

УДК 541.64:539.2

## **ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОСТИ МЕЗОГЕННЫХ ГРУПП НА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ**

© 1993 г. А. И. Григорьев, А. Я. Волков, Н. А. Андреева, С. В. Лукасов, А. Д. Савенков,  
В. В. Зуев, Г. С. Смирнова, С. С. Скороходов, А. В. Сидорович

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

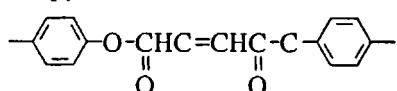
199004 Санкт-Петербург. Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.06.92 г.

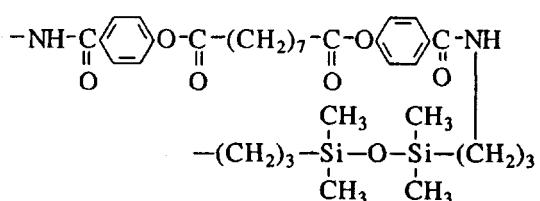
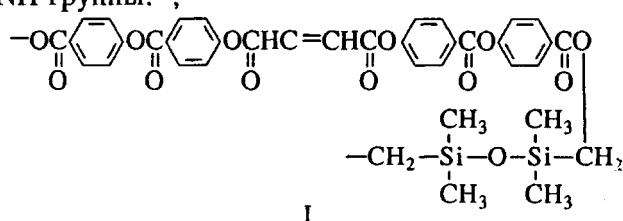
Методами рентгенографии и калориметрии проведено исследование влияния изменений химического строения мезогенных фрагментов на мезоморфные свойства полимеров с гибкими силоксано-метиленовыми развязками. Показано, что введение гибких метиленовых фрагментов в мезогенные звенья, приводящее к их разделению на короткие жесткие несимметричные фрагменты, встроенные в макромолекулярные цепи по типу “голова–голова”, приводит к ослаблению проявления ЖК-свойств полимеров.

В работе [1] проведено исследование мезоморфных свойств полимеров на основе терефталоил-бис-4'-оксибензоил-бис-4'-оксибензоатов с гибкими силоксано-метиленовыми связями. Было установлено, что эти полимеры образуют в расплавах упорядоченные смектические фазы, которые сохраняются вплоть до перехода в изотропное состояние.

В настоящей работе продолжено рассмотрение влияния изменений химического строения мезогенных групп полимеров на структурные переходы. Мезогенные группы изменены таким образом, что их центральная часть, состоящая из трех фениленовых циклов, разделенных сложно-эфирными группами, заменена на группу



либо на гибкую развязку ( $\text{CH}_2$ )<sub>7</sub>, а атомы кислорода на концах сложноэфирных групп – на  $\text{NH}$ -группы: .



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер I получали из фумароил-бис-4-оксибензоилхлорида и 1,3-бис-(гидроксибензометил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана [1] в условиях, аналогичных описанным ранее [2]. Синтез полимера II описан в работе [3]. Характеристические вязкости  $[\eta]$  полимеров I и II, измеренные в хлороформе и ДМФА, равны 0.25 и 0.20 дL/g соответственно. Исследования проводили методом рентгенографии и калориметрии. Использовали высоковольтный источник питания ВИП-2-50-60, рентгеновскую приставку ПРФ-1 и рентгеновскую камеру URK-3 с электронагревателем для плавления образцов. Применили  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное Ni-фильтром ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Термограммы получали на микрокалориметре ДСМ-2М; скорость нагревания 8 град/мин. Температуры переходов в изотропное состояние определяли с помощью нагревательного столика типа "Боэтиус".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены термограммы, на рис. 2 – рентгенограммы полимеров I и II при различных температурах, а в табл. 1 – межплоскост-

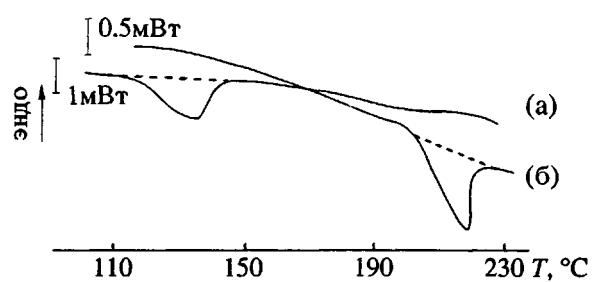
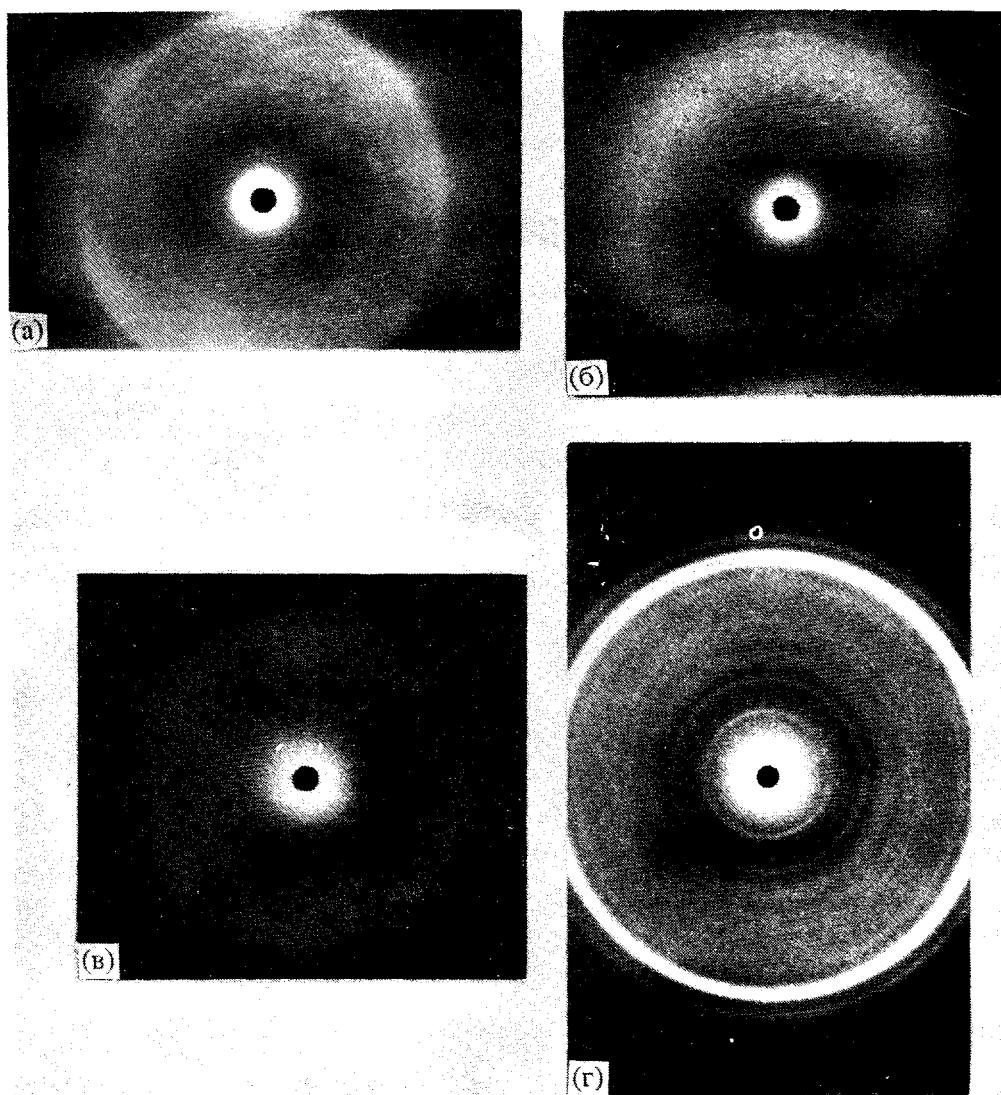


Рис. 1. Кривые ДСК полимеров I (а) и II (б).



**Рис. 2. Рентгенограммы полимера I при 20 (а), 165 (б), 230 (в) и полимера II при 165°C (г).**

тные расстояния  $d$  (Å). При комнатной температуре полимеры частично кристаллические (рис. 2а). При нагревании полимера I на кривой ДСК наблюдаются эндотермический пик в области температур 110 - 150°C (теплота перехода 7 кДж/кг) и слабовыраженный эндотермический переход в области 200 - 230°C (теплота перехода порядка 1 кДж/кг). На рентгенограмме при 165°C отсутствуют рефлексы с  $d = 3.5; 3.3$  и  $2.9$  Å (рис. 2б). При 230°C рентгенограмма характеризуется гало с  $d = 5.1$  Å (рис. 2в), а в поляризационном микроскопе наблюдается анизотропная картина, которая исчезает при 330°C.

Совокупность приведенных данных свидетельствует о том, что полимер I при 135°C переходит в упорядоченную смектическую фазу, ко-

торая превращается в нематическую при 220°C, а при 330°C – в изотропную фазу. Если сопоставить эти результаты с данными, полученными при исследовании мезоморфных свойств полимеров на основе терефталоил-бис-4'-оксибензоил-бис-4'-оксибензоатов с аналогичными по химическому строению и размерам гибкими связями, то видно, что при замене центрального фениленового цикла на группу  $-CH=CH-$  в расплаве возникает дополнительный структурный переход из смектического состояния в нематическое. Подобные структурные переходы были установлены на полимерах на основе терефталоил-бис-4'-оксибензоил-бис-4'-оксибензоатов с линейными ди- и триоксиэтиленовыми гибкими связями [1]. На рис. 1 представлена термограмма от полимера II. Заметных изменений на ней вплоть

Таблица 1. Величины межплоскостных расстояний полимеров I и II

Температура, °C	Значения $d$ , Å	
	Полимер I	
20	30.4; 7.5; 6.5; 4.3; 3.5; 3.3; 2.9	
165	30.6;	4.4; 4.2
230		Гало 5.1
	Полимер II	
20	18.5; 13.3; 8.9; 7.1; 6.2; 5.7; 4.6; 4.1; 3.8; 3.8; 3.1	
165	13.1; 9.0; 7.1; 6.3; 5.6; 4.6; 4.2; 3.8; 3.8; 3.1	

до 200°C не наблюдается, а в области 200 - 225°C появляется эндотермический пик с теплотой перехода  $\Delta H = -25 \text{ кДж/кг}$ . При исследовании образца на нагревательном столике типа "Боэтиус" при температуре выше 160°C образец размягчается. Во всей области температур вплоть до 220°C наблюдается анизотропная картина с типичной нематической шлирен-текстурой, которая пропадает при дальнейшем повышении температуры, что свидетельствует о переходе образца в изотропное состояние. На рентгенограммах во всей области температур, начиная от комнатной и вплоть до 170°C, сохраняются кристаллические рефлексы с межплоскостными расстояниями, представленными в табл. 1 (рис. 2г). Выше 170°C полимер становится термически нестабильным и при длительном выдерживании при высоких температурах деструктирует.

Полимер II отличается от полимера I тем, что в мезогенных фрагментах жесткая центральная часть заменена гибкими метиленовыми группами  $(\text{CH}_2)_7$ , атомы кислорода на концах мезогенных фрагментов в сложноэфирных группах заменены на NH-группы, а гибкая силоксано-метиленовая связь – более протяженная. Известно, что удлинение гибких связей за счет введения дополнительных групп  $\text{CH}_2$  при достаточно протяженных мезогенных фрагментах не препятствует образованию ЖК-состояния. Более того, увеличение гибких связей до определенных размеров способствует образованию смектического состояния [2]. В то же время введение протяженных гибких участков в мезогенные группы фактически разбивает их на короткие жесткие фрагменты, которые оказываются несимметричными, встроенными в макромолекулярные цепи по типу "голова-голова" и разделенными метиленовыми и объемными метилено-силоксановыми гибкими связями, что значительно ослабляет способность полимеров к проявлению ЖК-свойств [4, 5]. Замещение атомов кислорода в сложноэфирных фрагментах на NH-группы может приводить к возникновению пространственной сетки межцепных водородных связей и, как показано в работе [4], к образованию в полимерах с метиленовыми гибкими связями нематического ЖК-состояния. Однако приключение объемных заместителей в достаточно протяженных гибких связях, видимо, препятствует образованию четко выраженного ЖК-состояния. Вопрос о природе анизотропного состояния полимера II требует дальнейшего исследования.

нительных  $\text{CH}_2$ -групп при достаточно протяженных мезогенных фрагментах не препятствует образованию ЖК-состояния. Более того, увеличение гибких связей до определенных размеров способствует образованию смектического состояния [2]. В то же время введение протяженных гибких участков в мезогенные группы фактически разбивает их на короткие жесткие фрагменты, которые оказываются несимметричными, встроеннымми в макромолекулярные цепи по типу "голова-голова" и разделенными метиленовыми и объемными метилено-силоксановыми гибкими связями, что значительно ослабляет способность полимеров к проявлению ЖК-свойств [4, 5]. Замещение атомов кислорода в сложноэфирных фрагментах на NH-группы может приводить к возникновению пространственной сетки межцепных водородных связей и, как показано в работе [4], к образованию в полимерах с метиленовыми гибкими связями нематического ЖК-состояния. Однако приключение объемных заместителей в достаточно протяженных гибких связях, видимо, препятствует образованию четко выраженного ЖК-состояния. Вопрос о природе анизотропного состояния полимера II требует дальнейшего исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Григорьев А.И., Андреева Н.А., Волков А.Я., Лукасов С.В., Савенков А.Д., Сидорович А.В., Смирнова Г.С., Скорогодов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 71.
- Григорьев А.И., Андреева Н.А., Волков А.Я., Смирнова Г.С., Скорогодов С.С., Эскин В.Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1158.
- Зуев В.В., Скорогодов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 5. С. 384.
- Aharoni S.M. // Macromolecules. 1988. V. 21. N. 7. P. 1941.
- Laus M., Caretti D., Angeloni A.S., Galli G., Chiellini E. // Macromolecules. 1991. V. 24. N. 7. P. 1459.

## The Influence of the Rigidity of Mesogenic Groups on Liquid-Crystalline Properties of Polymers

A. I. Grigor'ev, A. Ya. Volkov, N. A. Andreeva, S. V. Lukasov, A. D. Savenkov, V. V. Zuev,  
G. S. Smirnova, S. S. Skorokhodov, and A. V. Sidorovich

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

**Abstract** – The influence of changes in the chemical structure of mesogenic fragments on mesomorphic properties of polymers with flexible siloxane-methylene spacers was studied by X-ray and calorimetric methods. It was shown that the liquid-crystalline properties of polymers become less distinct after the insertion of flexible methylene fragments into the mesogenic units, which separates the latter into short rigid asymmetrical fragments, arranged in macromolecular chains in a "head-to-head" fashion.