

УДК 541.64: 539.2

## МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ЖК-СОПОЛИЭФИРОВ С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ

© 1993 г. Г. Н. Матвеева, А. И. Григорьев, С. В. Лукасов, А. Д. Савенков,  
А. Р. Степанова, А. В. Сидорович

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

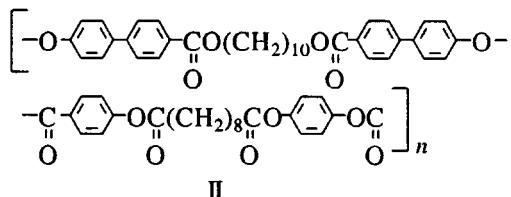
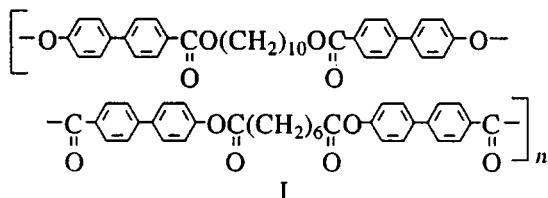
Поступила в редакцию 14.05.92 г.

Проведено изучение мезоморфных свойств полимеров с несимметричными мезогенными группами и гибкими метиленовыми связями разной длины. Установлено, что нарушение симметрии в расположении сложноэфирных групп в мезогенных фрагментах и встраивание мезогенных фрагментов в макромолекулу по типу "голова–голова" способствует образованию в расплаве нематического ЖК-состояния.

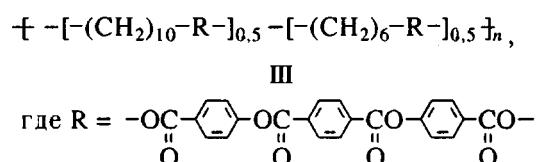
Влияние химического строения мезогенных групп и неоднородности гибких связей в макромолекулах по размерам на мезоморфные свойства термотропных полиефиров и типы образуемых ими ЖК-структур остается в поле зрения исследователей.

В предыдущих работах мы исследовали полимеры, у которых мезогенные группы состояли из фениленовых циклов, разделенных сложноэфирными группами и обладали центром симметрии, а гибкие связи имели одинаковые размеры [1]. Представляет интерес изучить мезоморфные свойства полимеров, у которых мезогенные группы не обладают симметрией и встроены в полимерную цепь через гибкие связи по типу "голова–голова".

Исследование проводили на полимерах



Для установления влияния неоднородности по размерам гибких связей на ЖК-структуру изучали сополимер со статистическим распределением гибких связей по размерам



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры I и II получали высокотемпературной безакцепторной поликонденсацией соответствующего субериол-бис-(4-оксибифенил-4'-карбонилхлорида) и себацил-бис-4-оксибензоилхлорида с бис-(4-оксибифенил-4'-карбонил)-1,10-деканом, синтезированным методом [3]. Полимер III получали в соответствии с методом [4].

Исследование проводили методами рентгенографии и калориметрии. Термограммы получали на микрокалориметре DCM-2M, рентгенограммы – используя  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное никелевым фильтром. Все исследования проводили на образцах, предварительно прогретых до 290°C и охлажденных до 20°C.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены термограммы полимеров I – III, на рис. 2 – их рентгенограммы, а в табл. 1 – межплоскостные расстояния при различных температурах.

При комнатной температуре все полимеры находятся в частично кристаллическом состоянии. На рентгенограммах полимеров I и II наблюдаются рефлексы под большими углами, а на рентгенограмме полимера III – как под большими, так под малыми углами (рис. 2а).

При нагревании полимера III на термограмме проявляется эндотермический переход в области

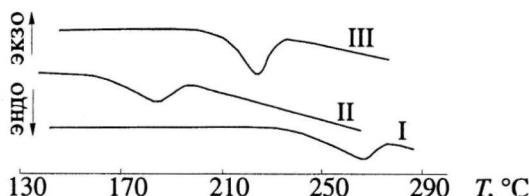


Рис. 1. Термограммы полимеров I - III.

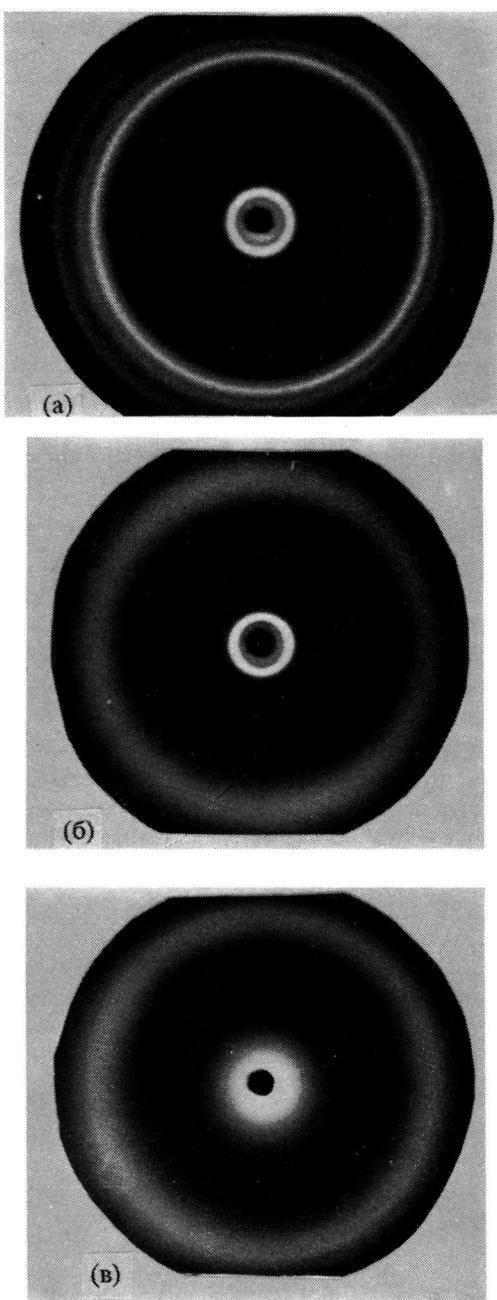


Рис. 2. Рентгенограммы полимера III при 20 (а) и 240°C (б), а также полимера II при 185°C (в).

200 - 235°C с теплотой перехода 10 кДж/кг, а рентгенограмма при 240°C характеризуется малоугловым рефлексом с  $d = 27.1 \text{ \AA}$  и гало с  $d = 4.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$ , которые сохраняются до термоде-

струкции (310° - 320°C) (рис. 2б). Такие изменения на кривой ДСК и рентгенограммах означают переход полимера III из частично кристаллического состояния в смектическую ЖК-фазу.

Аналогичные результаты получены при исследовании политерафталоил-бис-4-оксибензоатов с гекса- или декаметиленовыми развязками [1, 2]. Следовательно, введение в полимерную цепь гибких метиленовых развязок разного размера не влияет на тип образуемой ЖК-структурь.

На термограммах полимеров I и II имеются эндоцермические переходы в области температур 243- 275°C и в области 155 - 196°C соответственно с теплотами перехода 6 кДж/кг.

На рентгенограммах этих полимеров при плавлении наблюдается гало с  $d = 4.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$  (рис. 2в). В то же время в поляризационном микроскопе видна анизотропная картина, которая сохраняется вплоть до термодеструкции полимеров (310 - 320°C). Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что при плавлении этих полимеров происходит образование ЖК-структурь нематического типа.

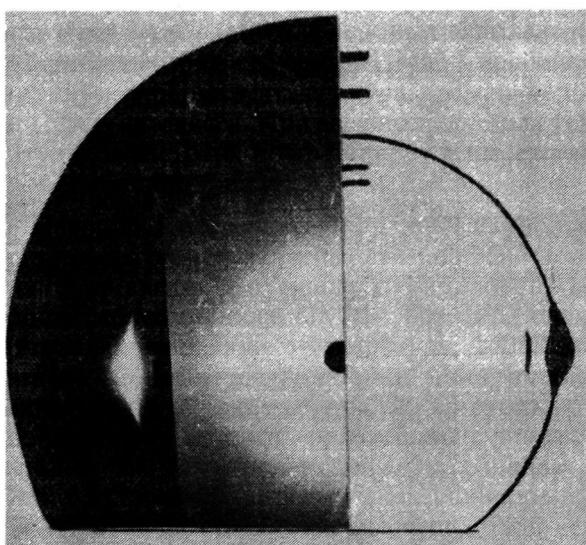
Для определения конформаций макромолекул полимера I были рассмотрены рентгенограммы волокон, полученных вытяжкой из ЖК-расплава, и проведены расчеты квадрата фурье-трансформант  $F^2(Z)$  для точечных моделей цепей, в которых в качестве расстояний между рассеивающими центрами брали расстояния между проекциями эфирных атомов кислорода на ось макромолекулы

$$F^2(Z) = \left( \sum_{j=1}^n \exp(2\pi i Z z_j) \right)^2.$$

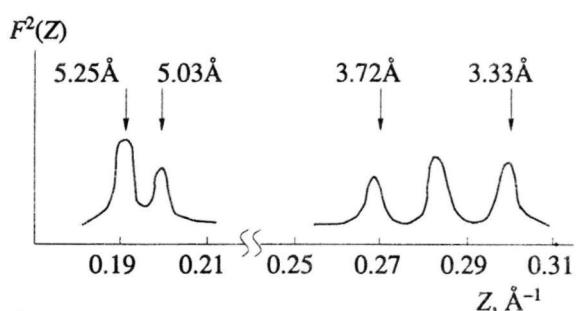
Здесь  $Z$  – координата обратного пространства,  $z_j$  – координата  $j$ -го из  $n$  центров ( $n = 14$ ). Максимумы квадрата фурье-трансформанты такой модели могут быть сравнимы по положению с мери-

Таблица 1. Межплоскостные расстояния полимеров I - III при различных температурах

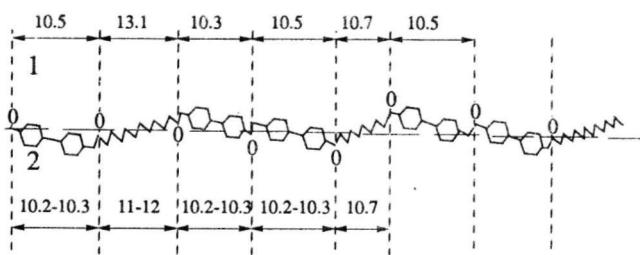
$T, ^\circ\text{C}$	Межплоскостные расстояния $d, \text{\AA}$		
	I	II	III
20	7.7; 4.8; 4.4	4.7; 4.2	25.2; 4.6; 4.3; 3.8; 3.5; 3.2; 3.1
185	7.7; 5.0; 4.5	Гало $4.7 \pm 0.3$	25.6; 4.7; 4.4; 4.0
290	Гало $4.7 \pm 0.3$	Гало $4.7 \pm 0.3$	27.0 Гало $4.7 \pm 0.3$



**Рис. 3.** Рентгенограмма волокна полимера I. Слева – меридиональные рефлексы ослаблены. Схема рентгенограммы – справа.



**Рис. 4.** Квадрат фурье-трансформанты  $F^2(Z)$  модели полимера I, дающей наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных. Стрелками указано положение экспериментальных рефлексов.



**Рис. 5.** Проекции расстояний между рассеивающими центрами на ось молекулы в полимере I в транс-конформации (1) и в модели, дающей наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных данных (2).

диональными рефлексами рентгенограммы волокна [5].

На рентгенограмме волокна полимера I (рис. 3) наблюдаются четыре апериодических меридиональных рефлекса с  $d = 5.3; 5.0; 3.7; 3.3 \text{ \AA}$ , рефлексы с  $d = 16.0$  и  $4.8 \text{ \AA}$  на экваторе, а также кольцо с  $d = 4.4 \text{ \AA}$  со сгущением интенсивности на экваторе. Наилучшее совпадение экспериментальных данных с расчетным  $F^2(Z)$  (рис. 4) получено для модели, в которой все гексаметиленовые гибкие развязки находятся в транс-положении, а декаметиленовые – на 1 - 2 Å короче, чем в полностью вытянутой транс-конформации (рис. 5). Сложноэфирные группы внутри мезогенного фрагмента отклоняются от плоскости так, что проекция мезогенного фрагмента на ось молекулы оказывается на 0.4 - 0.6 Å короче по сравнению с планарной конформацией. Отсутствие меридионального рефлекса при  $Z = 0.284 \text{ \AA}^{-1}$  на рентгенограмме обусловлено, вероятно, его слабой интенсивностью, поскольку точечная модель не позволяет получить правильное распределение интенсивности в спектре, для этого необходимо использовать атомную модель [6].

В работе [7] проведено исследование полимеров с более короткими мезогенными группами, состоящими из бифенильных звеньев и симметрично расположенных относительно них сложноэфирных групп, разделенных декаметиленовыми гибкими развязками, и показано, что эти полимеры образуют в ЖК-расплаве смектическиеmezофазы. Таким образом, нарушение симметрии в расположении сложноэфирных групп в мезогенном фрагменте и встраивание мезогенных фрагментов в цепи по принципу “голова–голова” приводит к образованию такими полимерами нематического ЖК-состояния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Григорьев А.И., Матвеева Г.Н., Андреева Н.А., Билибин А.Ю., Скороходов С.С., Эскин В.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 143.
- Григорьев А.И., Андреева Н.А., Билибин А.Ю., Скороходов С.С., Эскин В.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 591.
- Bilibin A. Ju., Piraner O.N. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. N. 1. S. 201.
- Билибин А.Ю., Теньковцев А.В., Пиранер О.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
- Blackwell J., Guttierres G. // Polimer. 1982. V. 23. N. 5. P. 671.
- Blackwell J., Cheng H.-M., Biswas A. // Macromolecules. 1988. V. 23. P. 39.
- Masato Suzuki, Jong-Chan Lim and Takeo Saegusa // Macromolecules. 1990. V. 23. N. 6. P. 1574.

# Mesomorphic Properties of Liquid-Crystalline Copolyesters with Asymmetric Mesogenic Groups

G. N. Matveeva, A. I. Grigor'ev, S. V. Lukasov, A. D. Savenkov,  
A. R. Stepanov, and A. V. Sidorovich

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract** – Mesomorphic properties of polymers with asymmetric mesogenic groups and flexible methylene spacers of various lengths are studied. It was found that the asymmetrical arrangement of ester groups in mesogenic fragments and “head-to-head” linking of mesogenic fragments in the macromolecule favor the formation of a nematic liquid-crystalline state in the melt.