (толуол, 25°). Его ММ в соответствии с установленной зависимостью  $[\eta]=2,71 \cdot 10^{-4} M^{0,836}$  [6] составляла  $1,36 \cdot 10^5$ .

Структуру поверхности образцов ПДЭС исследовали методами просвечивающей (ПЭМ) на микроскопе ЭМБ-100 В и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии на микроскопе S-540 (Япония). В ПЭМ использован метод реплик. На поверхность образца в вакууме наносили угольно-платиновые реплики, которые отмывали затем в хлороформе. Образцы для нанесения реплик представляли собой пленки, полученные при испарении на свежем сколе слюды раствора полимера в бензоле или хлороформе, а также при растекании капли его расплава. Полученные образцы переводили в изотропное состояние нагреванием при 80° в течение 30 мин, а затем охлаждали с различной скоростью. В методе СЭМ были исследованы образцы также с различными термическими условиями формирования мезофазы.

Прежде чем перейти к анализу электронно-микроскопических снимков, напомним ряд данных о формировании и плавлении мезофазы в ПДЭС.

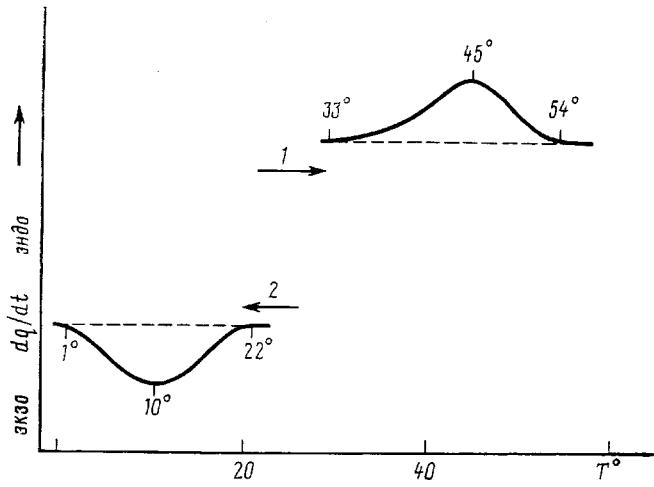


Рис. 1. ДСК-термограммы изотропизации (1) ПДЭС при нагревании со скоростью 10 град/мин и образования мезофазы при охлаждении (2) со скоростью 2,5 град/мин

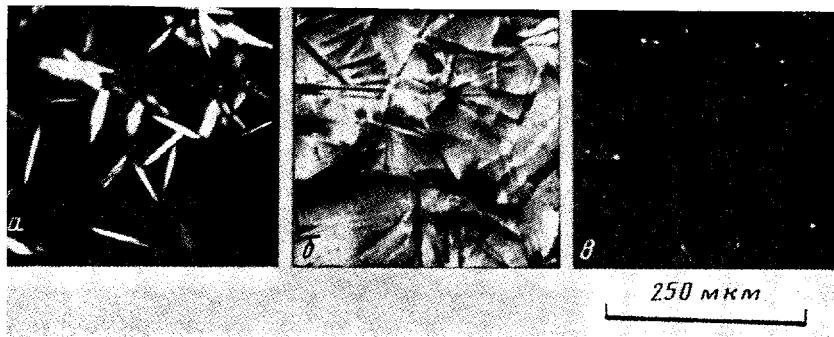


Рис. 2. Оптические микрофотографии образцов ПДЭС в проходящем поляризованном свете при скрещенных николях (через 75 мин при 32°) (а), в отраженном свете (тот же образец) (б) и в проходящем поляризованном свете при параллельных николях (образец предварительно закален в жидком азоте и затем нагрет до 20°) (в)

Он переходит в мезоморфное состояние как при плавлении кристаллических модификаций  $\alpha_2$  и  $\beta_2$  ( $T_{\text{пл}}=8$  и  $17^\circ$  соответственно), так и при охлаждении изотропного расплава (термический интервал изотропизации  $35$ – $60^\circ$ ) [2]. ДСК-термограммы (калориметр DSC-2, «Perkin – Elmer») изотропизации и образования мезофазы в исследованном образце приведены на рис. 1. Формирование мезофазы из изотропного расплава при наблюдении в световом поляризационном микроскопе в скрещенных николях проявляется как возникновение светлых полос, длина которых увеличивается во времени (рис. 2, а). Светлые полосы обладают отрицательным ДЛП. Поскольку растянутые лепки ПДЭС характеризуются положительным ДЛП, макромолекулы расположены поперечно длинной оси светлых полос.

Согласно работе [5], светлые полосы представляют собой боковые грани ламеллярных мезоморфных доменов. При рассмотрении поверхности ПДЭС в отраженном свете, по-видимому, удается наблюдать выходы боковых граней таких ламелей (рис. 2, б). Однако вследствие сложности фокусировки на поверхность прозрачных образцов и отражения от поверхности подложки (предметного стекла) однозначное заключение за-

труднительно. Число и размер светлых полос зависят от температуры: с уменьшением температуры число светлых полос увеличивается, а размер их уменьшается. Предельная степень превращения в мезофазу в изотермических условиях также увеличивается с уменьшением температуры, и при температурах ниже  $20^\circ$  она близка к единице [5]. При закаливании изотропного образца ПДЭС в жидком азоте и последующем его нагревании до комнатной температуры мезофаза формируется выше  $0^\circ$  после плавления кристаллических модификаций, возникших в результате частичной холодной кристаллизации выше  $T_c$ . В этом случае в скрещенных николях не удается наблюдать оптически анизотропных областей, но оптическая неоднородность таких образцов видна при параллельных николях (рис. 2, *в*). Световая микроскопия не позволяет судить о морфологии таких образцов.

Нами была исследована морфология поверхности мезоморфных образцов с различной термической предысторией: охлажденные из изотропного состояния (от  $80^\circ$ ) до  $20^\circ$  в течение 2 ч, до  $10^\circ$  в течение 2–3 мин, закаленные в жидком азоте и затем нагретые до комнатной температуры. Во всех случаях на микрофотографиях, независимо от используемой методики, можно наблюдать геометрически четко очерченные структуры, подобные ламелярным образованиям в кристаллических полимерах. Размер этих образований и соотношение между их различными типами зависят от температурных условий формирования мезофазы. Наиболее четко они различимы на поверхности медленно охлажденных образцов, как блочных, так и полученных в виде пленок при испарении бензольного раствора. На соответствующих микрофотографиях (рис. 3, *а, б, д, е*) видны выходящие на поверхность ламелярные агрегаты общей толщиной 1,5–2,5 мкм, что в принципе подтверждает выводы оптических исследований [5].

На поверхности быстро охлажденных образцов также встречаются выходы ламелярных агрегатов, хотя несколько меньшей толщины (до 1,5 мкм (рис. 3, *в, ж*)). Столкновение трех таких агрегатов отчетливо видно на микрофотографиях реплики *ж*. Однако на поверхности быстро охлажденных образцов можно наблюдать в большом количестве тонкие, четко очерченные планкообразные структуры. На наш взгляд, это тонкие ламели с макромолекулами, перпендикулярно расположеными к их торцевым граням, а не фибриллярные структуры, образованные продольно расположенными макромолекулами, поскольку все анизодиаметрические домены в мезоморфных образцах ПДЭС характеризуются отрицательным ДЛП. Особенно отчетливо такие тонкие ламели видны на микрофотографиях, полученных на сканирующем электронном микроскопе (рис. 3, *в*). Следует также отметить, что аналогичные ламели можно наблюдать на поверхности медленно охлажденных образцов (рис. 3, *б, д*) и что боковые грани ламелярных агрегатов состоят из набора таких ламелей.

Естественно возникает вопрос, отражает ли полосатая структура агрегатов их многослойную ламелярную структуру и соответствуют ли в таком случае толщины ламелей на поверхности толщинам ламелей внутри агрегатов? На первую часть вопроса дает ответ рассмотрение поверхности закристаллизованной пленки ПДЭС (рис. 3, *и*). Пленка была получена испарением бензольного раствора и затем закристаллизована из мезоморфного состояния при охлаждении до  $-114^\circ$ . Как было показано ранее, кристаллизация из мезоморфного состояния сопровождается изменением параметров элементарной ячейки, но не приводит к изменению морфологии образца [5]. Поэтому отчетливо наблюдаемая на рис. 3, *и* многослойная структура кристаллических агрегатов должна отражать многослойную структуру мезоморфных ламелярных образований, из которых они возникли. Кроме этого, на микрофотографиях отчетливо видна поперечная полосатость ламелей, обусловленная тем, что макромолекулы в ламелях расположены перпендикулярно их торцевым граням.

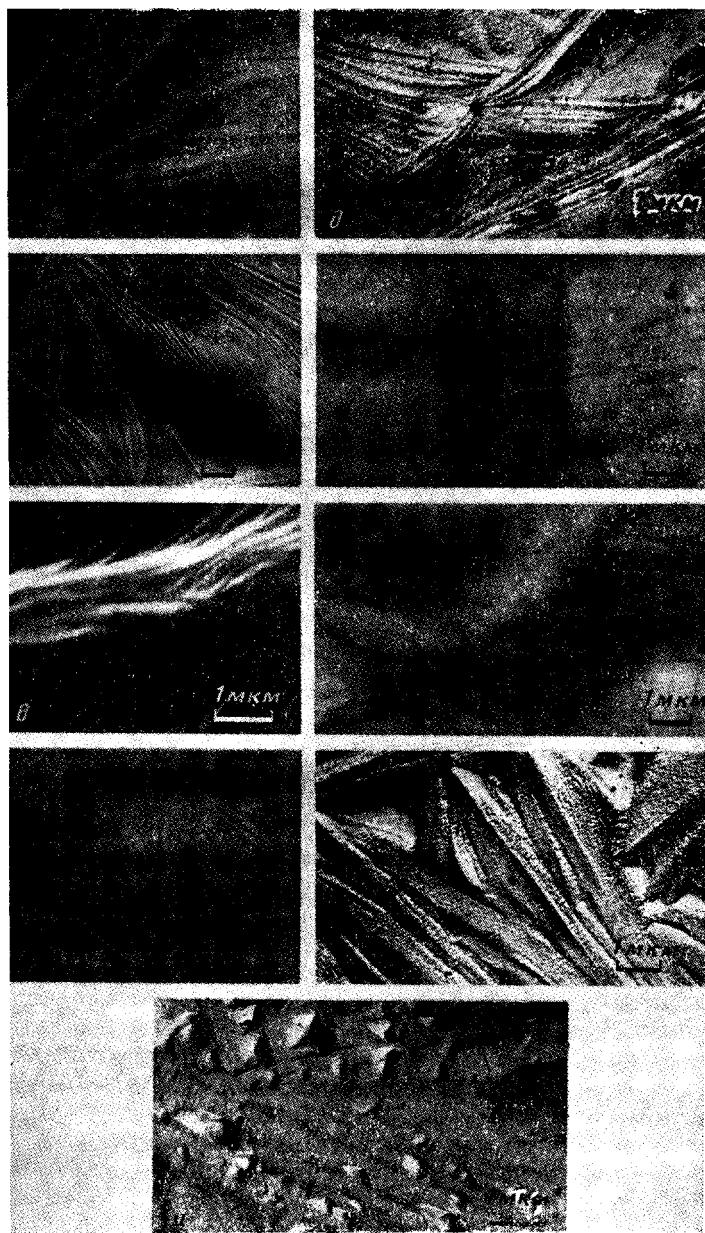


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности образцов ПДЭС с различной термической предысторией: сканирующая микроскопия (*а–г*), реплики на просвет (*д–и*); мезоморфные образцы (*а–з*): блочные (*а–д*), пленки, полученные из растворов в бензоле (*е, ж*) и хлороформе (*з*); кристаллический образец (*и*). Образцы медленно (*а, б, д, е*) и быстро (*в, ж, з*) охлажденные; образец, закаленный в жидком азоте (*г*); образец, закристаллизованный охлаждением до  $-114^{\circ}$  (*и*)

Однозначно ответить на вторую часть вопроса пока невозможно. Толщина индивидуальных кристаллических ламелей на рис. 3, *и* составляет 2000–3000 Å, т. е. от половины до почти полной контурной длины макромолекул исследованного ПДЭС ( $\sim$ 3500 Å). По-видимому, толщина мезоморфных ламелей, образующихся при испарении бензола, близка к указанной. Растворитель может оказывать определенное влияние на морфологию мезоморфных пленок. По крайней мере было обнаружено, что при формировании пленки из раствора ПДЭС в хлороформе ламели, выходящие на поверхность образца, имели более четкую огранку, чем в пленках, полученных из бензольного раствора (рис. 3, *з*).

При анализе толщин мезоморфных ламелей, образующихся при охлаждении изотропного расплава, следует иметь в виду следующие обстоятельства. Как было сказано выше, равновесная глубина превращения в мезоморфное состояние увеличивается с уменьшением температуры, и формирование мезофазы завершается только при температурах ниже 20° [5]. В связи с этим в процессе даже бесконечно медленного охлаждения образца возможно образование ламелей различной толщины, которая должна уменьшаться на завершающих стадиях перехода при более низких температурах вследствие соответствующего изменения размеров вторичных зародышей. При реальных скоростях охлаждения распределение ламелей по толщинам должно определяться как температурной зависимостью скорости роста мезоморфных ламелей, так и скоростью охлаждения.

Ранее было показано [5], что скорость образования мезофазы становится заметной ниже 30°; выше 20° она относительно мала и становится высокой ниже 20° (рис. 1). Поэтому при использованном нами медленном режиме охлаждения от 80° до комнатной температуры следует ожидать образования преимущественно толстых ламелей, так как формирование мезофазы должно происходить главным образом при более высоких температурах. При быстром охлаждении расплава до 10° именно в области от 20 до 10° происходит формирование основной части мезофазы. Толщина индивидуальных ламелей, наблюдаемых на поверхности быстро охлажденных образцов, составляет 500–700 Å. Интересно, что эта величина близка к критической длине вторичного зародыша, рассчитанной на основании данных кинетических исследований в области 10–20° [5]. Однако ламели подобной толщины встречаются также на поверхности медленно охлажденных образцов. Они особенно отчетливы на фотографиях, полученных при помощи сканирующего микроскопа (рис. 3, *б*). В этом случае можно наблюдать также ламели большей толщины от 1500 до 3000 Å, т. е. близкой к контурной длине макромолекул (рис. 3, *е*).

Можно полагать, что ламели толщиной  $\sim$ 500–700 Å являются основным морфологическим элементом быстро охлажденных образцов и ламеллярные агрегаты в них построены из подобных ламелей. Присутствие же таких структурных элементов в медленно охлажденных образцах обусловлено скорее всего их эпитаксиальным наслаживанием на боковые грани более толстых ламелей на завершающих стадиях формирования мезоморфных доменов при температурах, близких к комнатной. В этом отношении характерна микрофотография 3, *б*, где отчетливо видно, что тонкие ламели являются поверхностными наростами на крупных агрегатах, которые подошли к поверхности образца. Каждому из таких агрегатов соответствует набор разреженно расположенных параллельных или слабо расходящихся узких отдельных ламелей. Начала ламелей каждого такого набора находятся на прямых линиях, которые, по-видимому, являются вышедшими на поверхность кромками столкнувшихся ламеллярных агрегатов. Ламели имеют ветвления под небольшими углами, позволяющими определить направление роста. Такой характер ветвления часто наблюдается при росте сферолитов в кристаллических полимерах.

На поверхности образцов, закаленных в жидким азоте и затем на-

гретых до компатной температуры, также встречаются ламели толщиной  $\sim 500$  Å (рис. 3, г). Однако они малочисленны и расположены беспорядочно. При закалке изотропного образца ПДЭС его удается перевести в аморфное стеклообразное состояние. В результате «холодной» кристаллизации при нагревании выше температуры стеклования такой образец частично кристаллизуется (степень кристалличности  $\sim 0,4$ ). При дальнейшем повышении температуры кристаллическая фаза плавится около  $0^\circ$ , переходя в мезофазу, а затем происходит дополнительное формирование мезофазы и ее реорганизация, которые завершаются при комнатной температуре [2]. Можно полагать, что наблюдаемые ламели относятся к популяции, возникшей вблизи комнатной температуры. В основном же образец является «бесструктурным», что отражает образование очень мелких мезоморфных надмолекулярных доменов (рис. 2, в).

Таким образом, электронно-микроскопическое исследование морфологии мезоморфного ПДЭС показало, что мезофаза имеет ламелярную структуру, во многом похожую на ламелярную структуру кристаллических полимерных фаз. Характерной морфологической единицей являются ламели, объединенные в большинстве случаев в многослойные агрегаты толщиной до 3,5 мкм. Толщина индивидуальных мезоморфных ламелей зависит от температур формирования мезофазы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beatty C. L., Pochan J. M., Froix M. F., Hinman D. F. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 4. P. 547.
2. Papkov V. S., Godovsky Ju. K., Svistunov V. S., Litvinov V. M., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.
3. Godovsky Ju. K., Papkov V. S. // Advances Polymer Sci. 1989. V. 88. P. 129.
4. Wunderlich B., Grebowicz J. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 60/61. P. 1.
5. Papkov V. S., Svistunov V. S., Godovsky Ju. K., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 9. P. 1859.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Институт синтетических полимерных  
материалов АН СССР

Поступила в редакцию  
01.01.90

УДК 541.64:539.199:543.422.4

© 1990 г. С. Н. Абдуллин, В. Л. Фурер, А. Ю. Билибин

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА МЕТИЛЕНОВЫХ РАЗВЯЗОК В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Исследованы ИК-спектры модельного ароматического эфира декаметиленгликольдибензоата. Проведен расчет кривых поглощения в ИК-спектре возможных конформеров метиленового фрагмента. В кристаллическом состоянии связи С–С гибкого фрагмента находятся в *транс*-конформации и лежат в плоскости, составляющей угол  $120^\circ$  с плоскостью сложноэфирных групп. Переход вещества в ЖК-состояние сопровождается появлением дополнительной конформации, в которой все нечетные связи С–С находятся в *гωн*-положении, а все четные связи С–С принимают взаимную *транс*-ориентацию.

Свойства термотропных ЖК-полиэфиров с мезогенными группами в основной цепи в значительной мере определяются строением гибкой связки [1, 2]. Конформация метиленовых связок в полимерах на ос-