

УДК 541.64:536.4:539.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРОВ

© 1998 г. А. Я. Волков, А. И. Григорьев, С. В. Лукасов, В. В. Зуев, А. В. Сидорович

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

Поступила в редакцию 03.11.95 г.

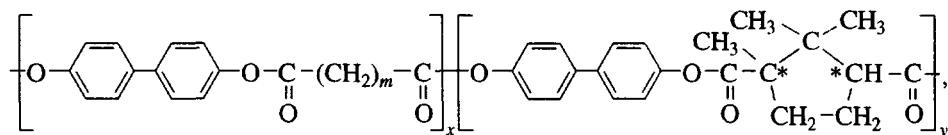
Принята в печать 19.03.97 г.

Методами рентгенографии, калориметрии и поляризационной микроскопии изучены мезоморфные свойства сополимеров на основе 4,4'-дигидроксибифенила и алифатических дикарбоновых кислот, одной из которых является *L*-камфарная кислота, а второй – азелоиновая или себациновая кислоты. Показано, что включение хиральной компоненты в линейные ЖК-полиэфиры в количествах менее 50 мол.% приводит к образованию в расплаве мезофазы холестерического типа и расширяет температурный интервал существования мезофазы по сравнению с гомополимерами на основе 4,4'-дигидроксибифенила и азелоиновой или себациновой кислот. Увеличение содержания этой компоненты выше 50 мол.% ведет к потере способности сополиэфира к проявлению мезоморфизма.

Линейные термотропные ЖК-полиэфиры являются объектами многочисленных исследований в последние годы. Существенными для мезоморфных свойств линейных термотропных ЖК-полимеров оказываются химическая структура, длина жесткого и гибкого фрагментов макромолекулярных цепей, а также способ соединения их между собой. Ряд полиэфиров с мезогенными группами и гибкими развязками в основной цепи изучен нами ранее [1, 2]. Важным подклассом среди подобных объектов являются хиральные ЖК-полиэфиры. Подобные системы обычно представлены

сополимерами на основе хирального и мезоморфного компонентов, поэтому интересно изучить влияние состава таких сополимеров на их фазовое поведение.

В настоящей работе исследованы мезоморфные свойства сополимеров на основе 4,4'-дигидроксибифенила и алифатических дикарбоновых кислот, одной из которых является *L*-камфарная кислота, а второй – либо азелоиновая, либо себациновая кислоты



где $m = 7$ и 8 . Эти сополимеры мы обозначили РВ-7/5*(x, y) и РВ-8/5*(x, y), где x – мольное содержание первого компонента, а y – мольное содержание второго компонента в сополимерах с $m = 7$ и 8 соответственно.

Были исследованы две серии сополимеров, имеющих в своем составе до 50 мол.% компонента с фрагментом *L*-камфарной кислоты. Синтез сополимеров описан в работе [3].

Исследования проводили методами рентгенографии, калориметрии и поляризационной микроскопии. Использовали рентгеновскую приставку ПРФ-1 и рентгеновскую камеру URK-3 с электронагревателем для плавления образцов.

Применили $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), фильтрованное Ni-фильтром. Термограммы получали на микрокалориметре ДСМ-2М; скорость сканирования 8 град/мин. Температуру переходов образцов в ЖК- и изотропное состояния при наблюдении оптических текстур определяли с помощью нагревательного столика “Боэтиус”.

В табл. 1 представлены характеристические вязкости $[\eta]$ сополимеров, измеренные в хлороформе при 25°C , а также температуры переходов, определенные методами поляризационной микроскопии и ДСК. В табл. 2 приведены межплоскостные расстояния d при различных температурах для всех исследованных образцов сополимеров.

На кривых ДСК, полученных при первом нагревании, для всех сополимеров присутствуют экзотермические пики при температуре T_1 и эндотермические пики при температурах T_2 и T_3 . В качестве иллюстрации на рис. 1 представлены полученные при нагревании образцов термограммы сополимеров PB-7/5*(0.50, 0.50) и PB-8.5*(0.50, 0.50). При комнатной температуре исходные образцы сополимеров с $m = 7$ и 8 находятся в частично кристаллическом состоянии. На рентгенограммах при 20°C наблюдаются несколько сильно размытых рефлексов (рис. 2, табл. 2). В результате отжига образцов сополимеров при температурах несколько выше T_1 (температуры экзотермического пика на кривой ДСК при первом прогревании) характер дифракционной картины изменяется. На рентгенограммах видно, что увеличивается интенсивность рефлексов, и они становятся более четкими, появляются дополнительные кольца (рис. 3, табл. 2). Это свидетельствует о совершенствовании кристаллической структуры образцов при термообработке.

В интервале температур T_2-T_3 на рентгенограммах образцов сополимеров, как с $m = 7$, так и с $m = 8$, присутствует лишь гало, а в поле зрения поляризационного микроскопа наблюдается анизотропная картина. Это указывает на то, что образцы сополимеров в указанном температурном интервале находятся в ЖК-состоянии. Нагревание образцов выше температуры T_3 приводит к исчезновению анизотропной картины в поляризационном микроскопе, что связано с переходом ЖК-расплава в изотропное состояние.

При охлаждении расплавов до комнатной температуры образцы сополимеров кристаллизуются (табл. 2). При втором прогревании на термограммах всех образцов экзотермические пики при температуре T_1 отсутствуют (табл. 1), а рентгеновская дифракционная картина для всех исследованных образцов в интервале температур от комнатной до T_2 остается без изменений.

Совокупность данных ДСК, рентгенографии и поляризационной микроскопии указывает на то, что эндотермический пик при температуре T_2 соответствует переходу кристалл–мезофаза, а пик при температуре T_3 – переходу мезофаза–изотропное состояние. Экзотермический пик при температуре T_1 , наблюдающийся на кривых ДСК только при первом прогревании, вероятнее всего, связан с подстройкой фрагментов макромолекуллярных цепей, приводящей к увеличению кристалличности образца.

Известно, что холестерическая мезофаза обладает способностью селективно отражать свет круговой поляризации определенной длины волны. Как показали проведенные нами ранее исследования, все изучаемые в данной работе сополимеры,

Таблица 1. Характеристики полиэфиров

Образец	[η], дл/г	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
		микро- скопия ¹		ДСК		
PB-7(1.00, 0.00)	0.58 ²	225	240	—	—	—
PB-7/5*(0.85, 0.15)	0.41	220	240	130	228	238
PB-7/5*(0.69, 0.31)	0.42	200	232	140	213	230
PB-7/5*(0.50, 0.50)	0.38	180	212	120	185	210
PB-8(1.00, 0.00)	0.61 ²	240	286	—	—	—
PB-8/5*(0.85, 0.15)	0.43	220	270	135	230	267
PB-8/5*(0.65, 0.35)	0.44	198	240	135	209	220 ³
PB-8/5*(0.50, 0.50)	0.42	180	238	125	188	228

¹ Определены как границы интервала температур, в котором наблюдается анизотропная картина.

² В смеси трифтторуксусная кислота : хлороформ = 1 : 1.

³ Широкий пик.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния d в полиэфирах

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$d, \text{\AA}$
PB-7(1.00, 0.00)	20	21.3, 10.6, 7.58, 4.90, 4.42
	230	4.8(гало)
PB-7/5*(0.85, 0.15)	20	19.3, 4.35
	150	18.9, 4.50, 4.18
	20	19.3, 10.4, 7.50, 4.82, 4.26
	230	4.8(гало)
	20	19.2, 9.94, 7.41, 4.83, 4.30
PB-7/5*(0.69, 0.31)	20	19.7, 4.27
	160	18.0, 8.31, 4.56, 4.25
	20	17.9, 7.62, 4.39, 4.28
	225	4.8(гало)
	20	17.4, 7.80, 4.41, 4.30
PB-7/5*(0.50, 0.50)	20	4.36
	130	17.2, 8.24, 4.54
	20	17.1, 7.84, 4.47
	200	4.8(гало)
	20	16.8, 7.90, 4.49
PB-8(1.00, 0.00)	20	20.6, 10.3, 7.68, 4.81, 4.38
	255	16.6, 4.8(гало), 4.57
	20	18.6, 7.51, 4.19
PB-8/5*(0.85, 0.15)	150	18.6, 7.73, 4.81, 4.32
	20	18.6, 7.51, 4.65, 4.18, 4.32
	240	4.8(гало)
	20	18.4, 7.60, 4.71, 4.21, 3.81
	20	18.6, 7.51, 4.21
PB-8/5*(0.65, 0.35)	150	18.5, 7.24, 4.83, 4.28, 3.92
	20	18.7, 7.20, 4.72, 4.20, 3.86
	230	4.8(гало)
	20	17.9, 4.59, 4.18, 3.85
	20	4.81, 4.32
PB-8/5*(0.50, 0.50)	135	19.2, 5.01, 4.38, 3.97
	20	19.1, 4.77, 4.23, 3.91
	205	4.8(гало)
	20	19.2, 4.75, 4.23, 3.94

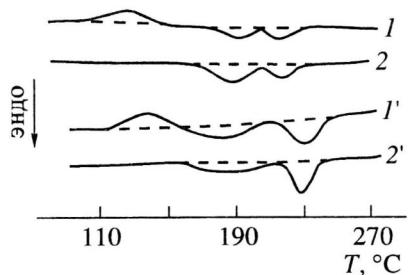


Рис. 1. Термограммы сополимеров PB-7/5*(0.50, 0.50) (1, 2) и PB-8/5*(0.50, 0.50) (1', 2') при первом (1, 1') и втором (2, 2') сканированиях.

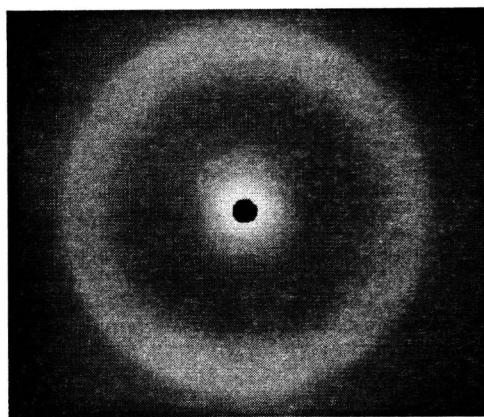


Рис. 2. Рентгенограмма исходного образца сополимера PB-7/5*(0.50, 0.50) при комнатной температуре.

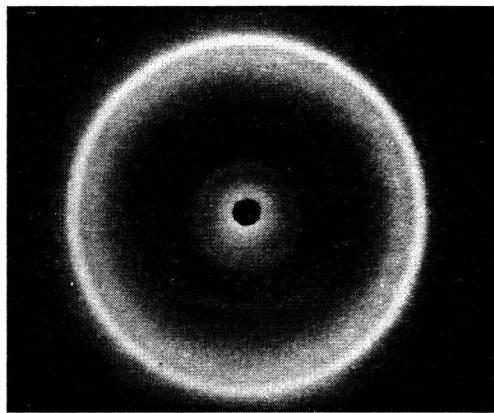


Рис. 3. Рентгенограмма сополимера PB-7/5*(0.50, 0.50) после отжига.

способны образовывать планарные текстуры, селективно отражающие свет круговой поляризации с длиной волны, зависящей от температуры [4]. Учитывая эти результаты, а также рентгеноструктурные данные, можно с уверенностью говорить об образовании этими сополимерами хиральной нематической (холестерической) мезофазы.

Гомополимеры на основе 4,4'-дигидроксибифенила и азелоиновой (PB-7) или себациновой (PB-8) кислот образуют в расплаве мезофазы нематического или смектического типов соответственно (табл. 1, 2). Гомополимер на основе 4,4'-дигидроксибифенила и L-камфорной кислоты мезоморфным не является. Известно, что полимеры на основе 4,4'-дигидроксибифенила и дикарбоновых кислот с различным числом метиленовых групп в связке обнаруживают эффект четности [5, 6]. Полимеры с нечетным числом звеньев в связке имеют более низкую температуру изотропизации и, как следствие, более узкий интервал существования мезофазы по сравнению с таковым у четных членов ряда гомополимеров.

Из полученных нами данных следует, что эффект четности сохраняется и для исследованных сополимеров. Образцы с четным *m* имеют более высокую температуру изотропизации и более широкий интервал стабильности мезофазы, чем образцы с нечетным *m*. Рост содержания фрагмента с L-камфорной кислотой в сополимере приводит к снижению температуры перехода кристалл-мезофаза для каждого из изученных сополимеров. Увеличение содержания этого компонента выше 50 мол.% ведет к полной потере способности к проявлению мезоморфизма. Включение хиральной компоненты в линейные термотропные ЖК-сополимеры резко снижает смектогенность подобных систем, что является важным обстоятельством для синтеза линейных ЖК-полимеров, в которых отсутствует слоеобразование в мезофазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков А.Я., Григорьев А.И., Савенков А.Д., Лукаков С.В., Зуев В.В., Сидорович А.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 1. С. 156.
2. Григорьев А.И., Волков А.Я., Андреева Н.А., Лукаков С.В., Савенков А.Д., Зуев В.В., Смирнова Г.С., Скороходов С.С., Сидорович А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 147.
3. Зуев В.В., Денисов И.Г., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1534.
4. Зуев В.В. Дис. ... д-ра хим. наук. СПб.: ИВС РАН, 1995.
5. Asrar J., Toriumi H., Watanabe J., Krigbaum W.R., Ciferri A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 7. P. 1119.
6. Krigbaum W.R., Watanabe J., Ishikawa T. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 8. P. 1271.

Thermodynamic and Structural Characteristics of Cholesteric Copolyesters

A. Ya. Volkov, A. I. Grigor'ev, S. V. Lukasov, V. V. Zuev, and A. V. Sidorovich

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

Abstract—The mesomorphous properties of copolymers based on 4,4'-dihydroxybiphenyl and a mixture of aliphatic dicarboxylic acids, one being L-camphoramic acid and the other, azelaic or sebacic acid, were studied by X-ray diffraction, calorimetry, and polarization microscopy. It is demonstrated that introduction of a chiral component into linear LC polyesters at an amount below 50% leads to the formation of a cholesteric mesophase in the melt and extends the temperature interval of existence of the mesophase as compared to that in homopolymers based on 4,4'-dihydroxybiphenyl and azelaic or sebacic acid. Increasing the content of the chiral component above 50 mol % deprives the polyester of the mesomorphism manifestations.