

УДК 541.64:532.78

НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ МЕЗОФАЗ И КИНЕТИКА ЧАСТИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

© 1997 г. М. В. Козловский*, Т. Weyrauch**, W. Haase**

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
117333 Москва, Ленинский пр., 59**Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 20
64287 Darmstadt, GermanyПоступила в редакцию 13.08.96 г.
Принята в печать 04.02.97 г.

Синтезирован ряд гребнеобразных силоксановых гомо- и сополимеров с бифенильными мезогенными группами, не имеющими заместителя в *n*'-положении. Все полимеры проявляют ЖК-свойства. Разные фазовые переходы в полимерах происходят с различной скоростью, и фазовое состояние образца существенно зависит от его предыстории. Так, для одного из полимеров при нагревании наблюдается неравновесная последовательность фаз $S_B \rightarrow S_E \rightarrow S_A \rightarrow I$. Исследована также зависимость температуры плавления полимеров от температуры кристаллизации.

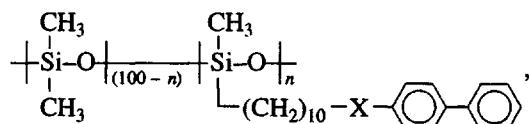
ВВЕДЕНИЕ

Гребнеобразные ЖК-полимеры состоят обычно из основной цепи 1 и мезогенных боковых групп, включающих в свою очередь гибкую развязку 2, жесткое ароматическое ядро 3 и гибкий концевой фрагмент 4 [1, 2] (рис. 1а). Однако благодаря смектогенному эффекту основной цепи полимеры могут проявлять ЖК-свойства и несмотря на отсутствие одного из структурных элементов (2–4).

Описаны ЖК-полимеры, не имеющие гибких развязок 2 [3, 4] или жестких мезогенных ядер 3 [1, 5]. Менее известны “бесхвостые” гребнеобразные ЖК-полимеры, у которых отсутствуют концевые гибкие фрагменты 4 (рис. 1б). Поли- ω -4-бифенилоксиалкилакрилаты и поли- ω -4-бифенилосиалкилметакрилаты с короткими спейсерами (2–6 метиленовых групп) [6] не проявляют ЖК-свойств, равно как и политираны с аналогичными боковыми группами [7]. С другой стороны, “бесхвостые” гребнеобразные полимеры с жесткими мезогенными фрагментами большей длины (бензилиденанилины [6], бифенилилбензоаты [6, 8] и азобензолы [9]) образуют смектические мезофазы.

В настоящей статье описываются ЖК-свойства и особенности фазового поведения новых “бесхвостых” гребнеобразных полимеров, не имеющих гибких концевых групп в составе мезогенных боковых ответвлений – гомо- и полисилоксанов с бифенильными ароматическими ядрами в каждом (гомополимеры) или каждом втором (сополимеры)

мономерном звене и спейсерами длиной в 11 углеродных атомов.



где X = $-\text{CH}_2-\text{O}-$ (серия D_n) или $-\text{COO}-$ (серия E_n), а n = 50 или 100%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров

Для получения мономеров использовали стандартные preparative методы синтеза простых эфиров (реакция Мицунобу) и сложных эфиров (взаимодействие хлорангидридов кислот с фенолами в присутствии триэтиламина). Химическую

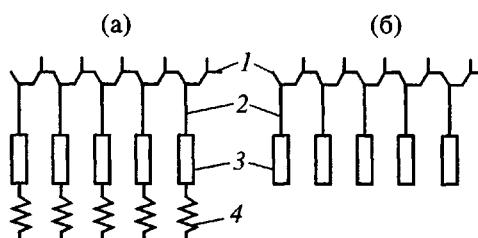


Рис. 1. Типичная структура гребнеобразного ЖК-полимера (а) и “бесхвостого” полимера (б): 1 – основная цепь, 2 – гибкая развязка, 3 – мезогенное ядро, 4 – концевая группа.

Таблица 1. Структура и фазовые переходы полимеров

Полимер	<i>X</i>	<i>n</i>	Фазовые переходы (°C)*
D50	-CH ₂ -O-	50	<i>S_H</i> 32 <i>S_B</i> 44 <i>S_A</i> 66 <i>I</i>
D100	-CH ₂ -O-	100	<i>S_B</i> 61 <i>S_E</i> 86 <i>S_A</i> 109 <i>I</i>
E50	-COO-	50	<i>S_B</i> 52 <i>S_A</i> 58 <i>I</i>
E100	-COO-	100	<i>S_B</i> 75 <i>S_A</i> 94 <i>I</i>

* Данные ДСК при нагревании.

чистоту мономеров контролировали методами ТХ и ПМР.

Все полимеры получали при помощи обычной реакции полигидросилирования [10] из соответствующих мономеров и полиметилгидросилоксана ("Merck", Darmstadt, Германия) или сополи(50–55%)метилгидро(45–50%)диметилсилоксана (ABCRL, Karlsruhe, Германия) со средней молекулярной массой $(2.0\text{--}2.1)\times 10^3$. В качестве катализатора использовали раствор H_2PtCl_6 в изопропаноле. Методика синтеза подробно описана нами ранее для некоторых других ЖК-полисилоксанов [11].

Методы исследования

Кривые ДСК снимали на калориметре "Регкин-Элмер DSC-2C" при скорости нагревания 10 град/мин и скорости охлаждения 5 град/мин. Микроскопические текстуры наблюдали при помощи оптического поляризационного микроскопа "Leitz", снабженного блоком терморегуляции "Mettler FP-82". Рентгенографические исследования вели при помощи модифицированного дифрактометра STOE STADI 2 с использованием CuK_{α} -излучения и линейного позиционного детектора PSD [12].

Таблица 2. Рентгеновские данные для полимерных мезофаз

Полимер	Мезофаза	Первый малоугловый рефлекс* <i>d</i> ₁ , Å	Второй малоугловой рефлекс* <i>d</i> ₂ , Å	Широкоугловый рефлекс <i>D</i> , Å	FWHM**, град
D50	<i>S_A</i>	35.8–34.2	17.5–17.0	4.4	2.3
	<i>S_B</i>	36.4–35.8	17.1–17.5	4.4	0.5
	<i>S_H</i>	35.2–35.8	—	4.3; 3.9; 4.9	1.0
D100	<i>S_A</i>	28.4–28.8	14.1–14.3	4.5	2.2
	<i>S_E</i>	—	14.9–15.4	4.4; 3.9; 4.8	1.0
	<i>S_B</i>	28.4–29.1	14.3–14.6	4.3	1.1
E50	<i>S_A</i>	37.5–33.7	18.7–16.9	4.3	2.1
	<i>S_B</i>	39.1–37.5	19.6–18.7	4.5	0.3
E100	<i>S_A</i>	29.2	14.5	4.3	1.9
	<i>S_B</i>	28.8	14.3	4.4	0.4

* Вариации в пределах температурного интервала существования мезофазы.

** FWHM – ширина (основного) широкоуглового пика на полувысоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все синтезированные полимеры образуют смектические мезофазы, несмотря на отсутствие в боковых группах концевых алифатических фрагментов. Химическое строение и фазовые переходы полимеров приведены в табл. 1, а структурные характеристики полимеров, оцененные из рентгенографических данных – в табл. 2. Типы образуемых полимерами мезофаз существенно зависят от химической природы соединительной группы между гибкой развязкой и бифенильным ароматическим ядром.

Полисилоксаны с присоединением по типу простых эфиров – серия Е

Мы обсудим вначале полимеры серии Е с *ω-n*-бифенилоксиундецильными мезогенными боковыми группами, поскольку в их фазовом поведении наблюдается существенно меньше особенностей. Данные ДСК и рентгенографических исследований, а также наблюдения с помощью оптического поляризационного микроскопа свидетельствуют в пользу обычной последовательности ортогональных смектических фаз: *S_B*–*S_A*–*I*; причем структура *S_B*-фазы сохраняется в стекле при комнатной температуре. Для фазы *S_A* наблюдается веерная текстура, а для фазы *S_B* – разрушенная веерная текстура. Типичные калориметрические кривые для полимеров приведены на рис. 2а, а типичные кривые рентгеновского рассеяния для различных мезофаз – на рис. 2б. Межслоевое расстояние *d*₁, оцененное из положения первого пика малоуглового рассеяния, составляет для гомополимера E100 порядка 28 Å, т.е. близко к рассчитанной длине боковой цепи, и не зависит от температуры, что свидетельствует в пользу однослоевой упаковки боковых цепей. Толщина смектического слоя для полимера E50 составляет около 37 Å при комнатной

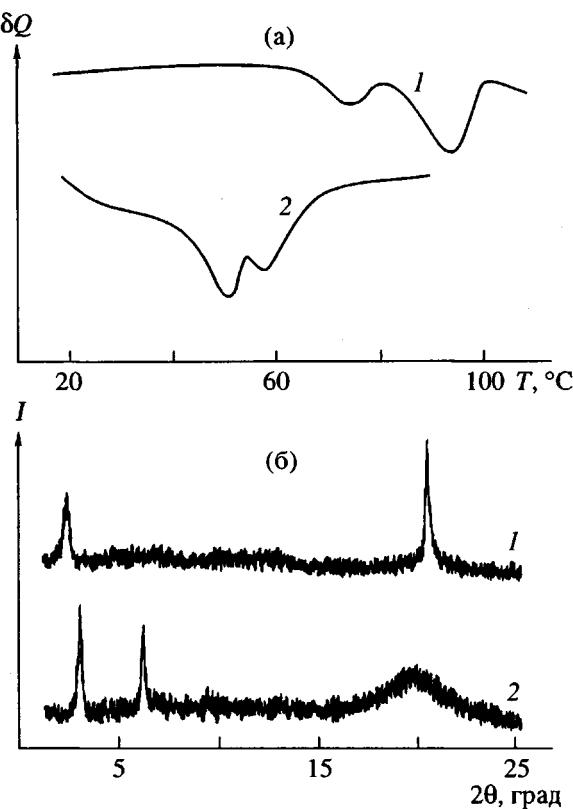


Рис. 2. Типичные калориметрические кривые и рентгенограммы для полимеров серии Е: а – кривые ДСК при нагревании для Е100(1) и Е50(2); б – дифрактограммы полимера Е50 в S_B -фазе при 28°C (1) и полимера Е100 в S_A -фазе 85°C (2).

температуре, но приближается к 33.5 Å вблизи точки просветления. Природа такого сокращения межслоевого расстояния при увеличении температуры и возможные упаковки боковых мезогенных групп (двухслойная структура с плоскостью отражения, проходящей между гибкой развязкой и бифенильным ароматическим ядром) подробно обсуждаются в отдельной публикации [13].

Полисилоксаны с присоединением по типу сложных эфиров – серия D

Полимеры серии D с ω -*p*-бифенилоксиарбонилдецильными мезогенными боковыми группами проявляют гораздо более сложное фазовое поведение, образуя высокоупорядоченные смектические фазы. Подобная тенденция отмечалась ранее для аналогичных полимеров, имеющих хиральный 2-(*S*)-метилбутирильный заместитель на противоположном конце бифенильного мезогенного ядра [11].

На рис. 3 за показаны калориметрические кривые второго цикла нагревания и охлаждения для полимера D50 (кривые ДСК для первого цикла об-

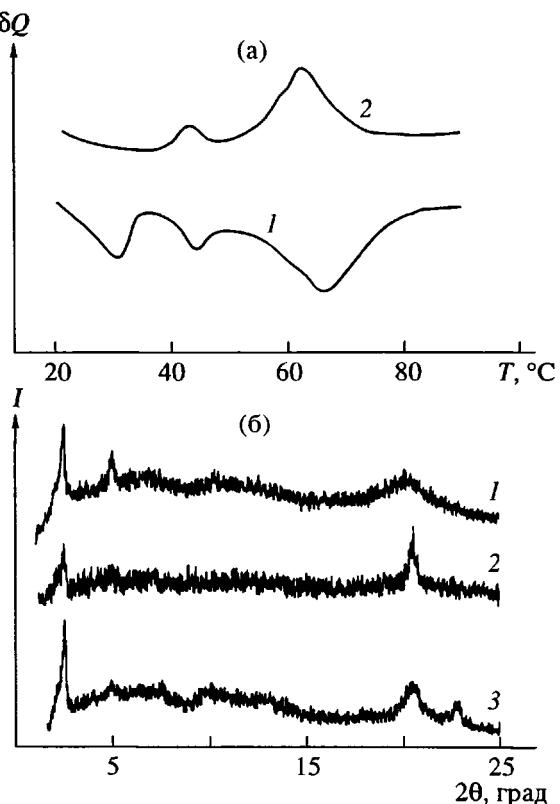


Рис. 3. Кривые ДСК (а) и типичные рентгеновские кривые (б) для полимера D50. а: 1 – второе нагревание, 2 – второе охлаждение. б: 1 – S_A -фаза, 47.1°C; 2 – S_B -фаза, 30.3°C (при охлаждении из фазы S_A); 3 – S_H -фаза, после отжига в течение 14 ч при 21.5°C.

суждаются в следующем разделе), а на рис. 3б – рентгенограммы этого полимера в различных мезофазах. Полимер образует ниже точки прояснения веерную текстуру, характерную для S_A -фазы, а при более низких температурах – разрушенную веерную текстуру, типичную для S_B -фазы. Температурная зависимость толщины смектического слоя для D50 представлена на рис. 4. Как и в случае полимера E50, межслоевое расстояние монотонно возрастает при охлаждении. Для D50 также можно предложить двухслойную упаковку боковых мезогенных групп с частичным перекрытием двух соседних слоев; соответствующие модели подробно обсуждаются в отдельной публикации [13].

В то же время S_B -фаза полимера может быть переохлаждена до комнатной температуры. Фазовый переход занимает при 20°C порядка 12 ч, и после этого на кривых рентгеновского рассеяния полимера наблюдается не менее двух отчетливых раздельных пиков в больших углах (рис. 3б, кривая 3). Толщина смектического слоя d_1 , рассчитанная из положения первого малоуглового рефлекса, после отжига при комнатной температуре уменьшается с 36.4 до 35.1 Å, что свидетельствует

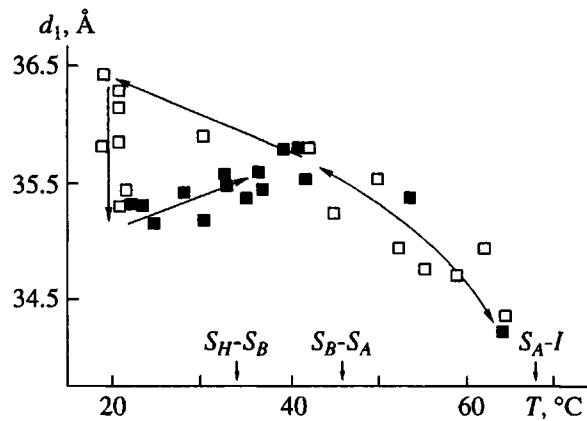


Рис. 4. Температурная зависимость межслоевого расстояния $d_1(T)$ для полимера D50 при охлаждении (светлые квадраты) и нагревании (темные).

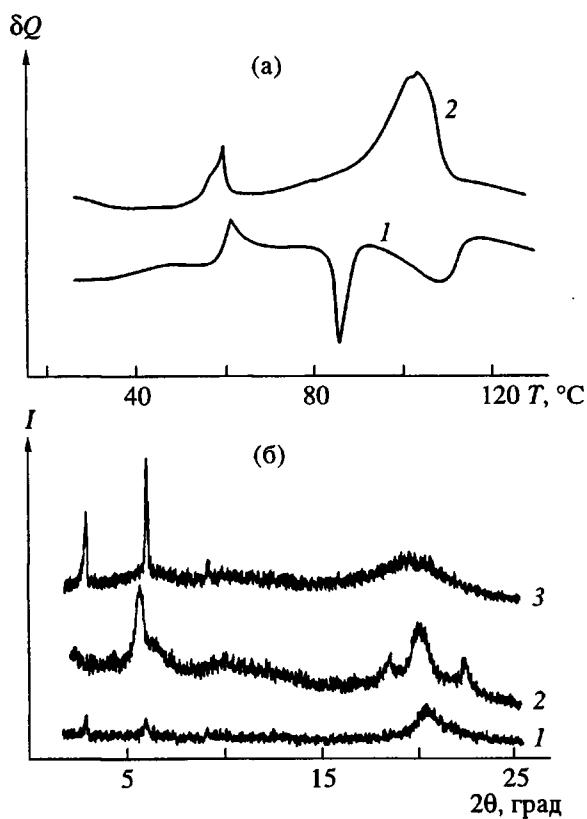


Рис. 5. Кривые ДСК (а) и типичные рентгенограммы (б) для полимера D100. а: 1 – второе нагревание, 2 – второе охлаждение; б: 1 – в S_B -фазе, 22.2°C; 2 – в S_E -фазе, 67.4°C; 3 – в S_A -фазе, 95.3°C.

в пользу образования наклонной смектической мезофазы. В целом мы идентифицируем низкотемпературную мезофазу полимера D50 как S_H -фазу, хотя и S_K -структура также была бы возможна. Необходимо отметить, что аналогичная релакса-

ция из фазы S_F в высокоупорядоченную S_G -фазу в течение нескольких суток отжига при 35°C описана для гребнеобразного поликарбоната с фенилбензоатными мезогенными группами [14].

На калориметрических кривых полимера D100, начиная со второго цикла, при нагревании наблюдается экзотермический пик при 65°C, за которым следуют два эндотермических пика. В то же время при охлаждении проявляются только два экзотермических пика (рис. 5а). На рис. 5б представлены дифрактограммы полимера D100 в различных мезофазах. Как для низкотемпературной, так и для высокотемпературной мезофаз полимера толщина смектического слоя $d_1 \sim 28 \text{ \AA}$ близка к рассчитанной длине боковых мезогенных групп, свидетельствуя в пользу структуры S_A для высокотемпературной фазы и структуры S_B при комнатной температуре с однослоевой упаковкой боковых групп в обеих фазах. При монотропном (при нагревании) фазовом переходе при 65°C на рентгенограммах появляются дополнительно два пика в больших углах, в то время как первый рефлекс малоуглового рассеяния исчезает (рис. 6а), хотя второй порядок рассеяния сохраняется на прежнем месте: $d_2 \sim 14.5 \text{ \AA}$. Таким образом, промежуточная смектическая мезофаза является высокоупорядоченной, но, по-видимому, также ортогональной, т.е. S_E -фазой (аналогичная картина рентгеновского рассеяния описана для S_E -фазы гребнеобразных поликарбонатов [15]). Отсутствие или, точнее, крайне малая интенсивность рефлекса (001) может объясняться особенностями распределения электронной плотности вдоль длинной оси мезогенных боковых групп при сохранении однослоевой упаковки мезогенных групп [16].

Необычное и уникальное фазовое поведение полимера D100 может быть представлено в целом следующим образом: при охлаждении из изотропной жидкой фазы полимер образует вначале при 110°C фазу S_A , а затем монотропную (в обычном смысле, т.е. при охлаждении) фазу S_B . Однако последняя стекнуется прежде, чем образует термодинамически более выгодную структуру S_E . При нагревании застеклованной S_B -фазы подвижность боковых цепей увеличивается, разрешая таким образом образование высокоупорядоченной смектической фазы S_E . Этот процесс происходит с выделением тепла, проявляясь как экзотермический пик на кривой ДСК. Если же охлаждать теперь образец из S_E -фазы, он образует стекло иной структуры, и при последующем нагревании на калориметрической кривой наблюдается только два эндотермических пика, соответствующих фазовым переходам S_E-S_A и S_A-I . Значение кинетического фактора для фазового поведения полимера D100 подтверждается также данными рентгеновского рассеяния (рис. 6): при чрезвычайно медленном охлаждении образца со

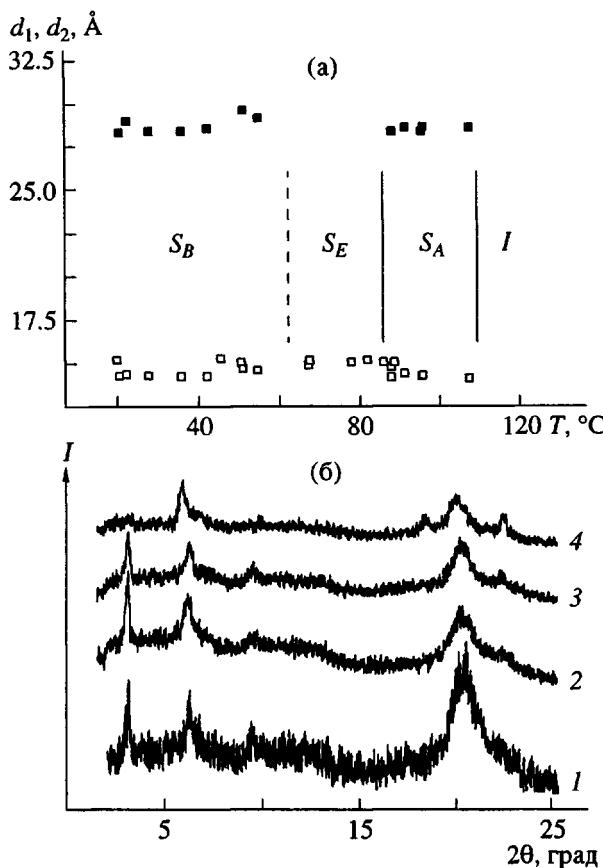


Рис. 6. Рентгеновские данные для смектических фаз полимера D100. а – межслоевые расстояния d_1 (темные квадраты) и d_2 (светлые) при нагревании в зависимости от температуры; б – влияние предыстории образца. Рентгенограммы образца полимера, охлаждавшегося из фазы S_A в течение 2 мин до 22°C (1), 1.5 ч до 33.7°C (2), 1.5 ч до 43.5°C (3) и 48 ч до 64.3°C (4).

скоростью ~0.5 град/ч происходит фазовый переход $S_A \rightarrow S_E$ без образования S_B -фазы (кривая 4).

Кинетика частичной кристаллизации

Как для гомополимера D100, так и для его “вдвое разбавленного” сополимера D50 на кривых ДСК при первом нагревании наблюдается резко выраженный острый пик, который отсутствует при последующем охлаждении, а также в ходе дальнейших циклов нагревание–охлаждение (рис. 7). Однако пик наблюдается вновь после отжига полимера при температурах вблизи комнатной. Из рис. 7 видно, что как температура пика, так и его площадь, пропорциональная теплоте плавления, растут с увеличением длительности отжига.

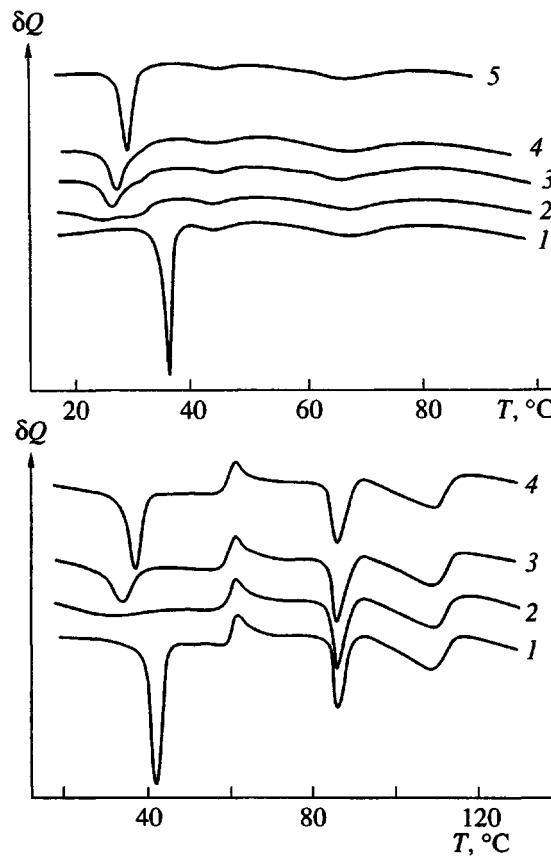


Рис. 7. Калориметрические кривые для полимеров D50 (а) и D100 (б) при нагревании. а: 1 – первое нагревание образца, хранившегося 2 месяца при комнатной температуре; 2 – второе нагревание, сразу же после первого; 3–5 – образец перед нагреванием в калориметре подвергался отжигу при 15°C в течение 1 (3), 2.5 (4) и 15.5 ч (5). б: 1 – первое нагревание образца, хранившегося 2 месяца при комнатной температуре; 2–4 – образец перед нагреванием в калориметре подвергался отжигу при 15°C в течение 0.5 (2), 1 (3) и 17 ч (4).

Этот пик может быть отнесен к частичной кристаллизации полимера с течением времени и плавлению кристаллитов. Для обычных аморфных полимеров теория предсказывает линейную зависимость температуры плавления от температуры кристаллизации [17]

$$T_m^{\circ} - T_m^{*} = \phi(T_m^{\circ} - T_c),$$

где T_m° – равновесная температура плавления монокристалла полимера большой молекулярной массы, T_m^{*} – наблюдаемая (неравновесная) температура плавления, а T_c – температура кристаллизации; $0 \leq \phi \leq 1$. Рисунок 8 представляет температуры первого пика при первом нагревании на калориметрических кривых для полимеров D50 и D100 (после отжига в течение ночи) в зависимости

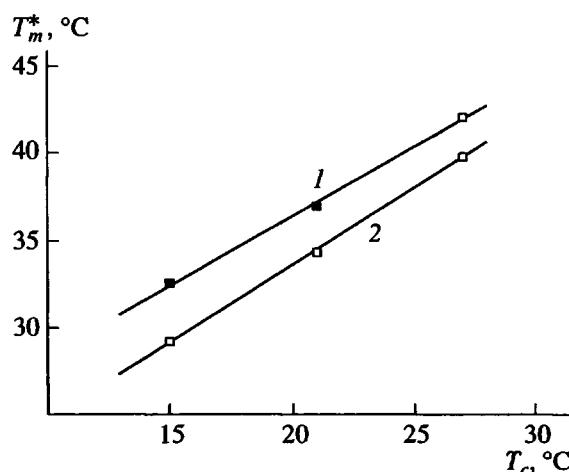


Рис. 8. Зависимость температуры плавления T_m^* от температуры отжига T_c для полимеров D100 (1) и D50 (2).

от температуры отжига. Для обоих полимеров наблюдается линейная зависимость. Однако в настоящий момент трудно интерпретировать величины T_m° , оцененные из данных рис. 8, 94°C для D100 и 125°C для D50. Оценка значения параметра ϕ в интервале 0.79–0.88 также сильно разнится как с теоретической (для простейшего случая $\phi = 0.5$), так и с экспериментально полученными величинами для аморфных полимеров [17]: $\phi \sim 0.25$ –0.4. Представляется, что теория, разработанная для кристаллизации аморфных полимеров, не вполне применима в неизменном виде для ЖК-полимеров.

ВЫВОДЫ

Смектогенное влияние основной (полисилоксановой) цепи может приводить к тому, что полимеры с ундекилбифенильными и ундеканоилбифенильными боковыми группами образуют ЖК-фазы, несмотря на отсутствие каких бы то ни было гибких фрагментов с противоположной стороны ароматического ядра. Двукратное “разбавление” мезогенных боковых цепей диметилсилоксановыми группами сокращает температурный диапазон существования ЖК-фаз, но не влияет на тип образуемых мезофаз. Фазовое поведение полимеров существенно зависит от соединительной группы между бифенильным ядром и гибкой связью: полимеры с соединением по типу простых эфиров образуют только фазы S_A и S_B , в то время как полимеры со сложноэфирным соединением образуют также и высокоупорядоченные смектические фазы. Настоящая статья была уже подготовлена к публикации, когда нам стали известны последние результаты Gallot и Monnet [18]: греб-

необразный “бесхвостый” полиакриламид, в котором бифенильные мезогенные ядра присоединены к спейсерам через C–C σ -связь (соединение, не содержащее гетероатомов), также образует упорядоченную смектическую фазу S_I при низких температурах и неупорядоченную S_C -фазу при более высоких температурах.

У одного из полимеров (D100) обнаружена и интерпретирована необычная, неравновесная последовательность мезофаз при нагревании: S_B – S_E – S_A – I .

Для полимеров со сложноэфирным присоединением спейсера наблюдается также частичная кристаллизация, причем температура плавления линейно зависит от температуры отжига, т.е. подчиняется правилу, известному для аморфных полимеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы благодарны проф. С. Ноэль (École Supérieure de la Physique et la Chimie Technique, Paris) за ценные замечания по структуре полимерных мезофаз и интерпретации кривых рентгеновского рассеяния.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда А. фон Гумбольдта (A. von Humboldt), а также в рамках двустороннего сотрудничества между Немецким обществом исследований (Deutsche Forschungsgemeinschaft) и Российской академией наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
- Жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами / Под ред. Макардл К. М.: Мир, 1992.
- Ober C.K., Jin J.I., Lenz R.W. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 59. P. 103.
- Konstantinov I.I., Sitnov A.A., Grebneva V.S., Amerik Yu.B. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. P. 327.
- Platé N.A., Shibaev V.P. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1974. V. 8. P. 117.
- Перчек В., Пу К. // Жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами. М.: Мир, 1992. Гл. 3. С. 55.
- Kim S.-H., Lee H.-J., Jin S.-H., Cho H.-N., Choi S.-K. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 846.
- Tournier-Lasserve V., Boudet A., Sopéna P. // Liq. Cryst. 1995. V. 19. P. 433.
- Motoi M., Noguchi K., Arano A., Kanon S., Ueyama A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. P. 1778.
- Грей Д. // Жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами. М.: Мир, 1992. Гл. 4. С. 143.
- Kozlovsky M.V., Soto Bustamante E.A., Haase W. // Ferroelectrics. 1996. V. 181. P. 337.

12. Fan Z.X., Haase W. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 6066.
13. Kozlovskii M.V., Haase W. // Acta Polymerica. 1996. V. 47. P. 361.
14. Freidzon Ya.S., Boiko N.I., Shibaev V.P., Tsukruk V.V., Shilov V.V., Lipatov Yu.S. // Polym. Commun. 1986. V. 27. P. 190.
15. Tabrizian M., Bunel C., Vairon J.-P., Friedrich C., Noël C. // Makromol. Chem. 1993. V. 194. P. 689.
16. Цукрук В.В., Шилов В.В., Лохоня О.А., Липатов Ю.С. // Кристаллография. 1987. V. 32. P. 157.
17. Mandelkern L. Crystallization of Polymers. New York: McGraw-Hill, 1964.
18. Gallot B., Monnet F. // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. P. 147.

A Nonequilibrium Sequence of Mesophases and Kinetics of Partial Crystallization for Side Chain Polysiloxanes

M. V. Kozlovskii*, T. Weyrauch**, and W. Haase**

*Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 59, Moscow, 117333 Russia

**Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, Peterssenstr. 20
64287 Darmstadt, Germany

A series of side chain homo- and copolysiloxanes bearing no substituents at the opposite ends of biphenyl mesogenic groups were synthesized. All the polymers form liquid crystalline phases. Different phase transitions in the polymers proceed at different rates, and the phase behavior depends strongly on the prehistory of the sample. Thus, one of the polymers shows the nonequilibrium sequence of phases $S_B-S_E-S_A-I$ upon heating. The dependence of the melting temperature of the polymers their on crystallization temperature is also studied.