

© 1991 г. Г. Н. Матвеева, А. И. Григорьев, С. В. Лукасов,
А. Р. Степанова, А. В. Сидорович, А. Ю. Билибин

О МЕЗОМОРФНОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРОВ С УДЛИНЕННЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Изучены мезоморфные свойства термотропных целиксафиров с мезогенными звеньями, содержащими два и четыре бифенильных звена и фениленовые циклы, разделенные сложноэфирными группами и гибкими оксиэтиленовыми связями. При длине мезогенного звена 40 Å полимер образует как смектическую, так и нематическую мезофазы, а изменение химической структуры и удлинение мезогенной группы до 49 Å приводят к более сильному межмолекулярному взаимодействию, которое препятствует образованию ЖК-фазы вплоть до размеров гибких связей, соответствующих 31–33 этиленгликоловым звеньям.

В работе [1] были изучены мезоморфные свойства термотропных полимеров с мезогенными звенями, состоящими из пяти фениленовых циклов, разделенных сложноэфирными группами и гибкими оксиэтиленовыми связями разной длины. Было установлено, что тип ЖК-состояния зависит от температуры расплава и размеров гибких оксиэтиленовых связей. Показано, что при длинах гибких связей, соответствующих 12–14 оксиэтиленовым звеньям, полимер теряет способность к образованию смектической ЖК-мезофазы. Представляет интерес выяснить, как влияет на мезоморфные свойства изменение химической структуры и длины мезогенных групп.

В данной работе представлены результаты исследования полимеров, у которых в мезогенных группах крайние и средние фениленовые циклы заменены на бифенильные группы, т. е. полимеры вида

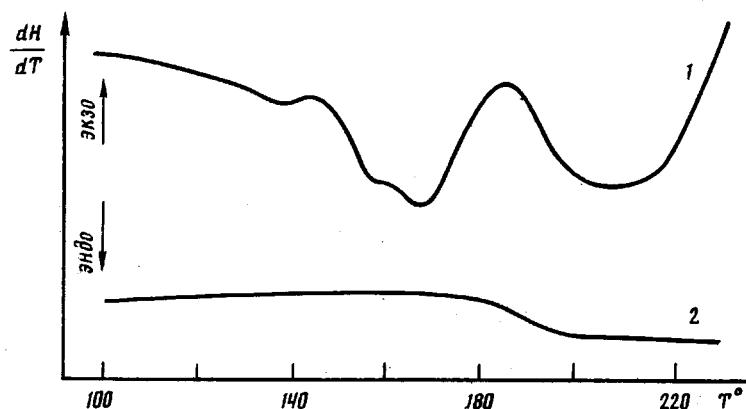
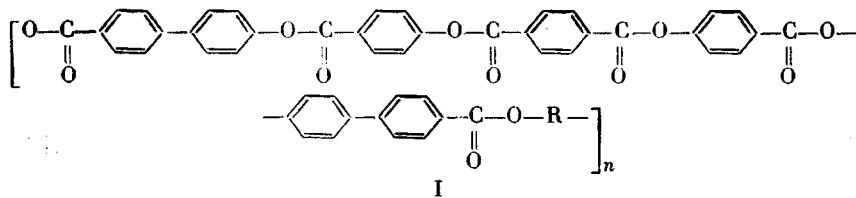


Рис. 1. Термограммы полимеров I (1) и III (2)

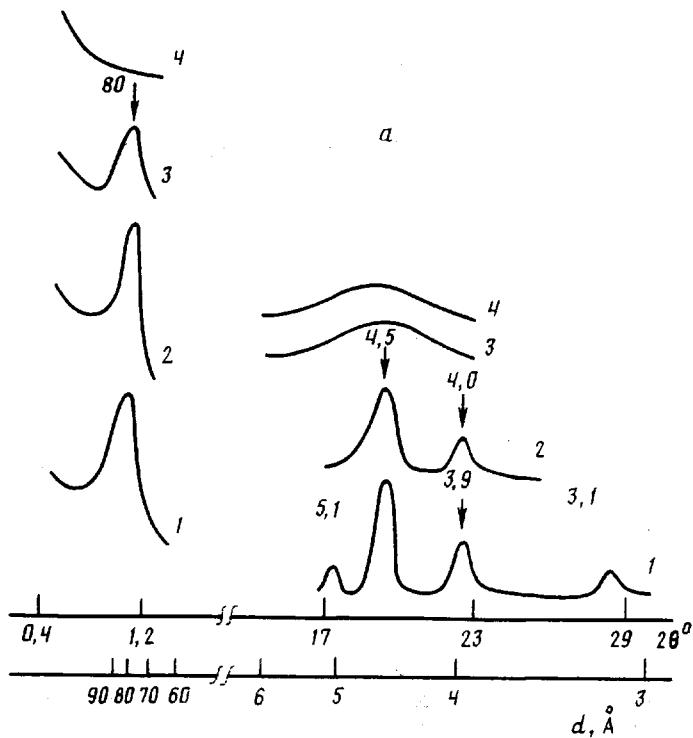
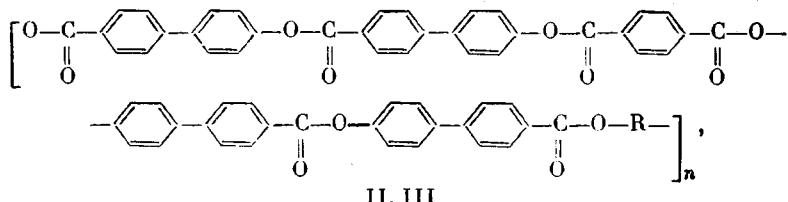


Рис. 2а

где $R=CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{20-22}$, $[\eta]=0,57$ дл/г в хлороформе;



где $R=CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{20-22}$, $[\eta]=0,71$ дл/г в смеси 60% ТФУК+40% хлороформ (для полимера (II)) и $R=CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{31-33}$, $[\eta]=0,71$ дл/г в смеси 60% ТФУК+40% хлороформ (для полимера III).

Полимеры были получены высокотемпературной безакцепторной поликонденсацией бис-(4-гидроксибифенил-4'-карбонильных) производных полиэтиленгликолей с терефталоил-бис-4-оксибензоилхлоридом или терефталоил-бис-4-оксибифенил-4'-карбонилхлоридом. Суть подхода, использованного при синтезе полимеров, изложена в работе [2].

Исследование проводили методами рентгенографии и калориметрии. Методика рентгеновских исследований описана в работе [3]. Использовали излучение CuK_α ($\lambda=1,54$ Å). Точность определения межплоскостных расстояний составляет $\pm 0,1$ Å для рефлексов под большими углами и ± 1 Å для рефлексов под малыми углами. Термограммы получали на микрокалориметре ДСМ-2М, скорость сканирования 8 К/мин. Наличие анизотропного состояния тестировалось с помощью поляризационного микроскопа с нагревательным столиком типа «Боэтиус».

На рис. 1 представлены термограммы, на рис. 2 – дифрактограммы при различных температурах под малыми и большими углами от полимеров, предварительно прогретых до 230° и охлажденных до 20°, а в таблице – межплоскостные расстояния d , полученные при различных температурах.

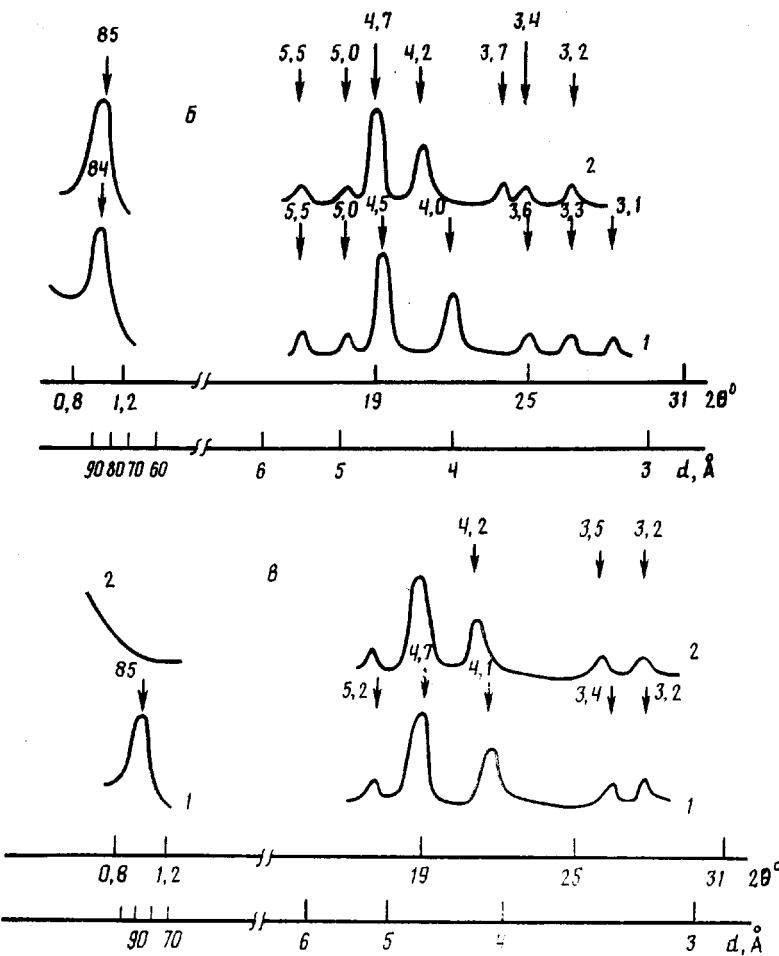


Рис. 2. Дифрактограммы полимеров I (а), II (б), III (в) при различных температурах. а: 20 (1), 180 (2), 205 (3), 230 К (4); б: 20 (1), 220 К (2); в: 20 (1), 160 К (2)

При комнатной температуре все полимеры находятся в частично кристаллическом состоянии. На дифрактограммах наблюдаются малоугловые рефлексы, связанные с длиной повторяющихся участков цепей, и рефлексы под большими углами, характеризующие боковую упаковку молекул. При нагревании полимера I до 180° на термограмме наблюдается несколько перекрывающихся эндотермических пиков (рис. 1, кривая 1). На дифрактограммах полимера I при 180° сохраняется малоугловой рефлекс с межплоскостным расстоянием $d=80$ Å и два рефлекса под большими углами с $d=4,5$ и $4,0$ Å (таблица и рис. 2, а). Как уже было высказано ранее [1, 3], эндотермические пики на кривых ДСК и изменения на дифрактограммах, вероятно, обусловлены изменениями в слоях, состоящих из гибких оксиэтиленовых развязок.

В области 195–210° на термограмме (рис. 1, кривая 1) наблюдается широкий эндотермический пик, а дифрактограмма при 205° характеризуется наличием гало с $d=4,6 \pm 0,3$ Å и кольца с $d=80$ Å. При 230° на дифрактограмме наблюдается только гало с $d=4,6 \pm 0,3$ Å. Это означает, что при 200° происходит переход полимера в смектическое ЖК-состояние, а при 230° – в нематическое, которое сохраняется вплоть до температуры термодеструкции полимера. Если сопоставить эти результаты с данными работы [1], то видно, что изменение химической структуры мезогенных групп и их удлинение (до 40 Å вместо 32 Å) приводит к тому, что смек-

Межплоскостные расстояния d при различных температурах и рассчитанные длины мезогенных звеньев R

Полимер	T°	$d, \text{ \AA}$	$R, \text{ \AA}$
I	20	80:5,4:4,5:3,9:3,1	40
	180	80:4,5:4,0	
	205	80:4,6 (гало)	
	230	4,6 (гало)	
II	20	84:5,5:5,0:4,5:4,0:3,6:3,3:3,1	49
	180	84:5,5:5,0:4,5:4,0:3,7:3,3:3,1	
	220	85:5,5:5,0:4,7:4,2:3,7:3,4:3,2	
	250	5,5:5,0:4,7:4,2:3,7:3,4:3,2	
III	20	85:5,2:4,7:4,1:3,4:3,2	49
	160	5,2:4,7:4,2:3,5:3,2	
	250	5,4:4,9:4,3	

тическое ЖК-состояние наблюдается при длинах гибких развязок, соответствующих 20–22 этиленгликоловым звеньям.

На рис. 1 (кривая 2) представлена термограмма полимера III, а на рис. 2, б, в – дифрактограммы полимеров II и III при различных температурах. Ступенька на термограмме полимера III в области 180–200° отражает переход аморфной части полимера из стеклообразного в высокоЭластическое состояние. (На термограмме полимера II не наблюдается эндотермических переходов.)

На дифрактограммах полимера II рефлекс с $d=85 \text{ \AA}$ сохраняется вплоть до 220°. При более высоких температурах происходит быстрая термодеструкция полимера, препятствующая получению экспериментальных данных под малыми углами. Для полимера III малоугловой рефлекс исчезает при 160°. Рефлексы, характеризующие боковую упаковку молекул, сохраняются во всем исследованном материале температур для полимера II, а для полимера III при 250° остаются рефлексы с $d=5,4: 4,9: 4,3 \text{ \AA}$. Такой вид рентгеновской дифракционной картины означает, что полимер II сохраняет частично кристаллическую структуру во всем исследованном интервале температур, а у полимера III наблюдается при 160° нарушение слоевого порядка вдоль оси молекул с сохранением упорядоченности между молекулами в боковом направлении.

Таким образом, изменение химической структуры и удлинение мезогенной группы до 49 Å приводит к более сильному межмолекулярному взаимодействию, которое препятствует образованию ЖК-фазы вплоть до размеров гибких развязок, соответствующих 31–33 этиленгликоловым звеньям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Пиранер О. Н., Лукасов С. В., Билибин А. Ю., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 700.
- Билибин А. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 163.
- Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Лукасов С. В., Пиранер О. Н., Билибин А. Ю., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 5. С. 397.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29.10.90