

УДК 541.64:539.2

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БОРСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИЭФИРОВ И ИХ ОРГАНИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ¹

© 1999 г. Е. М. Антипов*, В. М. Поликарпов*, В. Ю. Войтекунас**,
В. А. Васиев**, М. Stamm***, Н. А. Платэ*

* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

*** Max Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, Postfach 3148, D-55128 Mainz, Germany

Поступила в редакцию 26.05.98 г.
Принята в печать 27.07.98 г.

Методами РСА и ДСК исследована температурная эволюция структуры недавно синтезированных борсодержащих сополиэфиров, для которых в отличие от полностью органических аналогов впервые наблюдали колончатую мезофазу с двумерной псевдогексагональной упаковкой конформационно разупорядоченных цепей. Исследовали сополиэфиры различного состава в виде изотропных порошков с насcentной структурой, спрессованных на холода, и отожженные образцы. Как оказалось, варьируя химическое строение подобных материалов, можно наблюдать разные типы известных для полимеров форм упорядочения по схеме кристалл–ЖК-смектик S_H –колончатая мезофаза–ЖК-смектик S_C –ЖК-нематик–изотропный расплав.

ВВЕДЕНИЕ

Как следует из анализа литературы, интерес к термотропным ЖК-полимерам, содержащим в основной цепи мезогенные группы, разделенные гибкими фрагментами, в последнее время заметно понизился. Данная тенденция связана, по-видимому, с относительно высокой степенью изученности этих систем, исследованию структуры, фазовых переходов и температурного поведения которых посвящены сотни публикаций (см., например, работу [1]). Действительно, несколько нематических ЖК-разновидностей и около двух десятков подвидов смектических ЖК-состояний обнаружены в подобных материалах и детально изучены в течение двух–трех минувших десятилетий.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-03-32749), а также Российского фонда фундаментальных исследований и Немецкого научного общества (проект 96-03-00066G).

Между тем, в этот же период параллельно развивалось и другое не менее интересное направление. В гибкоцепных полимерах, не содержащих мезогенных групп, вопреки теоретическому предсказанию о невозможности существования выше точки плавления кристаллической фазы в подобных системах более высокого уровня упорядоченности, чем ближний порядок обычной жидкости, были обнаружены термодинамически равновесные мезоморфные состояния, структура которых характеризуется, как правило, двумерной псевдогексагональной упаковкой конформационно разупорядоченных цепей [2].

Такие мезофазы, согласно современной терминологии называемые колончатыми, наблюдаются прежде всего для элементоорганических полимеров – полисилоксанов [3, 4], полифосфазенов [5, 6], полисиланов [7], полигерманов [8] и некоторых других. Но и среди органических высокомолекулярных соединений можно встретить аналогичные примеры для таких полимеров,

как ПЭ, 1,4-транс-ПБ, ПТФЭ и его производные [2]. Более того, по мнению авторов работы [9], подбором "надлежащих" термодинамических условий проведения эксперимента можно практически любой гибкоцепной полимер "заставить" стать мезофазным.

Если принять условное разделение всех высокомолекулярных соединений на три класса (на гибкоцепные полимеры, содержащие и не содержащие мезогенные группы, и жесткоцепные полимеры, не содержащие физически выделенных мезогенных групп), то, согласно работе [10], примеры колончатых мезофаз можно встретить для каждого из них. Особенно многочисленны они, как отмечено выше, для второго типа полимеров. Немало их и для третьего – *n*-ксилилен [2], термотропные ЖК-сополиэфиры [11] и сополиэфир-амиды [12], но лишь единичные случаи описаны для первой группы высокомолекулярных соединений.

Нам известны лишь два–три примера [13–15], когда в гибкоцепных полимерах, макромолекулы которых содержат мезогенные группы, разделенные гибкими фрагментами, наблюдались бы в дополнение к нематическим и смектическим ЖК-структуркам иные мезоморфные состояния, в частности, колончатые мезофазы. Полная цепь описанных в этих работах фазовых превращений в температурном ряду выглядит по следующей схеме: кристалл → ЖК-смектик В → колончатая мезофаза → ЖК-нематик → изотропный расплав.

Цель настоящей работы – демонстрация еще одного интересного примера подобного рода, обнаруженного нами сравнительно недавно для впервые синтезированных борсодержащих сополиэфиров – сополисебацинат-*m*-карборандикарбокси-латдиоксидифенилоксидов, макромолекулы которых построены из мезогенных групп, разделенных гибкими фрагментами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали двух- и трехкомпонентные полиэфиры (ПЭФ), при синтезе которых в качестве мономеров использовали комбинацию из себациновой (СБК), изофтальевой (ИФК) и *m*-карборандикарбоксиловой (КДК) кислот, а также 4,4'-диоксидифенилоксида (ДОДФ).

Согласно методике проведения синтеза, описанной в работе [16], получены четыре образца различного состава (таблица).

Образцы для РСА получали холодным прессованием порошков с насcentной структурой. Для

Исследуемые полиэфиры

ПЭФ	Содержание звеньев в сополиэфирах, мол. %			
	СБК	ДОДФ	КДК	ИФК
1	50	50	0	0
2	25	50	0	25
3	40	50	10	0
4	25	50	25	0

ДСК использовали навески 10–20 мг, помещенные в стандартные кюветы. С целью предотвращения влияния термической предыстории каждый образец использовали лишь один раз.

Рентгеновские измерения проводили на дифрактометре "Siemens D 500T" (Германия) в режиме на отражение с регистрацией дифракционной картины посредством сцинтилляционного счетчика. Использовали медное излучение. Применили щелевую колимацию съемки, причем первичный пучок монохроматизировали с помощью графитового монокристалла. Кроме того, использовали импульсный дискриминатор, чувствительный к CuK_α -излучению ($\lambda = 0.154 \text{ нм}$). Специальная термокамера позволяла поддерживать температуру с точностью до одного градуса в интервале 20–300°C, в котором проводили рентгеновские измерения.

ДСК-измерения проводили на калориметре "Mettler TA 4000" (Швейцария) со скоростью нагревания и охлаждения 20 град/мин. Для всех образцов получали термограммы нагревания, охлаждения и повторного нагревания. Температуру стеклования определяли по точке перегиба на ДСК-кривой. Положения максимумов для эндо- и экзоэффектов принимали за температуры фазовых переходов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полисебацинатдиоксидифенил (ПЭФ-1)

Этот базовый полимер, мономерные группы которого присутствуют в макромолекулах всех объектов исследования, использован нами для сравнения.

ПЭФ-1 синтезирован около 20 лет назад [17, 18]. Авторы [17] показали, что он не только хорошо кристаллизуется, но и переходит при нагревании в смектическую ЖК-фазу, что существенно отличалось от вывода работы [18], согласно которому

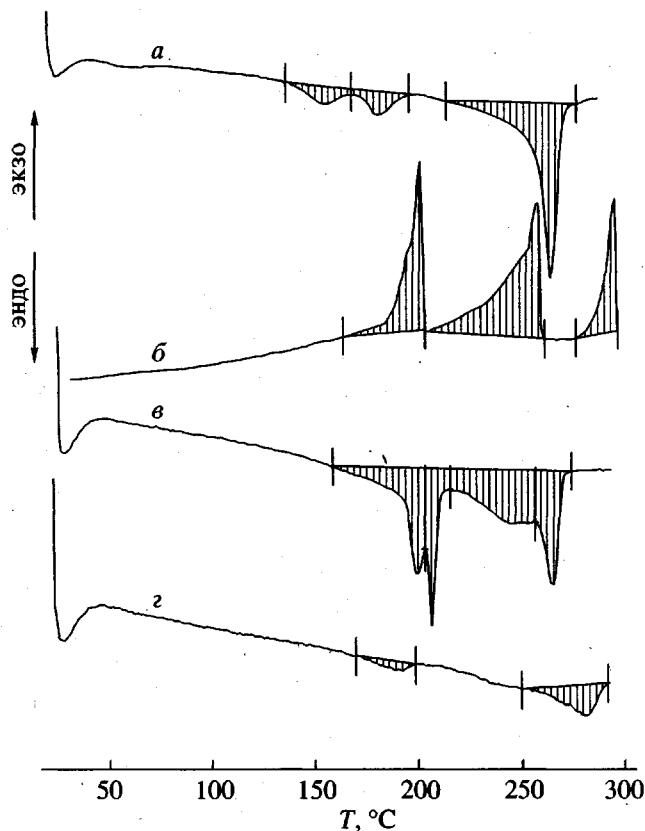


Рис. 1. Термограммы, полученные при нагревании (*a*, *г*), охлаждении (*б*) и повторном нагревании (*в*) со скоростью 20 град/мин порошков с насцентной структурой образцов ПЭФ-1 (*а*–*в*) и ПЭФ-2 (*г*).

в этом полимере существует лишь нематическая ЖК-структура.

Два эндоэффекта были зарегистрированы на ДСК-кривой ПЭФ-1 [17], максимумы которых для образцов с разной предысторией были локализованы в температурных интервалах 200–213 и 248–280°C. Там же отмечено, что, согласно данным ТМА, температура размягчения образца лежит в области 149–185°C. Авторы также обращали внимание на мультиплетность пиков на кривых ДСК, что свидетельствовало о сложном характере фазовых переходов.

На рис. 1 представлены термограммы нагревания, охлаждения и повторного нагревания образца, полученные в настоящей работе. При первом нагревании порошка с насцентной структурой кривая ДСК (термограмма *а*) характеризуется наличием трех эндоэффектов, максимумы которых локализованы при 158, 182 и 267°C, а теплота переходов составляет 4.8, 5.5 и 36.4 Дж/г соответственно. Подобная картина действительно указы-

вает на сложную цепь фазовых превращений в системе.

При охлаждении материала от 300°C (выше образцы не нагревали, так как вероятность процесса термодеструкции резко увеличивалась) на кривой ДСК (термограмма *б*) наблюдаются три экзомаксимума при 295, 258 и 201°C и теплотой 14.2, 37.6 и 24.1 Дж/г соответственно. Обращает на себя внимание бимодальный характер двух низкотемпературных экзоэффектов. Следует отметить также “несоответствие” картины охлаждения ПЭФ-1 термограмме первого нагревания. Действительно, обычно при фазовых переходах первого рода наблюдается смещение (гистерезис) экзомаксимумов по отношению к положению эндопиков в сторону меньших температур.

В нашем случае высокотемпературному экзоэффекту (295°C) нет соответствующего “эквивалента” на кривой нагревания, что, возможно, свидетельствует о монотропной природе данного ЖК-полимера. Экзопик при 258°C, видимо, соотносится с эндоэффектом при 267°C, а при 201°C – с максимумом при 182°C. Низкотемпературному эндоэффекту на кривой нагревания при 158°C опять-таки нет “эквивалента” на термограмме охлаждения.

Повторное нагревание образца (третий, четвертый и т.д. циклы воспроизводят картину, приведенную на рис. 1, термограмма *в*) указывает на наличие четырех фазовых превращений в материале, максимумы которых на кривой ДСК локализованы при 196, 204, 242 и 263°C, а теплота переходов составляет 18.8, 12.0, 23.7 и 14.6 Дж/г соответственно. В области температур, близкой к 300°C, как и при первом нагревании, опять не обнаружено эндомаксимума, отвечающего высокотемпературному экзопику на кривой охлаждения.

Идентификация обнаруженных фазовых переходов ПЭФ-1 проведена с помощью РСА. На рис. 2 приведены рентгенограммы порошка с насцентной структурой и образца, отожженного при 256°C, в непосредственной близости от последнего высокотемпературного эндоэффекта на кривых нагревания (рис. 1).

Обе рентгенограммы свидетельствуют о высокой способности ПЭФ-1 к кристаллизации, на что указывает наличие более десятка брэгговских рефлексов на картине рассеяния. Обращает на себя внимание дублетный характер малоуглового рефлекса, локализованного в области дифракционных углов $2\theta \sim 3^\circ - 6^\circ$. Особенно отчетливо это видно на рентгенограмме отожженного образца (рис. 2, кривая *б*), тогда как на картине рассеяния исходного материала (рис. 2, кривая *а*), по-видимому, из-за относительно большой полуширины рефлексов

и относительной близости их положений, оба максимума сливаются.

Указанная выше область малых углов соответствует межплоскостным расстояниям ~ 2.0 нм, тогда как длина повторяющегося мотива макромолекулы ПЭФ-1 составляет величину ~ 2.4 нм. Это означает, что кристаллическая структура ПЭФ-1 характеризуется слоевой упаковкой с толщиной слоя ~ 2.0 нм, в пределах которого повторяющиеся мотивы наклонены на угол $\sim 50^\circ\text{--}60^\circ$ по отношению к плоскости слоя.

Важно также отметить, что несколько брэгговских рефлексов и, в частности, относительно интенсивный максимум с угловым положением 21.62° (рис. 2, кривая *a*) отсутствует на рентгенограмме отожженного образца (кривая *b*). Это обстоятельство свидетельствует о том, что отжиг приводит к изменению типа кристаллической структуры полимера.

Для обоих образцов дифракционная картина ПЭФ-1 может быть разбита на две части, одна из которых (один из двух малоугловых максимумов и набор брэгговских рефлексов в больших углах дифракции на рис. 2, рентгенограмма *a*), как показывает соответствующий анализ, для исходного образца отвечает моноклинной, а для отожженного образца (рентгенограмма *b*) – ромбической модификации кристаллической фазы полимера. Данное заключение находится в хорошем соответствии с результатами детального исследования структуры ПЭФ-1 в работах [19, 20].

Другая часть дифракционной картины ПЭФ-1 (второй малоугловой максимум и диффузное гало при $2\theta \sim 10^\circ\text{--}30^\circ$) отвечает рассеянию на некристаллической фазе материала. Вторую фазу можно идентифицировать, как ЖК-смектическую. Учитывая, что в данной структуре с “косой” слоевой периодичностью упаковка фрагментов цепей в пределах слоя характеризуется наличием лишь ближнего порядка, на что указывает большая полуширина диффузного гало ($\sim 5^\circ\text{--}7^\circ$), можно сделать вывод о том, что структура некристаллической фазы исходного образца относится к ЖК-смектикам S_C .

Таким образом, и исходный, и отожженный образцы ПЭФ-1 – двухфазные материалы, в которых моноклинная или ромбическая кристаллическая фаза существует со смектической фазой ЖК-компонентой типа S_C . Различие между этими образцами заключается также в разных величинах степени кристалличности, которые, как показала оценка, составляют ~ 36 и 60% , а попечные размеры кристаллитов – 20 и 25 нм соответственно.

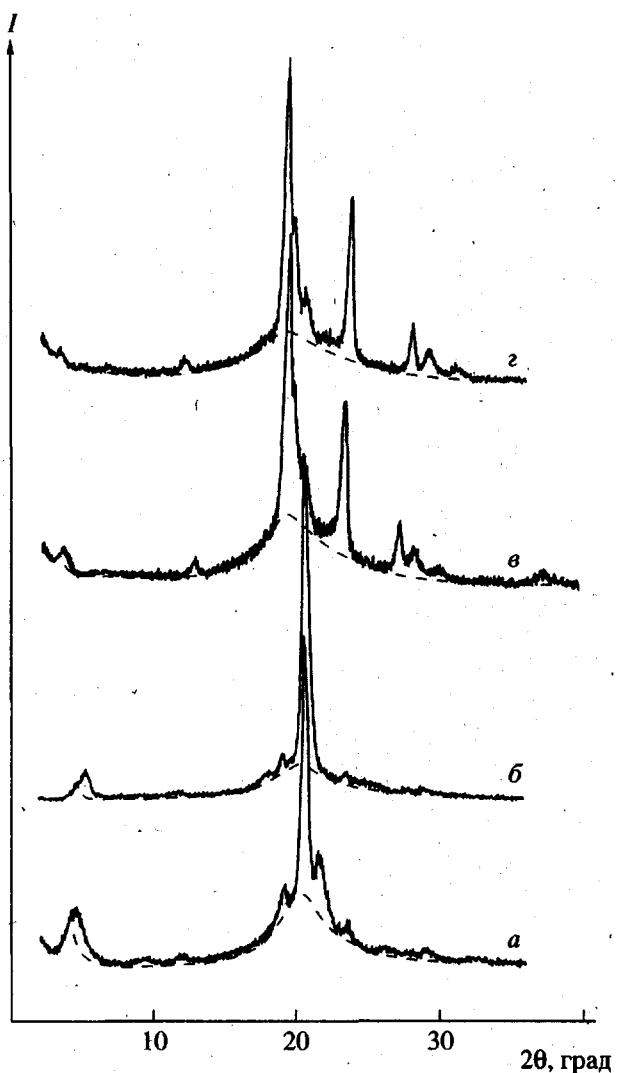


Рис. 2. Рентгенограммы порошков с насыщенной структурой (*a*, *b*) и отожженных образцов (*b*, *c*) ПЭФ-1 (*a*, *b*) и ПЭФ-2 (*c*, *d*), полученные при комнатной температуре. Штриховыми линиями показаны кривые рассеяния от некристаллической фазы материала.

Температурную эволюцию картины рассеяния исходного образца ПЭФ-1 иллюстрирует рис. 3, а на рис. 4 показаны соответствующие температурные зависимости интенсивности и углового положения основных рефлексов, обозначенных на рентгенограммах (рис. 3) цифрами 1–5.

При нагревании до $\sim 140^\circ\text{C}$ (рис. 3) качественно в материале ничего не меняется за исключением смещения рефлексов в сторону меньших углов, что соответствует обычному термическому расширению вещества. В температурном интервале $140\text{--}170^\circ\text{C}$ наблюдается погасание рефлекса 1 (рис. 3 и 4), отвечающего за слоевую периодичность некристаллической фазы полимера. Иными

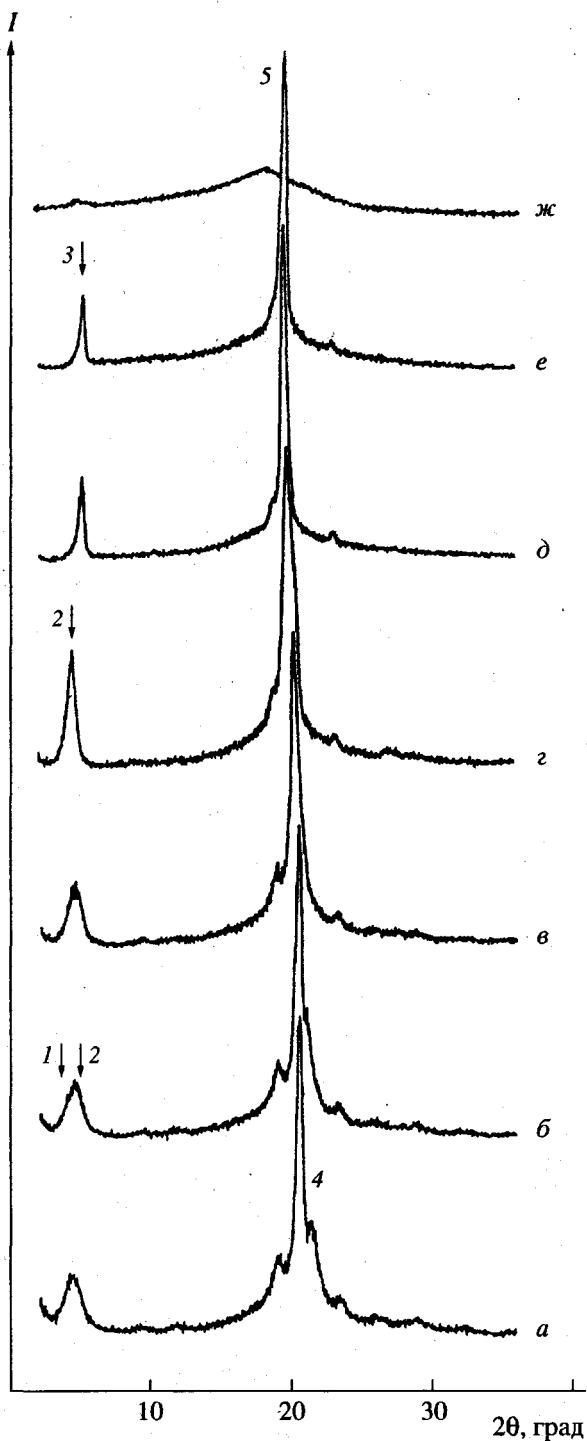


Рис. 3. Рентгенограммы исходного образца ПЭФ-1, полученные при нагревании до 63 (а), 117 (б), 152 (в), 178 (г), 230 (д), 256 (е) и 280°C (ж).

словами 64% материала, обладающего смектической ЖК-структурой типа S_C плавится, тогда как кристаллическая фаза лишь подвергается отжигу в этой температурной области. Напомним, что именно в данном интервале температур происходит размягчение материала [17], а на кривой ДСК

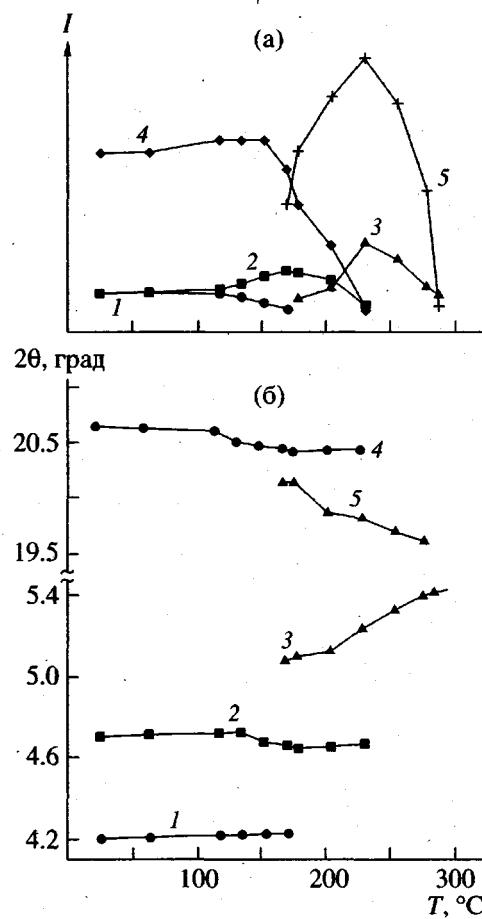


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности (а) и углового положения (б) основных рефлексов на рентгенограмме ПЭФ-1. Номера кривых соответствуют номерам рефлексов на рис. 3.

(рис. 1, термограмма а) наблюдается эндомаксимум.

При дальнейшем нагревании (рис. 3) в области 170–200°C погасают рефлексы моноклинной кристаллической фазы, в частности 2 и 4 (рис. 4). При этом параллельно начинает развиваться новая группа брэгговских рефлексов (в том числе и максимумы 3 и 5), отвечающих, как показал соответствующий анализ, той самой ромбической кристаллической модификации, которая характерна для отожженного образца, описанного выше (рис. 2, рентгенограмма б). Это означает, что в данном температурном интервале, которому соответствует еще один эндоэффект на ДСК-кривой (рис. 1, термограмма а), происходит полиморфное превращение типа кристалл 1–кристалл 2. В "чистом" виде рентгенограмма ромбической кристаллической фазы представлена на рис. 3 при 256°C.

Согласно данным работы [19], ромбическая кристаллическая фаза ПЭФ-1 идентифицирована как ЖК-смектик типа S_H . Как недавно установлено для низкомолекулярных кристаллов [21], высокоупорядоченные смектические структуры типа S_G и S_H относятся к истинным кристаллам. Однако мы будем придерживаться прежней терминологии, принятой в работах [19, 20], чтобы дифференцировать подобные структуры от полимерных ламелярных кристаллов.

После нагревания до 256°C и выдержки при этой температуре ПЭФ-1 был охлажден. Именно так получили отожженный образец, рентгенограмма которого представлена на рис. 2 (кривая б). Повторное нагревание уже отожженного материала до 260°C (данные в работе не приведены) показало, что фазовое превращение кристалл I-смектик S_H воспроизводится, демонстрируя обратимый характер, как это и должно быть для фазового перехода первого рода.

Воспроизводится также процесс восстановления смектической ЖК-фазы типа S_C при охлаждении полимера с той лишь разницей, что при повторном нагревании образца переход из смектического в нематическое ЖК-состояние (или состояние изотропного расплава, которые неразличимы рентгеновским методом для изотропного материала) происходит при несколько более высокой температуре 196°C (рис. 1, термограмма в).

При дальнейшем нагревании образца при 267°C наблюдается плавление смектической фазы S_H (рис. 1, кривая а). Материал становится однофазным, а его структура, на рентгенограмме которой наблюдается лишь аморфное гало (рис. 3), отвечает нематическому ЖК-состоянию или состоянию изотропного расплава.

Полисебацинатдиоксидифенилизофталат (ПЭФ-2)

Одна из попыток модифицировать ПЭФ-1 заключалась в увеличении ароматического фрагмента за счет присоединения остатков ИФК. Как будет показано ниже, это привело к существенному "обеднению" картины фазовых превращений в системе.

На рис. 1 (кривая г) представлена термограмма первого нагревания порошка ПЭФ-2 с насцентной структурой, на которой наблюдается ступенчатое изменение кривой, характерное для процесса стеклования, в области 40–70°C, а также два эндомаксимума в температурных интервалах 170–200 и 250–300°C с теплотой переходов 1.1 и 4.6 Дж/г. ДСК-кривые охлаждения и повторного

нагревания (в работе не приведены) воспроизводят в соответствующем порядке те же события, что и на термограмме первого нагревания.

На рис. 2 показаны рентгенограммы порошка с насцентной структурой (рентгенограмма в) и отожженного при 270°C образца (рентгенограмма г). Как и ПЭФ-1, ПЭФ-2 хорошо кристаллизуется, о чем свидетельствует наличие множества рефлексов на картине рассеяния. Соответствующий анализ показал, что материал обладает двухфазной структурой, причем одна из фаз кристаллическая с триклинической решеткой, а вторая – жидкокристаллическая, находящаяся при 20°C в стеклообразном состоянии.

Как оказалось, степень кристалличности порошка с насцентной структурой составляет 28%, тогда как 72% материала обладают смектической ЖК-структурой типа S_C . У отожженного ПЭФ-2 степень кристалличности повышается до 64%, тогда как структура некристаллической фазовой компоненты – ЖК нематическая (или стеклообразная аморфная), поскольку слоевая периодичность исчезает.

При анализе рентгенограмм исходного материала, полученных в процессе нагревания образца (рентгенограммы в статье не приведены), обнаружено, что в области 170–200°C происходит превращение смектической ЖК-фазы типа S_C в нематическую ЖК-фазу (или изотропный расплав). По-видимому, в данном случае более упорядоченная ЖК-структура некристаллической фазовой компоненты присуща лишь насцентному полимеру.

При дальнейшем нагревании в области 250–300°C наблюдается плавление кристаллической фазы материала, который становится однофазным и обладает либо нематической ЖК-структурой, либо характеризуется наличием ближнего порядка, свойственного обычной жидкости. Как уже отмечено, эти два фазовых состояния неразличимы методом РСА для изотропного образца.

Борсодержащие сополиэфиры ПЭФ-3 и ПЭФ-4 (сополисебацинат-м- карборандикарбоксиатдиоксидифенилоксиды)

Как следует из таблицы, ПЭФ-3 и ПЭФ-4 отличаются от своего полностью органического аналога ПЭФ-2 заменой остатка ИФК на остаток КДК.

На рис. 5 приведены данные ДСК для двух борсодержащих сополиэфиров. На термограмме нагревания ПЭФ-3 (рис. 5, кривая а) можно выделить ступенчатое изменение кривой, характерное

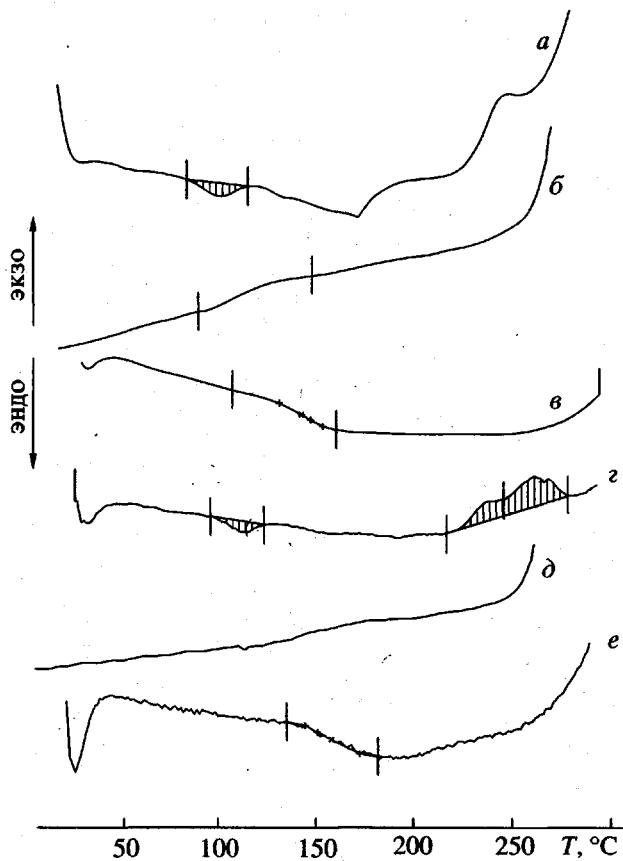


Рис. 5. Термограммы, полученные при нагревании (а, г), охлаждении (б, д) и повторном нагревании (в, е) со скоростью 20 град/мин порошков с насcentной структурой образцов ПЭФ-3 (а-е) и ПЭФ-4 (г-е).

для процесса стеклования, в области 50–80°C, а также два эндоэффекта, один из которых локализован в температурном интервале 95–135°C, а максимум другого наблюдается при 200°C с теплотой переходов 6.2 и 32 Дж/г соответственно. Согласно данным работы [22], выше этой температуры начинается процесс активной термосшивки полимера с образованием трехмерной сетки, отражающийся, в частности, в наличии экзоэффекта при 290°C на кривой ДСК.

Действительно, при охлаждении образца от 350°C (рис. 5, кривая б) и повторном нагревании (кривая в) на термограммах наблюдается лишь ступенчатое изменение кривой ($T_c = 150$ –160°C), отражающее процесс смещения в высокотемпературную область температуры стеклования полимера, что, по-видимому, естественно, поскольку материал фактически стал другим в результате термосшивки.

Близкая к описанной картина наблюдается и для ПЭФ-4. При нагревании на кривой ДСК (рис. 5,

кривая г) можно видеть эндомаксимум в температурном интервале 90–120°C и широкий эндоэффект, простирающийся от 130 до 220°C с теплотой переходов 2.8 и 18.5 Дж/г. Термограммы охлаждения (кривая д) и повторного нагревания (кривая е) отражают лишь наличие процесса стеклования полимера с $T_c = 158°C$.

Последовательность фазовых превращений порошка с насcentной структурой ПЭФ-3 иллюстрирует рис. 6, на котором приведены рентгенограммы полимера, полученные при комнатной и повышенных температурах.

Соответствующий анализ показывает, что структура исходного образца (рис. 6, кривая а) характеризуется ромбической кристаллической упаковкой. Существенно большие величины полуширин рефлексов ~0.8°–0.9° (по сравнению с 0.46° для ПЭФ-1, например) указывают на относительно малые поперечные размеры кристаллитов, равные в среднем 10 нм, и высокую дефектность кристаллической фазы, что свидетельствует о понижении способности полимера к кристаллизации при введении в его макромолекулы борсодержащих фрагментов. Тем не менее величина степени кристалличности исходного образца оказалась довольно высокой и составляет 48%. Материал, так же как ПЭФ-1 и ПЭФ-2, двухфазен: кристаллическая ромбическая фазовая компонента сосуществует с некристаллической фазовой составляющей, обладающей структурой ЖК-смектика типа S_C .

При нагревании образца в области 95–135°C на рентгенограмме (рис. 6, кривая б) погасает часть брэгговских рефлексов, свидетельствуя о полиморфном превращении типа кристалл 1-смектик S_h . Теплота превращения равна 6.2 Дж/г, что близко к величине для аналогичного перехода ПЭФ-1 (5.5 Дж/г).

При дальнейшем нагревании образца в интервале 135–185°C (рис. 6, кривая в) наблюдаются лишь явления, связанные с отжигом полимера: размеры кристаллитов возрастают до 15 нм, кристаллическая структура становится более совершенной. Однако дополнительное нагревание всего лишь на 9°C приводит к резкому изменению дифракционной картины рассеяния при 194°C (кривая г), причем трансформация структуры происходит в столь узком интервале температур, что момент сосуществования "старой" и "новой" фаз не удается зафиксировать экспериментально. Особенно хорошо момент перехода виден на температурной зависимости угловых положений основных рефлексов ПЭФ-3, представленной на рис. 7. Два рефлекса ромбической фазы (показаны

светлыми и темными точками) при нагревании сближаются и сливаются в единый максимум.

Анализируя рентгенограмму на рис. 6 (кривая γ) следует заключить, что со смектической ЖК-фазой типа S_C ничего особенного не произошло. Рассеянию на этой фазовой компоненте при 194°C по-прежнему соответствует малоугловой рефлекс при $2\theta = 5.1^\circ$ и аморфное гало, максимум которого локализован при 17.85° . При 219°C малоугловой рефлекс исчезает на рентгенограмме, свидетельствуя о плавлении смектической S_C структуры, и на рентгенограмме (рис. 6, кривая δ) наблюдается единственный мощный рефлекс с угловым положением, равным 19.51° , и очень малой полушириной 0.21° , что соответствует величине поперечного размера областей когерентного рассеяния как минимум $40-50$ нм.

Такая картина типична для мезоморфных структур типа колончатой мезофазы [2-10], обладающей двумерной псевдогексагональной упаковкой центров конформационно разупорядоченных макромолекул. Конформационное разупорядочение связано с возбуждением в таком состоянии высокочастотных ротационно-колебательных движений фрагментов цепей [10]. Как известно, плотнейшая упаковка тел вращения, обладающих цилиндрической симметрией, – гексагональная. Наличие лишь одного рефлекса на рентгенограмме обусловлено развитием в данном мезоморфном состоянии случайных смещений макромолекул относительно друг друга в продольном направлении, приводящих к резкому падению интенсивности с увеличением дифракционного угла.

Таким образом, в температурном интервале $194-232^\circ\text{C}$ ПЭФ-3 обладает двухфазной структурой, в которой сначала смектическая, а затем нематическая ЖК-фаза существует с колончатой мезофазой. И хотя, как показывает оценка, доля второй фазовой компоненты не превышает 10%, совершенно очевидно, что ее формирование в материале обусловлено введением в макромолекулу полимера остатка КДК в количестве 10% (совпадение двух цифр, по всей вероятности, случайно). По-видимому, это первое наблюдение колончатой мезофазы для подобных систем.

Нетрудно заметить, что значение $2\theta = 19.51^\circ$ при 219°C основного рефлекса колончатой мезофазы очень близко (с учетом коэффициента температурного расширения) к соответствующей величине для мезофазы ПЭ, которая, согласно данным работ [9, 10], равна 20.50° при 140°C . Вероятно, это означает, что именно последовательности метиленовых фрагментов исследуемого сополимера

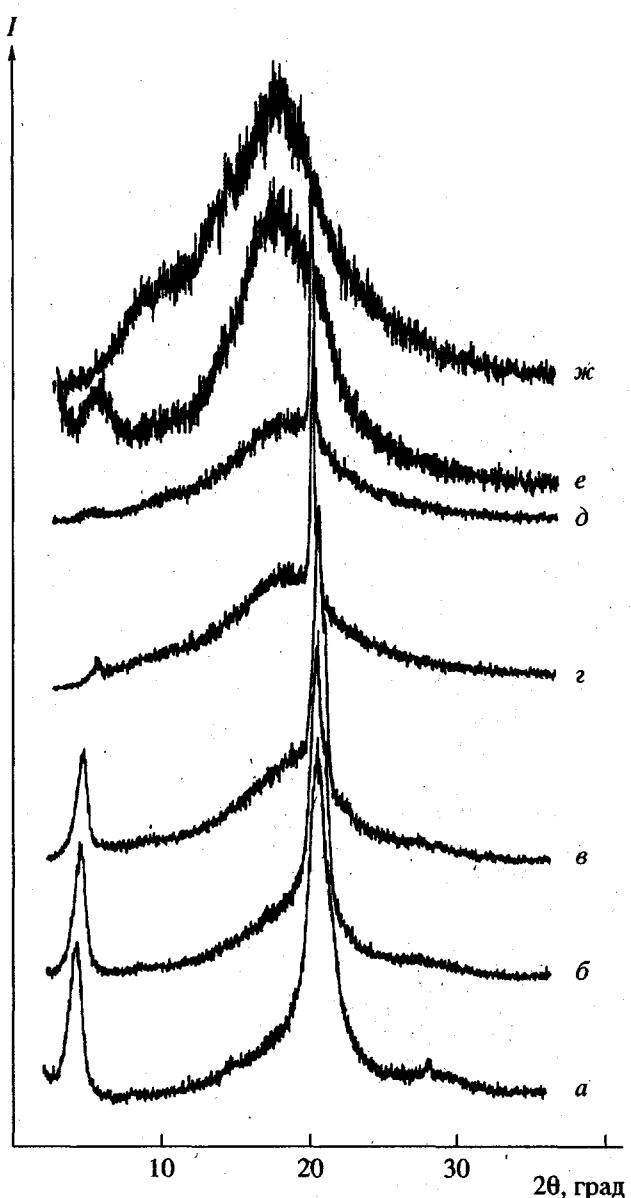


Рис. 6. Рентгенограммы исходного образца ПЭФ-3, полученные при 25 (а), 135 (б), 160 (в), 194 (г) и 219°C (д), а также образца ПЭФ-4, полученные при 25 (е) и 134°C (ж).

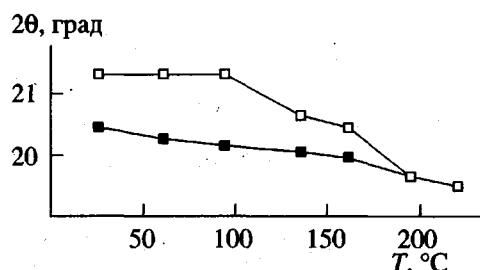


Рис. 7. Температурные зависимости углового положения основных рефлексов на рентгенограмме ПЭФ-3. Пояснения в тексте.

переходят в мезофазное состояние при введении в цепь громоздких борсодержащих групп.

При нагревании выше 230°C колончатая мезофаза также плавится, материал становится однодоменным и обладает структурой либо нематического состояния, либо изотропного расплава.

Вопреки естественному ожиданию, как оказалось, увеличение концентрации борсодержащих фрагментов в макромолекулах с 10 до 25% приводит к потере способности полимера к формированию колончатой мезофазы. На рис. 6 (кривая e) приведена рентгенограмма, полученная для порошка с насcentной структурой образца ПЭФ-4. Как можно видеть, полимер даже не кристаллизуется. На картине рассеяния наблюдается лишь малоугловой рефлекс, отвечающий слоевой периодичности, и гало, указывающее на наличие лишь ближнего порядка внутри слоя.

Материал однофазен и обладает строением типа ЖК-смектика S_C , который в интервале 90–120°C плавится и переходит либо в ЖК-нематик, либо в состояние изотропного расплава (рис. 6, кривая ж). При охлаждении до комнатной температуры эта аморфноподобная структура сохраняется, демонстрируя необратимый характер процессов при нагревании полимера.

Авторы из России выражают искреннюю признательность немецким коллегам за возможность проведения значительной части измерений в Max Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz, Germany).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ciferri A. // Polymer Liquid Crystals / Ed. by Ciferri A., Krigbaum W. R., Meyer R.B. New York: Acad. Press, 1994. P. 63.
2. Wunderlich B., Möller M., Grebowicz J., Baur H. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 87. P. 1.
3. Godovsky Yu.L., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 88. P. 129.
4. Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // Liquid-Crystal Polymers / Ed. by Plate' N.A. New York: Plenum Press, 1995. P. 125.
5. Schneider N.S., Desper C.R., Bers J.J. // Liquid Crystalline Order in Polymers / Ed. by Blumstein A. New York: Acad. Press, 1985. P. 299.
6. Kulchikhin V.G., Antipov E.M., Borisenkova E.K., Tur D.R. // Liquid Crystalline and Mesophase Poly-
- mers / Ed. by Shibaev V.P., Lam L. New York: Springer-Verlag, 1994. P. 258.
7. Schilling F.C., Lovinger A.K., Davis D.D., Bovey F.A. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 11. P. 2854.
8. Patnaik S.S., Greso A.J., Farmer B.L. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5115.
9. Keller A., Ungar G. // Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. P. 1683.
10. Antipov E.M., Kulchikhin V.G., Plate' N.A. // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. № 17. P. 1188.
11. Antipov E.M., Arthamonova S.D., Volegova I.A., Godovsky Yu.K., Stamm M., Fischer E.W. // Liquid-Crystalline Polymer Systems / Ed. by Isayev A.I., Kyu T., Cheng S.Z.D. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1996. Ch. 17. P. 259.
12. Антипов Е.М. // Тез. докл. 18-го Симпозиума по реологии полимеров. Карабарово, 1996. Р. 16.
13. Ungar G., Zhou J., Percec V., Chu P. // Macromol. Symp. 1996. V. 98. P. 951.
14. Ungar G., Feijoo J.L., Percec V., Yourd R. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 4. P. 953.
15. Ungar G., Feijoo J.L., Percec V., Yourd R. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 5. P. 1168.
16. Войтекунас В.Ю., Васнецов В.А., Маркова Г.Д., Дубовик И.И., Виноградова С.В., Папков В.С., Абдуллин Б.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 933.
17. Blumstein A., Sivaramakrishnan K.N., Blumstein R.B., Clough S.B. // Polymer. 1982. V. 23. № 1. P. 47.
18. Van Luyen D., Strzelecki L. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. P. 303.
19. Krigbaum W.R., Watanabe J., Ishikawa T. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 8. P. 1271.
20. Maeda Y., Watanabe J. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 14. P. 4042.
21. De Gennes P.G., Prost J. // The Physics of Liquid Crystals. New York: Clarendon, 1993.
22. Vinogradova S.V., Valetsky P.M., Bekasova N.I. // Advances in Synthesis of Carborane-containing Polymers by Polycondensation: Chemical reviews / Ed. by Vol'pin M.E. Harwood: Harwood Academy, 1993. V. 18. Pt. 1. P. 39, 48.

A Comparative Analysis of the Structure of Thermotropic Liquid-Crystalline Boron-Containing Copolyethers and Their Organic Analogs

E. M. Antipov*, V. M. Polikarpov*, V. Yu. Voitekunas**, V. A. Vasnev**,
M. Stamm***, and N. A. Platé*

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

***Max Planck Institute for Polymer Research,
Ackermannweg 10, Postfach 3148, D-55128 Mainz, Germany

Abstract—Temperature variation of the structure of recently synthesized copolyethers, where (in contrast to the fully organic analogs) a columnar mesophase having a two-dimensional pseudohexagonal packing of the conformationally disordered chains was observed for the first time, was studied by X-ray diffraction and DSC. The copolyethers of different composition were studied in the form of cold-pressed isotropic powders, having a nascent structure, and annealed samples. It was found that variation of the chemical structure allows different types of the ordered forms known in polymers to be observed according to the scheme: crystal— S_H LC smectic—columnar mesophase— S_C LC smectic—LC nematic—isotropic melt.