

УДК 541.64:539.2

# ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРЯДКА В ТЕРМОТРОПНЫХ СОПОЛИМЕРАХ, С РАЗЛИЧНЫМИ ГИБКИМИ РАЗВЯЗКАМИ И МЕЗОГЕННЫМИ ФРАГМЕНТАМИ БОЛЬШОЙ АСИММЕТРИИ<sup>1</sup>

© 2000 г. Б. З. Волчек, [А. В. Пуркина], Д. А. Медведева, С. В. Шилов

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

Поступила в редакцию 25.01.99 г.

Принята в печать 22.04.99 г.

Конформационные, ориентационные и термодинамические характеристики ряда линейных статистических сополимеров, содержащих мезогенные фрагменты большой асимметрии и гибкие фрагменты различной длины и химического строения, были исследованы методами ИК-спектроскопии, РСА и калориметрии. Показано, что смектический тип порядка наблюдается в этих полимерах за счет полной или частичной сегрегации мезогенных фрагментов цепи без изменения конформационного состава гибких развязок, характерного для соответствующих гомополимеров. Структурный порядок таких сополимеров в ЖК-состоянии, подобен порядку, наблюдаемому в этом состоянии для жесткоцепных термотропных статистических сополимеров.

На ряде примеров было показано [1–3], что, несмотря на химическую гетерогенность, статистические сополимеры способны образовывать ЖК-порядок в расплаве. Интерес к исследованию таких систем обусловлен, с одной стороны, возможностью варьировать характеристики ЖК-порядка в зависимости от химического состава сополимеров (температура изотропизации, температурный интервал существования ЖК-порядка и т.д.), с другой – возможностью на примере таких систем рассмотреть некоторые общие закономерности образования ЖК-порядка в полимерных расплавах. Ранее [4] нами были исследованы закономерности образования ЖК-порядка в расплавах ряда RF-сополимеров, мезогенные фрагменты которых не способны образовывать такой порядок. В этом случае реализация ЖК-порядка смектического типа обеспечивается конформационными возможностями гибкой развязки, приводящими к приблизительному равенству длины различных мезогенных фрагментов без значительного

нарушения межмолекулярных взаимодействий мезогенов. В случае жесткоцепных статистических сополимеров было показано [5], что образование в них смектического порядка связано с другим механизмом, а именно сегрегацией однородных по химическому составу и геометрическим размерам фрагментов цепей. В настоящей работе изучен механизм образования ЖК-порядка в гибких RF-сополимерах, мезогенные фрагменты в них сами способны образовывать ЖК-порядок в расплаве. Объектами исследования служили статистические сополимеры, мономерные звенья которых содержат одни и те же мезогенные фрагменты терефталоил-ди-*n*-оксибензоата (ТОБ)  $-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$ , разделенные либо метиленовыми развязками различной длины, либо метиленовой и оксиэтиленовой развязками. Были получены ориентационные и конформационные характеристики различных фрагментов изученных сополимеров. Результаты сопоставлены с этими же характеристиками для соответствующих гомополимеров, исследованных ранее [6].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33281а).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основной метод исследования ориентационных и конформационных характеристик сополимеров – ИК-спектроскопия. Результаты дополняли данными ДСК, РСА и поляризационной микроскопии. Синтез полимеров описан в работе [7]. Использование при синтезе полностью дейтерированного декаэтиленгликоля позволило по ИК-спектрам определять отдельно конформационные и ориентационные характеристики связок различной длины и химической структуры, включенных в молекулярную цепь сополимеров. Ориентацию образцов проводили путем механического растяжения пленок (при 20°C) или же приложением сдвигового напряжения к ЖК- или изотропному расплавам полимеров. Параметр порядка  $S$  мезогенных  $S_m$  и гибких  $S_f$  фрагментов в ориентированных образцах определяли по формуле  $S = (R - 1)/(R + 2)1/(1 - 1.5 \cos^2\theta)$ , где  $R = A_{||}/A_{\perp}$  ( $R$  – дихроизм поглощения,  $A_{||}$  и  $A_{\perp}$  – оптические плотности полос поглощения при направлении падающего излучения параллельно и перпендикулярно направлению ориентации полимеров,  $\theta$  – угол между моментом перехода для данной полосы поглощения и осью соответствующего сегмента цепи). Параметр порядка  $S_m$  находили по полосе 1600  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) бензольного кольца.

Как и ранее [4] для этой полосы угол  $\theta$  принимали равным 19°. Для определения параметра порядка полиметиленовых фрагментов использовали полосу поглощения 2920  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ ,  $\theta_H = 75^\circ$  и полосу поглощения 2250  $\text{cm}^{-1}$  –  $\nu_{as}(\text{CD}_2)$ ,  $\theta_D = 90^\circ$  [4]. Более неопределенным является выбор угла  $\theta$  для полосы  $\nu(\text{CH}_2)$  колебаний  $\text{CH}_2$ -групп, входящих в оксиэтиленовую цепь. В полимерах, содержащих этот фрагмент, вместо колебаний  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$ , характерных для полиметиленовых последовательностей, наблюдается довольно широкая полоса 2885  $\text{cm}^{-1}$ , которая имеет  $\pi$ -дихроизм. Однозначного объяснения данного факта сейчас не имеется. Это может быть связано либо с влиянием атома кислорода на такое колебание, либо с конформационными особенностями фрагмента ПОЭ.

Учитывая сказанное, величину  $\theta$  для описанного колебания принимали равной нулю, т.е. определяли возможное минимальное значение параметра порядка этого фрагмента. Соотношение *транс*-*гош*-изомеров в метиленовой связке в зависимости от температуры находили по соотношению оптических плотностей полос  $\nu(\text{CH}_2)$  колебаний – 1470  $\text{cm}^{-1}$  для *транс*-конформации и 1460  $\text{cm}^{-1}$  для *гош*-конформации  $\text{CH}_2$ -групп. Этот же параметр определяли по отношению  $S_f/S_m$  [6]

и по сравнению со значениями, полученными экспериментально для соответствующих гомополимеров. Для определения конформационного состава связки, содержащей этиленгликоловую последовательность в сополимере, использовали только сравнение отношения  $S_{\text{гПЭГ}}/S_m$  в сополимере и гомополимере, содержащим эту же связку. Отметим, что соотношение  $S_f/S_m$  в исследованных системах не зависит от степени ориентации образца, а определяется только конформационными характеристиками гибкой связки. Температурные зависимости параметров порядка при нагревании образца до температур на 3–5°C ниже их перехода в двухфазную область, при первом и втором нагревании практически совпадают, что означает отсутствие деструкции образца и значительной макроразориентации доменов при этом режиме нагревания.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены некоторые характеристики исследованных полимеров, а на рис. 1 – их термограммы. Температуры перехода из частично кристаллического в ЖК-состояние и ЖК-расплавов в изотропное состояние, определенные методом ДСК и поляризационной микроскопии, практически совпадают между собой. В соответствии с рентгеноструктурными данными, в ЖК-состоянии всех сополимеров наблюдается слоистая структура с межслоевыми расстояниями, приведенными в табл. 1. По данным ДСК и РСА, все сополимеры образуют не только ЖК-состояние, но в той или иной степени кристалличны.

### *Сополимер с декаметиленовыми и тетраоксиэтиленовыми связками*

Интерес к структурной организации этого сополимера в ЖК-состоянии связан с тем, что гибкие связки, включенные в его молекулярные цепи, имеют различное химическое строение. По рентгеноструктурным, поляризационно-микроскопическим и калориметрическим данным этот полимер, несмотря на химическую неоднородность связок, образует как ЖК-, так и кристаллический порядок. В ЖК-состоянии наблюдается слоистая структура с межслоевым расстоянием ~29.4 Å (табл. 1).

Отжиг образца при 140–180°C не приводит к изменению вида термограмм. Широкий температурный интервал бифазной области (~40°C) и значительно меньшее значение  $\Delta H$  при переходе ЖК-состояние–изотропное состояние, наблюдавшиеся в этом сополимере по сравнению с их значениями для гомополимера ТОБ-10, могут быть

Таблица 1. Характеристики исследованных полимеров

Полимер	Развязка 1	Развязка 2	Температура переходов*, °С		$\Delta H$ , Дж/г	Межслоевое расстояние (эксперимент), Å
			К-ЖК	ЖК-И		
ТОБ-10	$-(CH_2)_{10}-$		230	290	21.5	30
ТОБ-6	$-(CH_2)_6-$		260	320	23.6	26.5
ТОБ-4	$-(CH_2)_4-$		300	>360	Не определено	<25
ТОБ-4-ПЭГ	$-(O-CH_2-CH_2-O)_4-$		150	210	То же	31
ТОБ-7	$-(CH_2)_7-$		180	312	17.3	23.5
ТОБ-6-ТОБ-10**	$-(CH_2)_{10}-$	$-(CH_2)_6-$	210	300	11.4	27.1
ТОБ-4-ТОБ-10**	$-(CH_2)_{10}-$	$-(CH_2)_4-$	240	340	6.1	26.4
ТОБ-7-ТОБ-10**	$-(CH_2)_{10}-$	$-(CH_2)_7-$	170	280	9.3	28.6
ТОБ-4-ПЭГ-ТОБ-10**	$-(CH_2)_{10}-$	$-(O-CH_2-CH_2-O)_4-$	190	270	3.9	29.4

\* К – частично кристаллическое состояние, И – изотропное.

\*\* Соотношение развязок 1 : 1.

связаны помимо возможной полидисперсности образца [8] с химической гетерогенностью сополимера, а также с частичной его деструкцией при температуре  $\sim 300^\circ\text{C}$ . На возможность частичной деструкции образца указывает тот факт, что, при нагревании до  $300^\circ\text{C}$  и переходе его в изотропное состояние и вторичном нагревании, каких-либо структурных переходов методом ДСК не фиксируется. Обратимость характеристик, однако, сохраняется при прогревании образца до перехода его в бифазную область.

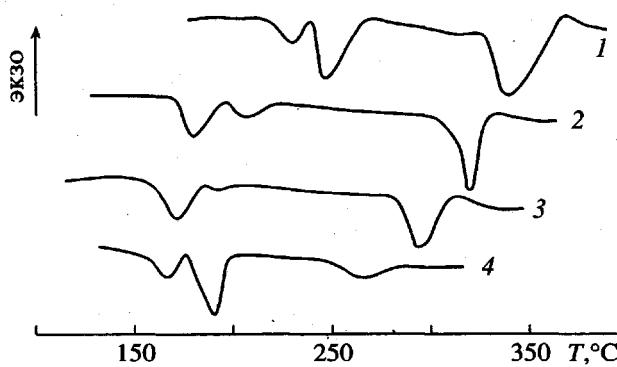


Рис. 1. Термограммы полимеров ТОБ-4-ТОБ-10 (1), ТОБ-6-ТОБ-10 (2), ТОБ-7-ТОБ-10 (3) и ТОБ-4-ПЭГ-ТОБ-10 (4).

На рис. 2а приведены температурные зависимости  $S_m$ ,  $S_{\text{г пэг}}/S_m$  и  $S_{\text{г 10}}/S_m$ . (Здесь и далее при обозначении параметра порядка гибкой  $S_{\text{г}}$  развязки число соответствует количеству метиленовых групп в ней.) Значения  $S_m$  ниже полученных нами для гомополимера ТОБ-10 и приблизительно равны значениям, характерным для гомополимера ТОБ-4-ПЭГ (табл. 2). Это можно было бы трактовать как результат ухудшения межмолекулярной укладки мезогенов в сополимере. Данное утверждение в достаточной степени справедливо в том случае, если, как и в ТОБ-10, значение  $S_m$  являлось бы равновесным. В случае сополимера ТОБ-4-ПЭГ справедливость этого утверждения не очевидна, так как в зависимости от условий ориентации мезогенные фрагменты этого полимера ориентируются либо параллельно, либо перпендикулярно направлению ориентации, а значит достижение совершенной ориентации проблематично. Несовершенство ориентации, как отмечено выше, не сказывается на отношениях  $S_{\text{г 10}}/S_m$  и  $S_{\text{г пэг}}/S_m$ , которые использованы нами для оценки конформационного состояния развязки. Как видно из рис. 2а обе развязки ориентированы, о чем свидетельствуют не нулевые значения отношений  $S_{\text{г 10}}/S_m$  и  $S_{\text{г пэг}}/S_m$ . Это обстоятельство прямо указывает на то, что обе развязки сополимера (декаметиленовая и тетраоксиэтиленовая) принимают участие в образовании ЖК-порядка.

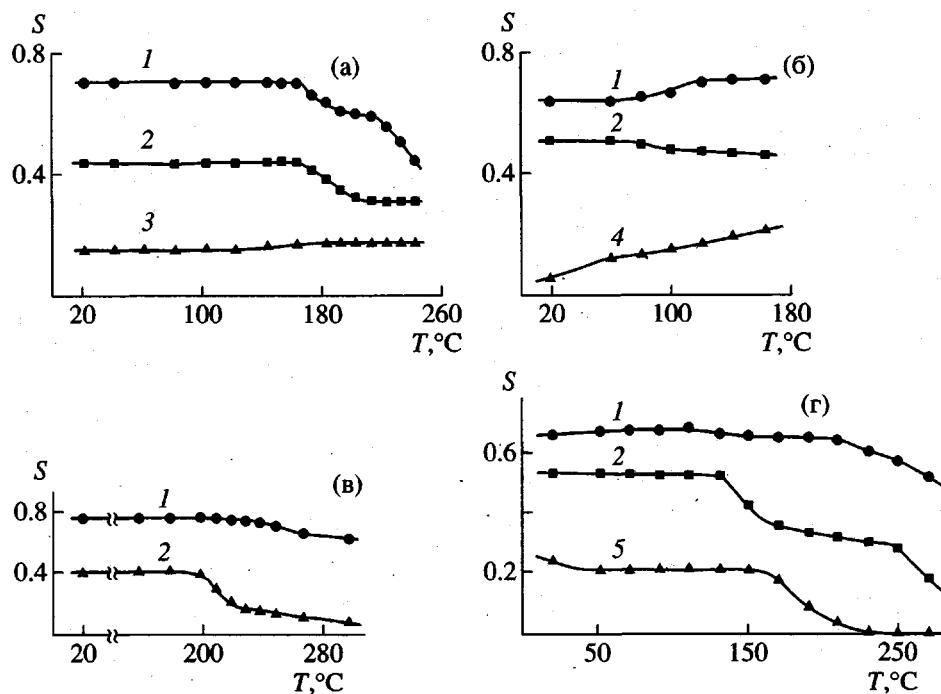


Рис. 2. Температурная зависимость  $S_M$  (1),  $S_{r10}/S_M$  (2),  $S_{rPzG}/S_M$  (3),  $S_{r6}/S_M$  (4) и  $S_{r7}/S_M$  (5) полимеров ТОБ-4-ПЭГ-ТОБ-10 (а), ТОБ-6-ТОБ-10 (б), ТОБ-4-ТОБ-10 (в) и ТОБ-7-ТОБ-10 (г).

Как видно из табл. 2, значение  $S_{r10}/S_M$  в ЖК-состоянии, характеризующее конформационное строение декаметиленовой развязки в сополимере, равно  $\sim 0.3$ . Это значение в соответствии с расчетом, связывающим его с конформацией декаметиленовой развязки [6], свидетельствует о том, что в сополимере она вытянута, и длина мономера, содержащего эту развязку  $\sim 29\text{--}30 \text{ \AA}$ . Отношение  $S_{rPzG}/S_M$ , характеризующее конформационное состояние тетраоксиэтиленовой развязки в сополимере, сравнимо с величиной указанного отношения, полученной нами для гомополимера ТОБ-4-ПЭГ. Это означает, что конформационное состояние ПЭГ-фрагмента в обоих полимерах одинаково. Известно [9], что ТОБ-4-ПЭГ в зависимости от температуры образует смектические  $S_C$ - и  $S_A$ -фазы в ЖК-состоянии. В соответствии с теоретическим расчетом в ЖК-состоянии гомополимеров с оксиэтиленовыми развязками реализуются такие конформации развязки, которые обеспечивают соосность мезогенов между собой, а сама развязка практически вытянута [10]. Таким образом, несмотря на разную химическую структуру развязок сополимера, его молекулярную цепь в ЖК-состоянии можно представить состоящей из приблизительно равных отрезков длиной  $31 \text{ \AA}$ .

Наличие в составных звеньях сополимера различных фрагментов не способствует образованию трехмерного порядка, однако и не препятст-

вует реализации смектического ЖК-порядка с межслоевым расстоянием, близким к длине составляющих его фрагментов. Наличие разнородных по химическому составу смектических слоев может приводить к гетерогенной структуре ЖК-

Таблица 2. Ориентационные характеристики исследуемых полимеров

Полимер	Частично кристаллическое состояние			Жидкокристаллическое состояние	
	$S_M$	$S_{r10}/S_M$	$S_a/S_M$	$S_{r10}/S_M$	$S_a/S_M$
ТОБ-10	0.8	0.74	—	0.4	—
ТОБ-6	0.8	—	0.42	—	0.18
ТОБ-4	0.7	—	0.04	—	0
ТОБ-7	0.6	—	0.46	—	0.25
ТОБ-4-ПЭГ	0.73	—	0.17	—	0.12
ТОБ-6-ТОБ-10	0.86	0.7	0.35	0.35	0.16
ТОБ-4-ТОБ-10	0.82	0.7	0.04	0.45	0
ТОБ-7-ТОБ-10	0.7	0.55	0.18	0.35	0.08
ТОБ-4-ПЭГ-ТОБ-10	0.63	0.5	0.17	0.3	0.17

\* Индекс "а" соответствует г6 – для ТОБ-6 и ТОБ-6-ТОБ-10, г4 – для ТОБ-4 и ТОБ-4-ТОБ-10, г7 – для ТОБ-7 и ТОБ-7-ТОБ-10, г ПЭГ – для ТОБ-4-ПЭГ и ТОБ-4-ПЭГ-ТОБ-10.

доменов, что обуславливает расширение бифазной области в сополимере.

Отношение  $S_{r10}/S_m$  в частично кристаллическом состоянии сополимера больше наблюдаемого в ЖК-состоянии, что указывает на увеличение количества *транс*-конформаций в декаметиленовой связке сополимера при кристаллизации, однако это отношение меньше, чем полученное для гомополимера ТОБ-10 (табл. 2). Данное различие может быть связано с меньшей степенью кристалличности, реализующейся в сополимере по сравнению с гомополимером. Отношение  $S_r/\text{ПЭГ}/S_m$  практически не меняется при переходе из частично кристаллического в ЖК-состояние. Однако это не означает, что такой тип связки вообще не входит в кристаллическую часть полимера. Об этом свидетельствует тот факт, что несмотря на значительную степень кристалличности, наблюдавшуюся в гомополимере ТОБ-4-ПЭГ при переходе данного полимера из кристаллического в ЖК-состояние, это отношение также не меняется. Последнее может быть связано с тем, что период идентичности в частично кристаллическом состоянии указанного полимера и межслоевое расстояние в ЖК-состоянии совпадают, следовательно, конформационный состав тетраоксиэтиленовой связки в обоих фазах одинаков.

#### *Сополимеры ТОБ-6-ТОБ-10 и ТОБ-4-ТОБ-10*

Длина проекций мономеров, входящих в состав этих сополимеров, в предположении полностью транс-конформаций  $\text{CH}_2$ -последовательностей связки равна  $\sim 33.4 \text{ \AA}$  для ТОБ-10,  $\sim 28.6 \text{ \AA}$  для ТОБ-6 и  $\sim 26.5 \text{ \AA}$  для ТОБ-4 [8]. По рентгенографическим данным, в гомополимерах на основе этих мономеров в ЖК-состоянии реализуется смектический порядок с межслоевыми расстояниями 30, 26.5 и  $25.5 \text{ \AA}$ . Уменьшение межслоевого расстояния в ЖК-состоянии указанных полимеров было объяснено появлением в метиленовых связках *готи*-конформаций при соосном расположении мезогенных фрагментов и гибких связок в молекуларной цепи [6]. В сополимерах ТОБ-6-ТОБ-10 и ТОБ-4-ТОБ-10, согласно ДСК, РСА и поляризационно-микроскопическим данным, наблюдается как частично кристаллическое, так и ЖК-состояние смектического типа. Межслоевое расстояние равно  $27.1 \text{ \AA}$  для сополимеров ТОБ-6-ТОБ-10 и  $26.5 \text{ \AA}$  для ТОБ-4-ТОБ-10 (табл. 1). Отжиг сополимера ТОБ-6-ТОБ-10 не приводит к изменению вида термограммы, а отжиг ТОБ-4-ТОБ-10 вызывает расщепление широкого пика при  $240^\circ\text{C}$ , отвечающего плавлению кристаллитов, на два — при  $228$  и  $243^\circ\text{C}$ . При прогревании этого сополимера до

$340^\circ\text{C}$  происходит его разложение. Значения  $S_m$  для сополимера ТОБ-6-ТОБ-10 в частично кристаллическом состоянии равно 0.8–0.9, а в ЖК-состоянии до температур на  $\sim 20^\circ\text{C}$  ниже его перехода в изотропное состояние — 0.75–0.8. Это свидетельствует о том, что ориентация образца близка к предельной и, как следствие, наблюдаемые параметры порядка  $S_m$  отвечают равновесным значениям.

Несмотря на то, что термограммы ТОБ-6-ТОБ-10 не претерпевают изменений при отжиге и остается практически неизменным отношение  $S_{r10}/S_m$ , происходит значительное увеличение отношения  $S_{r6}/S_m$  (рис. 2б). Это означает, что при отжиге конформационное состояние связки, содержащей 10 метиленовых звеньев, не изменяется, в то время как связки с шестью метиленовыми звеньями обогащаются *транс*-изомерами. Можно предположить, что при температуре отжига происходит разрушение нестабильных регулярных фрагментов, содержащих декаметиленовую связку, или возникновение более стабильных образований, включающих в себя оба типа связок. Последнее подтверждается тем, что при плавлении кристаллитов оба отношения  $S_{r10}/S_m$  и  $S_{r6}/S_m$  уменьшаются, что связано с увеличением *готи*-конформаций в обоих типах связки.

В ЖК-состоянии отношения  $S_{r10}/S_m$  и  $S_{r6}/S_m$  в сополимере ТОБ-6-ТОБ-10 практически совпадают со значениями этих отношений для соответствующих гомополимеров, что свидетельствует о совпадении конформационного строения их связок. Это подтверждается и совпадением отношений оптических плотностей полос поглощения, отвечающих *готи*- и *транс*-изомерам соответствующих связок в сополимере и гомополимере. На основании данных, полученных для гомополимеров ТОБ-6 и ТОБ-10, можно утверждать, что в сополимере ТОБ-6-ТОБ-10 длина мономерных фрагментов, содержащих декаметиленовую связку  $\sim 29$ – $30 \text{ \AA}$ , а гексаметиленовую  $\sim 26$ – $27 \text{ \AA}$ , т.е. образование ЖК-состояния не приводит к выравниванию длины связок в отличие от сополимеров на основе фумарил-ди-*n*-оксибензоата [4].

В табл. 2 представлены параметры порядка для различных фрагментов сополимера ТОБ-4-ТОБ-10. Значение  $S_m$  для этого сополимера высоко как в частично кристаллическом, так и в ЖК-состоянии и равно  $\sim 0.8$ . Как видно из рис. 2в, его падение начинается при  $290^\circ\text{C}$ , что на  $\sim 30^\circ\text{C}$  ниже температуры начала перехода его в бифазную область; при этой температуре начинается деструкция полимера. Отношение  $S_{r10}/S_m$  умень-

шается при плавлении полимера, что указывает на входжение в его кристаллическую часть мономеров с декаметиленовой развязкой. Значение  $S_{r4}/S_m$  в частично кристаллическом и ЖК-состоянии приблизительно равно нулю, что наблюдается и для гомополимера ТОБ-4. Однако, как было показано ранее [6], в ЖК-состоянии мезогенные фрагменты ТОБ-4 соосны между собой, а нулевые значения  $S_{r4}$  связаны с экстремальной зависимостью этого параметра от наличия *гош*-конформаций в тетраметиленовой развязке. Важным является тот факт, что  $S_{r4}$  в сополимере не увеличивается по сравнению с гомополимером и не может быть больше 25 Å – значения характерного для гомополимера. Величина отношения  $S_{r10}/S_m$  близка к таковой для гомополимера ТОБ-10, следовательно, длина мономерного фрагмента, содержащего декаметиленовую развязку, равна 29–30 Å.

Образование смектического порядка, наблюдаемое в большинстве полимеров, содержащих гибкие и жесткие фрагменты (RF-полимеры), связано с сегрегацией соответствующих компонентов цепи. По-видимому, этот механизм играет основную роль в образовании смектического порядка в статистических RF-сополимерах, мезогенные фрагменты которых не способны образовывать ЖК-порядок [4]. В исследованных в настоящей работе статистических полимерах асимметрия мезогенных фрагментов близка к критической. Это означает, что ЖК-порядок нематического типа может образовываться только за счет стерических ограничений на укладку макромолекул.

В случае сополимеров ТОБ-10–ТОБ-4–ПЭГ образование смектического ЖК-порядка легко объяснить тем, что, несмотря на химическую неоднородность развязок, длина мономеров практически одинакова, следовательно, образование этого порядка не вносит каких-либо изменений в конформационный состав гибких развязок, входящих в полимер. В случае сополимеров ТОБ-6–ТОБ-10 и ТОБ-4–ТОБ-10 тип упорядочения должен определяться балансом сил, связанных с сегрегацией мезогенов и изменением конформационного состояния развязок. Последнее необходимо для выравнивания длины фрагментов макромолекул. Исходя из неизменности конформационного состава развязок, содержащих 10, 6 и 4 группы  $\text{CH}_2$ , по сравнению с составом этих развязок в гомополимерах, можно было бы ожидать реализации в этих сополимерах нематического типа порядка.

Одной из причин, позволяющей объяснить экспериментально наблюдаемый в них смектический порядок, является то, что даже при случайному распределении различных фрагментов в цепи могут возникать области с полным или частич-

ным перекрыванием мезогенных фрагментов. Возможность такого типа организации в исследованных полимерах была промоделирована нами на примере двух типов цепей сополимеров ТОБ-10–ТОБ-6 и ТОБ-10–ТОБ-4. Расчет проводили исходя из положения о том, что молекулярные цепи RF-полимеров в ЖК-состоянии значительно выпрямлены [6]. В этом случае молекулярная цепь сополимеров может быть аппроксимирована жестким стержнем, состоящим из отрезков, длина которых соответствует длине мономеров, входящих в сополимер, и значение которых определено экспериментально. Отрезки, моделирующие гибкие развязки, распределены статистически по отношению к мезогенам. Составленная компьютерная программа позволила определить число мезогенов двух цепей с определенной степенью их перекрытия. Предполагая, что дефектный смектический порядок в сополимере может реализовываться при условии, что мезогенный фрагмент одной молекулы не перекрывает более чем на 70% гибкий фрагмент другой молекулы, получаем, что степень перекрытия мезогенов, участвующих в образовании смектического порядка в сополимере ТОБ-6–ТОБ-10, должна составлять 1.0–0.70, а для сополимера ТОБ-4–ТОБ-10 она равна 1.0–0.75.

Расчет показал, что для обоих сополимеров таким условиям отвечает около 50% всех мезогенов, включенных в полимерную цепь. Статистические отклонения от этой величины, полученные в 100 последовательных расчетах, моделирующих случайное распределение различных мономеров по цепи, составляют 15–20% и сильно зависят от принятой “степени полимеризации”. Эти результаты показывают, что даже при таких грубых предположениях образование смектических структур в исследованных сополимерах возможно.

Отметим, что расчет проводили для статистических условий, т.е. не учитывали возможность движения цепей относительно друг друга, а также малых локальных конформационных изменений в развязке, не отражающихся на их средних характеристиках, определяемых экспериментально. Но даже при учете этих обстоятельств, очевидно, что в таких системах не может образовываться однофазная смектическая структура. Молекулярные цепи в таких системах проходят через нематические и смектические области различной дефектности. Предполагаемая структура подобна той, которая ранее была предложена в работе [5] для объяснения образования смектического ЖК-порядка в жесткоцепных апериодических системах. Размеры смектических слоев как вдоль, так и поперек слоя, неоднородны. Уменьшение регулярности укладки цепей в исследован-

ных ЖК-системах находит свое отражение в термодинамических характеристиках, которые значительно ниже, чем в гомополимерах (табл. 1).

С особенностью ЖК-структуры в таких сополимерах может быть связана меньшая температурная зависимость  $S_m$  и большие значения отношения  $S_{r10}/S_m$ , наблюдаемые в сополимере ТОБ-4–ТОБ-10 по сравнению с гомополимером в области существования ЖК-фазы. В этом случае система может быть представлена как квазисвязанная, в которой молекулярные цепи проходят через смектические слои различного состава, в том числе и обогащенные звенями с тетраметиленовыми связями, а потому имеющими высокую температуру плавления. Отжиг сополимеров в ЖК-состоянии не приводит к изменению конформационных характеристик фрагментов, входящих в состав их молекулярных цепей, так же, как нет зависимости этих характеристик от их значений в частично кристаллическом состоянии. Данный факт свидетельствует о том, что наблюдаемое строение статистических сополимеров в ЖК-состоянии близко к равновесному.

### *Сополимер ТОБ-7–ТОБ-10*

Как видно из термограммы указанного сополимера (рис. 1), в нем, как и в других исследованных сополимерах, реализуется и частично кристаллический, и ЖК-порядок. На рис. 2г представлен температурный ход  $S_m$ ,  $S_{r10}/S_m$  и  $S_{r7}/S_m$ . Отметим, что независимо от способа ориентации сополимера, параметр  $S_m$  равен 0.68–0.72 в блочном состоянии. Такое значение меньше для наблюданного в сополимерах ТОБ-6–ТОБ-10 и ТОБ-4–ТОБ-10. В частично кристаллическом состоянии отношение  $S_{r10}/S_m$  несколько ниже, чем в случае ТОБ-10, что легко объяснимо более низкой кристаллическостью сополимера. В ЖК-состоянии эти отношения близки.

Отношение  $S_{r7}/S_m$  как в частично кристаллическом, так и в ЖК-состояниях сополимера значительно ниже наблюданного для гомополимера ТОБ-7. В частично кристаллическом состоянии это уменьшение также может быть связано с уменьшением степени кристалличности сополимера, которая изменяется от 0.14 до 0.22 в зависимости от температуры отжига. Одной из возможных причин достаточно низких значений  $S_m$  и отношения  $S_{r7}/S_m$  может служить то обстоятельство, что  $S_m$ , определенное для этого сополимера, относится к мономерным фрагментам, мезогенные звенья которых в соответствующих гомополимерах имеют различное расположение относительно директора ЖК-доменов.

Для полиэфиров с "четными" связями мезогенные фрагменты расположены параллельно, а с "нечетными" – под углом к этому направлению. Оценка влияния данного фактора на отношения  $S_{r10}/S_m$  и  $S_{r7}/S_m$  может быть проведена в гипотетическом предположении о блочном строении сополимеров, состоящих из мономеров с декаметиленовыми и гептаметиленовыми связями в соотношении 50 : 50. При рассмотрении предельного случая, который соответствует равновесной ориентации мономеров, содержащих декаметиленовую связь в ТОБ-10 в ЖК-состоянии ( $S_m = 0.8$ –0.75), параметр порядка мономерных звеньев с гептаметиленовой связью оказался равным 0.55–0.60. В этом случае отношение  $S_{r10}/S_m$  для сополимера ~0.28, а  $S_{r7}/S_m$  ~0.08–0.09 в ЖК-состоянии. Итак, даже в таком предельном случае, исходя из отношений  $S_{r10}/S_m$  и  $S_{r7}/S_m$ , конформация декаметиленовой связи подобна наблюданной для гомополимера ТОБ-10, а конформация гептаметиленовой связи значительно отличается от конформации в ТОБ-7. Рассмотрим некоторые возможные варианты образования смектического порядка в этом сополимере.

1. Образование смектического порядка с конформационными характеристиками гибких связей, подобными для гомополимеров с нечетным числом групп  $\text{CH}_2$  в связке.

В данном случае экспериментальное значение  $S_m$  соответствует максимально возможному значению этого параметра для RF-полимеров с "нечетными" связями [6]. Так как межслоевое расстояние по рентгеноструктурным данным равно 29.4 Å, связки обеих компонент сополимера практически полностью вытянуты. Тогда оба отношения  $S_{r10}/S_m$  и  $S_{r7}/S_m$  должны быть больше наблюдавшихся экспериментально. Это связано с тем, что в такого типа структуре мезоген расположен под углом к направлению директора мезогена, что в свою очередь должно увеличивать отношение  $S_{r10}/S_m$ ; отношение  $S_{r7}/S_m$  должно также возрастать по сравнению с наблюдавшимся в гомополимере, поскольку связка должна иметь практически транс-изомерную конформацию.

2. Образование смектического порядка с конформационными характеристиками гибких связей, подобными для гомополимеров с четным числом групп  $\text{CH}_2$  в связке.

В таком случае мезогенные фрагменты соосны с гибкими связями. Исходя из межслоевого расстояния связки, содержащие семь метиленовых групп, должны быть полностью вытянуты и, следовательно, содержать преимущественно транс-изомеры. Однако, как видно из отношения

$S_{\Gamma 7}/S_m$ , такая конфигурация гибкой развязки не реализуется. Прямое спектроскопическое определение *транс-гош*-изомеров в этой развязке показывает, что их отношение равно ~60 : 40. Очевидно, что однородная смектическая структура в указанном сополимере невозможна. Значения  $S_{\Gamma 10}/S_m$  и  $S_{\Gamma 7}/S_m$  и межслоевое расстояние, наблюдаемые экспериментально, позволяют предположить, что в смектические слои в этом сополимере в основном входят мономерные фрагменты, содержащие декаметиленовые последовательности, а мономерные звенья, содержащие семь групп  $\text{CH}_2$ , способствуют организации смектических слоев, находясь в нематической фазе. Возможность такого типа организации структуры полимера связана с тем, что "смектическая способность" термотропных RF-полимеров определяется как длиной развязки, так и ее четностью. В частности, в полимерах ТОБ-7 смектические слои содержат мономерные фрагменты, длина которых из-за конформационных изменений в развязке колеблется в пределах 21–28 Å (при среднем межслоевом расстоянии 23.5 Å), что связано с малой зависимостью асимметрии звена от длины [6]. Значительно меньшие значения  $S_{\Gamma 7}/S_m$  в сополимере по сравнению с наблюдаемыми для гомополимера ТОБ-7 указывают на больший разброс длины мономеров, содержащих эту развязку в ЖК-состоянии сополимера, что соответствует предположению о ее подстроечной роли в организации смектического порядка.

Подтверждением факта, что смектическая фаза в основном содержит мономерные звенья с декаметиленовыми развязками, служит совпадение ориентационных и конформационных характеристик этой развязки в сополимерах ТОБ-7–ТОБ-10 (1 : 1) и (1 : 3).

В соответствии с вероятностным распределением мономерных фрагментов в молекулярных цепях ТОБ-7–ТОБ-10 число длинных последовательностей, включающих декаметиленовые развязки, достаточно мало, что должно в свою очередь определять незначительную степень смектичности в этом сополимере. Хотя смектический порядок в нем определяется звеньями с декаметиленовой развязкой, некая доля мономеров с гептаметиленовой развязкой может входить в смектические слои за счет конформационных изменений в ней, так же, как звенья с "четной" развязкой могут входить в нематические области. Дефектность структуры, наблюдаемая в данном сополимере, отражается на энергии перехода его из ЖК-в изотропное состояние. Отсутствие зависимости  $S_{\Gamma 10}/S_m$  и  $S_{\Gamma 7}/S_m$  от времени выдержки образца полимера в ЖК-состоянии, а также независимость

этих отношений от их значений в частично кристаллическом состоянии указывает на то, что структура, наблюдаемая в указанном полимере в ЖК-состоянии, в отличие от частично кристаллического близка к равновесной.

Температура изотропизации сополимера ТОБ-7–ТОБ-10 близка к температуре изотропизации гомополимера ТОБ-10; это косвенно свидетельствует о том, что в смектические слои входят фрагменты молекулярной цепи, содержащие декаметиленовые последовательности. Полученные в работе результаты показывают, что механизм образования смектического порядка в данных системах подобен ранее наблюдаемому в жесткоцепных статистических полимерах [5] и подтверждает выдвинтое нами предположение [6] о сильном увеличении жесткости молекулярных цепей RF-полимеров в ЖК-фазе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roviello A., Santagava S., Sirigu A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1983. V. 4. № 4. P. 281.
2. Joseph E., Wilkes G.L., Baird D.J. // Polymer. 1995. V. 26. № 5. P. 689.
3. Древаль В.Е., Зуев В.В., Котова Е.В., Волкова И.А., Антипов Е.М., Годовский Ю.К., Скорогодов С.С., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 309.
4. Волчек Б.З., Медведева Д.А., Шилов С.В., Зуев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 275.
5. Hanna S., Romo-Uribe A., Windle A.H. // Letters to Nature. 1993. V. 366. № 9. P. 546.
6. Шилов С.В., Бирштейн Т.М., Волчек Б.З., Горюнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 659.
7. Bilibin A.Yu., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 6. P. 601.
8. D'Allese J.F., Sixon P., Blumstein A., Blumstein R. // Mol. Cryst. Liq. Crist. 1988. V. 157. № 1/2. P. 229.
9. Calli G., Chielline E., Toroquarti G., Caciuffo R., Melone S., Gallot B. // Polym. J. 1989. V. 21. № 2. P. 155.
10. Perez E., Riande E., Bello A., Benavente R., Perenina J.M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 2. P. 605.

## Features of the Mechanism of Liquid-Crystalline Ordering in Thermotropic Copolymers with Various Flexible Spacers and Highly Asymmetric Mesogenic Fragments

B. Z. Volchek, A. V. Purkina, D. A. Medvedeva, and S. V. Shilov

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

**Abstract**—Conformation, orientation, and thermodynamic characteristics of a series of random copolymers containing highly asymmetric mesogenic fragments and flexible spacers with various lengths and chemical structures were studied by methods of IR spectroscopy, X-ray diffraction, and calorimetry. The molecular ordering of a smectic type observed in the polymers studied is explained by complete or partial segregation of the mesogenic chain fragments without change in the conformations of flexible spacers characteristic of the corresponding homopolymers. The structural order of these copolymers in the liquid-crystalline state is similar to the order observed in rigid-chain thermotropic random polymers in the same state.