

УДК 541.64 : 532.783

## ТЕРМОТРОПНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

*Пашковский Е. Э.*

Рассмотрено современное состояние синтеза, исследования структуры и свойств термотропных жидкокристаллических полимеров и сополимеров с мезогенными группами в основной цепи, обсуждены термодинамические и структурные принципы идентификации полимерных мезофаз, а также влияние химической структуры мезогенных блоков и гибких развязок на мезоморфные свойства полимеров.

Библиография — 93 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	844
II. Классификация и идентификация термотропных жидких кристаллов . . .	846
III. Роль гибких развязок в упорядочении жидкокристаллических полимеров . .	847
IV. Влияние химической структуры мезогенных блоков и гибких развязок на мезоморфные свойства полимеров . . . . .	855
V. Соплимеры . . . . .	859

### I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к жидкокристаллическому состоянию полимеров, наметившийся в последнее десятилетие, в значительной степени обусловлен возможностью получения сверхпрочных высокомодульных волокон на основе полимеров, проявляющих мезоморфные свойства [1—9]. Кроме того, изучение природы полимерного жидкокристаллического (ЖК) состояния представляет самостоятельный интерес. Лиотропный мезоморфизм полимеров давно известен и хорошо изучен; основные результаты, полученные за последние 20 лет в этой области обобщены в монографии [1]. Термотропные ЖК полимеры стали известны недавно, причем главное направление исследований в данной области было связано с изучением ЖК состояния полимеров с мезогенными группами в боковых ответвлениях [5, 6—8, 10]. Основной идеей создания таких полимеров являлось сочетание свойств, присущих полимерам (с их способностью к образованию пленок и волокон), со свойствами низкомолекулярных ЖК соединений. При этом ЖК свойства проявляются лишь при условии относительной автономности поведения боковых цепей. Это значит, что структурные превращения, происходящие в таких полимерах на уровне мезогенных групп, не обязательно связаны с поведением основной цепи. Мезоморфные свойства таких полимеров могут быть во многом сходны со свойствами низкомолекулярных жидких кристаллов: действительно, оказалось, что различия в электрооптических свойствах широкого круга полимеров являются количественными, но не качественными [10].

Когда мезоморфные свойства полимеров определяются строением основной цепи, различия между низкомолекулярными жидкими кристаллами и полимерами носят качественный характер, так как структура мезофазы оказывается связанной с макроконформацией молекул. ЖК состояние линейных полимеров непосредственно связано с анизотропией свойств, вызванной цепным строением молекул. Казалось бы, что наличие длинных цепных молекул должно определять возможность реализации ЖК состояния в большинстве полимерных систем. Тем не менее, существование структур, обладающих порядком, промежуточным между порядком кристаллического и изотропного состояния, не всегда является поводом для причисления таких структур к жидкокристаллическим. Та-

кие структуры реализуются в полифосфазенах, в политетрафторэтилене, в полиэтилене при высоком давлении, а также при плавлении ориентационно-закристаллизованных гибкоцепных полимеров [11]. Общим признаком таких структур является наличие псевдо-гексагональной упаковки цепей, возникающей в результате появления вращательной степени свободы вокруг длинной оси молекулы. Известно, что такое «ротационно-кристаллическое» состояние имеет место в ряде низкомолекулярных соединений [12] (например, в нормальных углеводородах), тем не менее эти соединения не причисляются к жидкокристаллическим. В соответствии с классификацией Вундерлиха, мезоморфные структуры, реализующиеся в гибкоцепных полимерах, относятся к категории кристаллов с элементами конформационного разупорядочения [11].

Таким образом, цепное строение полимерных молекул не является достаточным условием проявления ЖК свойств, характеризующихся наличием высокого ориентационного порядка в сочетании с полным или частичным отсутствием позиционного порядка [13].

Ориентационный порядок в максимальной степени реализуется в сложных ароматических полиэфирах, содержащих только *пара*-замещенные бензольные кольца. Однако высокая анизометрия молекул приводит к повышению стабильности кристаллической решетки, поэтому область проявления мезоморфных свойств лежит выше температуры химического разложения. Одним из путей снижения температуры плавления является введение в полимерную цепь асимметричных группировок или заместителей в *орто*- и *мета*-положениях [14], что затрудняет упаковку макромолекул в кристалл и приводит к сильному снижению температуры плавления. Наличие мезоморфизма в таких системах обусловлено жесткостью полимерной цепи, что во многом сближает ароматические полиэфиры с лиотропными ЖК полимерами, такими как ароматические полиамиды. Высокая равновесная жесткость таких полимеров приводит к тому, что изотропное состояние реализуется лишь в присутствии растворителя, т. е. для истинно жесткоцепных полимеров термотропный мезоморфизм не может иметь место.

В соответствии с теорией Флори [15], описывающей ориентационное упорядочение растворов жесткоцепных полимеров, существует некоторое максимальное критическое осевое отношение  $p=l/d$  (где  $l$  — длина молекулы,  $d$  — ее диаметр), выше которого изотропная фаза абсолютно неустойчива в отсутствие растворителя. Понятие критического осевого отношения, введенное для абсолютно жестких стержнеподобных молекул, сохраняет свой смысл при описании упорядочения в растворе свободно-сочлененных цепей [16], при этом величина  $p$  представляет собой анизометрию сегмента Куна  $A$ ;  $p=A/(2d)$ . Таким образом, критерием возможности проявления термотропного мезоморфизма является анизометрия участка цепи длиной порядка  $A$ : термотропное поведение наблюдается для достаточно гибкоцепных полимеров, для которых выполняется условие  $A < 2pd$ . Увеличение диаметра молекулы путем введения асимметричных заместителей или бензольных колец в *орто*- и *мета*-положения может привести к полной утрате способности к кристаллизации, а также к подавлению ЖК свойств.

Одним из наиболее удобных способов регулирования мезоморфных свойств является введение в мезогенный скелет макромолекулы гибких частей — развязок (спейсеров). Термотропные ЖК полимеры, мезоморфные свойства которых определяются строением основной цепи, состоящей из жестких мезогенных ( $R$ —rigid) и гибких ( $F$ —flexible) фрагментов ( $RF$ -полимеры), представляют собой системы, обладающие специфическим сочетанием свойств гибкоцепных полимеров и низкомолекулярных жидких кристаллов. Синтез  $RF$ -полимеров поставил ряд принципиально новых вопросов как для физики жидких кристаллов, так и для физики и химии полимеров.

Основным из этих вопросов является выяснение связи между полимерным термотропным мезоморфизмом и ЖК состоянием низкомолекулярных соединений, природа которого достаточно хорошо изучена.

Эта проблема содержит следующие аспекты: возможна ли классификация структурных типов полимерных мезофаз на основе классификации низкомолекулярных соединений; каким образом соотносятся свойства полимеров со свойствами низкомолекулярных модельных соединений, как влияет молекулярная масса (ММ) полимера на его мезоморфные свойства и при каких значениях ММ реализуется специфика полимерного ЖК состояния; в какой степени представления и методы изучения, традиционные для физики полимеров, могут применяться к термотропным ЖК полимерам.

В настоящей статье дан анализ работ, посвященных синтезу и изучению свойств *RF*-полимеров, в которых нашли отражение поставленные выше вопросы; вне рамок анализа остались такие важные направления, как электрооптика [17], реология и механические свойства [18, 19], диэлектрические свойства, так как изучение этих аспектов термотропного мезоморфизма *RF*-полимеров только начинается.

## II. КЛАССИФИКАЦИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Жидкие кристаллы делятся на три основных типа: нематические, холестерические и смектические [20]. В нематических жидких кристаллах центры масс молекул расположены хаотически, а дальний порядок наблюдается только по отношению к их ориентации (рис. 1, *а*). Холестерическая мезофаза схематически представлена на рис. 1, *б*. Центры масс молекул лежат в слоях без какого-либо упорядочения и в каждом слое директор (т. е. вектор, характеризующий преимущественное направление длинных осей молекул) лежит в плоскости слоя. При переходе от одного слоя к следующему он поворачивается на небольшой угол и в целом образуется структура со спиральным упорядочением. Наиболее упорядоченными являются смектические жидкие кристаллы, центры масс молекул располагаются в слоях, но директор уже не лежит в плоскости слоя, а образует с ним некоторый угол (рис. 1, *в*). Подробное описание термодинамических и структурных аспектов смектического мезоморфизма приведено в работах [21, 22].

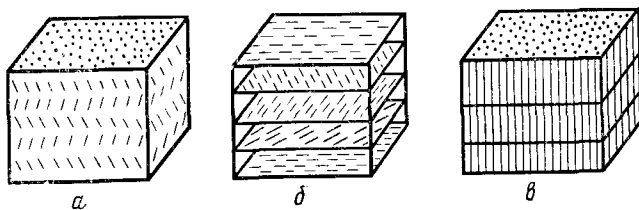


Рис. 1. Структурные типы мезофаз: *а* — нематическая, *б* — холестерическая, *в* — смектическая [20]

Знание типа мезофазы дает возможность судить о поведении вещества в зависимости от внешних условий (температура, давление, напряженность внешних полей). Поэтому основной вопрос, который встает при изучении вновь синтезируемых ЖК соединений, связан с выяснением типа мезофаз, которые образует данное соединение, а также с определением температурных границ их существования.

Одним из наиболее распространенных методов определения типа мезофазы является наблюдение оптических текстур жидких кристаллов в поляризованном свете. Конкретный вид оптических текстур связан с поведением директора в слое препарата, которое является специфическим для данного типа жидкого кристалла. Все наблюдавшиеся до сих пор текстуры ЖК соединений сведены в атлас [21]. Самым надежным методом идентификации является дифракция рентгеновских лучей, основы которой применительно к низкомолекулярным ЖК описаны в обзоре [23], а применение дифракционных методов при изучении мезоморфных

полимеров см. в [3]. Использование данного метода для идентификации мезофаз, образуемых *RF*-полимерами, ограничено из-за трудности получения образцов с однородной ориентацией в магнитном поле [24—26].

Основу классификации структурных типов мезофаз на базе калориметрических данных положили Баралл и Джонсон [27]. Они рассмотрели отношение энтропии перехода из ЖК состояния в изотропный расплав (ЖК—И)  $\Delta S_i$  к общему изменению энтропии при всех переходах, которые претерпевает жидкий кристалл  $\Delta S_T$  (сюда включаются полиморфные превращения в кристаллической фазе). Оказалось, что эта величина ( $\Delta S_i/\Delta S_T$ ) для нематической фазы обычно мала (порядка  $10^{-2}$ ), а для смектической фазы — на порядок выше. Анализ термодинамических параметров переходов показал, что калориметрические данные могут использоваться при идентификации жидких кристаллов.

Распространенным методом идентификации является также изучение фазовых равновесий в смесях жидкокристаллических соединений. Он основан на предположении, что два компонента могут неограниченно смешиваться друг с другом, если их мезофазы изоморфны. Для низкомолекулярных ЖК имеется большой теоретический и экспериментальный материал, посвященный характеру сосуществования фаз в бинарных смесях [28]. Применение данного метода для изучения полимеров описано в ряде недавних работ [29—31].

Для полимерных мезоморфных систем задача идентификации значительно усложняется вследствие того, что пока не существует такой классификации полимерных жидких кристаллов, которая удовлетворяла бы исследователей. Поэтому в большинстве работ авторы либо пользуются классификацией, существующей для низкомолекулярных соединений, либо воздерживаются от сколько-нибудь определенных выводов о типе мезофаз. Кроме того, при идентификации полимерных жидких кристаллов могут возникать осложнения, вызванные кинетическими причинами, в результате которых наблюдения проводятся в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Таким образом, основные понятия, накопленные при изучении низкомолекулярных соединений, могут применяться при изучении мезоморфизма полимеров с осторожностью, так как природа полимерных мезофаз может сильно отличаться от природы низкомолекулярных жидких кристаллов.

### III. РОЛЬ ГИБКИХ РАЗВЯЗОК В УПОРЯДОЧЕНИИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

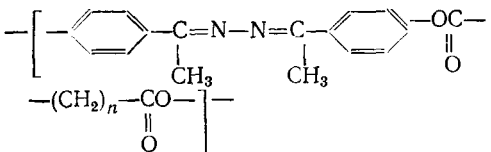
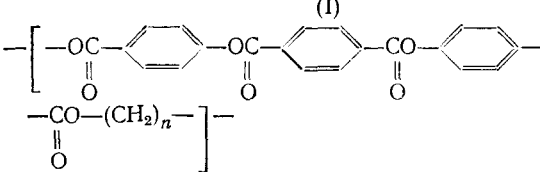
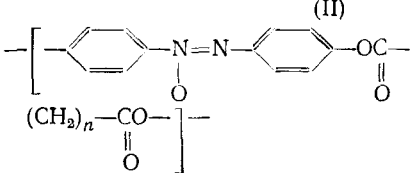
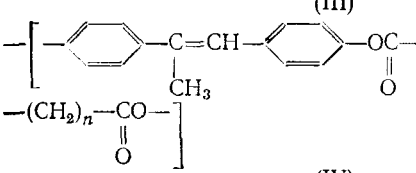
В 1975 г. де Женн предсказал возможность существования энантиотропной нематической фазы, в полимерных системах образованных линейными гибкими макромолекулами, содержащими мезогенные группы в основной цепи [32]. К этому же времени относится сообщение о синтезе и мезоморфных свойствах таких полимеров [33]. В дальнейшем эти исследования развивались в США, Франции, СССР, ФРГ, что привело к синтезу десятков *RF*-полимеров [4, 34].

В соответствии с теорией Флори [35] для любого гибкоцепного полимера первый (формальный) этап кристаллизации состоит в кооперативном ориентационном упорядочении полимерных цепей. Это состояние ориентационного порядка должно быть, однако, термодинамически нестабильно по отношению к кристаллической фазе, что приводит к спонтанной кристаллизации. Такой процесс «параллелизации» цепей будет соответствовать монотропному жидкокристаллическому поведению. Полиэфиры, синтезированные Ровьелло и Сиригу, способны к образованию энантиотропной ЖК фазы [33, 36].

Способ синтеза *RF*-полимеров отличается значительной гибкостью, так как предполагает широкое варьирование химической природы и молекулярных параметров развязок и мезогенных блоков. В работе [33] изучены алифатические полиэфиры 4,4'-диокси- $\alpha,\alpha'$ -диметилбензалазина с числом атомов углерода в развязках  $n=8, 10$  и  $12$  (табл. 1, соединение (I)). Исследования дифракции рентгеновских лучей пока-

Таблица 1

Химическая структура и температуры переходов некоторых типов *RF*-полимеров

Строение мономерного звена	<i>n</i>	Температуры переходов, °C *	Ссылки
	10	C 208 N 322 I	[33]
 (I)	10	C 223 S 297 I	[34]
 (II)	10	C 119 N 165 I	[41]
 (III)	12	C 200 I(при нагреве), I 177 N 172 C (при охлаждении)	[49]
(IV)			

\* C—кристаллическая, N—нематическая, S—смектическая, I—изотропная фазы; между двумя символами проставлены соответствующие температуры переходов.

зали, что данные полимеры являются частично кристаллическими. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и оптических исследований было установлено, что полимеры обнаруживают переход первого рода, который можно связать с плавлением кристаллической структуры, а также переход из ЖК в изотропное состояние. Изучение термодинамических свойств полимеров различной химической природы в сравнении с модельными низкомолекулярными соединениями показало значительное различие в мольной энтропии перехода ЖК—И [36, 37]. Для низкомолекулярных моделей эта величина составила  $\Delta S_i \sim 3$  Дж/моль·К, в то время как для полимеров  $\Delta S_i = 13-16$  Дж/моль·К. Было также обнаружено, что величина  $\Delta S_i$  практически не зависит от длины гибких фрагментов, что связывается авторами с таким представлением нематической фазы, где разупорядоченные гибкие части цепей ведут себя подобно изотропной жидкости (т. е. не участвуют в образовании ориентационного порядка) и могут рассматриваться как молекулы растворителя. Такие же выводы сделаны авторами работы [38] при изучении температурной зависимости мольного объема ряда полимеров с гибкими развязками различной длины. Вклад алифатических цепочек в мольный объем оказался близким к мольному объему аморфного полиэтилена, что говорит в пользу предположения о беспорядочной конформации гибких развязок в нематической фазе. Такое заключение, однако, должно быть сделано с осторожностью, так как мольный объем не очень чувствителен к небольшим конформационным изменениям. Конформационное состояние развязок в различных фазовых состояниях для полимеров на основе терефталойл-бис-(4-оксибензойной)кислоты (табл. 1, соединение (II)) было опре-

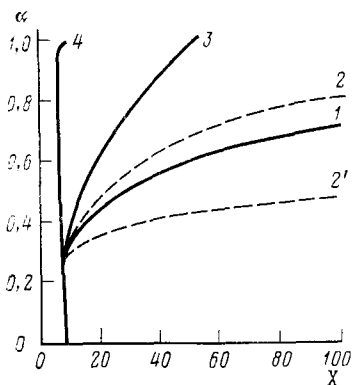


Рис. 2

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы *RF*-макромолекул;  $\alpha$  — объемная доля гибких фрагментов,  $X$  — длина мономерного звена; значения параметра гибкости  $f_0$ : 1 — 1,0, 2 и 2' — 0,8, 3 — 0,6 и 4 — 0,4 [42]

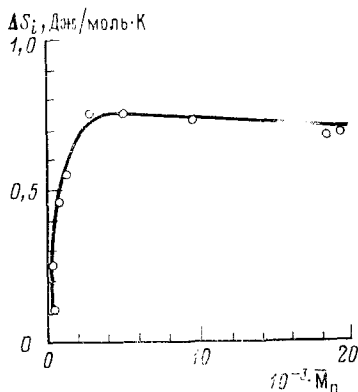


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость энтропии перехода ЖК — И  $\Delta S_i$  от молекулярной массы полимеров (III) (табл. 1); величина  $\Delta S_i$  отнесена к моллю жестких групп основной цепи [53]

делено методом ИК-спектроскопии [39, 40]. Несмотря на то, что конформационный состав полимеров в жидкокристаллическом и изотропном состояниях практически одинаков, гибкоцепные развязки в таких полимерах частично ориентированы, т. е. играют определенную роль в образовании ЖК порядка. Ориентационный порядок гибких участков  $Q_F$ , вероятно, связан с перераспределением поворотно-изомерных форм в ЖК состоянии по сравнению с изотропным. Параметр ориентации мезогенных участков  $Q_R$ <sup>1</sup> отличен от  $Q_F$  и  $Q_R > Q_F$ . При изменении длины развязки  $Q_F$  практически не меняется, что свидетельствует о решающем вкладе межмолекулярных взаимодействий мезогенных участков макромолекул. Показано, что в температурном интервале существования ЖК порядка происходят изменения  $Q_R$  и  $Q_F$ ; при этом величина  $Q_R$  падает быстрее, чем  $Q_F$ , что обусловлено температурной зависимостью межмолекулярных взаимодействий в мезогенных участках макромолекулы.

В работе [41] определена температурная зависимость параметра порядка полимера на основе 4,4'-диокси-2,2'-диметилазоксibenзола и декаметиленгликоля (табл. 1, соединение (III)). Авторы отмечают необычно высокое значение параметра порядка при переходе в изотропное состояние для полимера по сравнению с низкомолекулярным нематическим соединением, имющим сходную структуру. Для данного полимера величины  $Q_R$  и  $Q_F$  меняются симбатно и практически совпадают. Переход из изотропного в ЖК состояние сопровождается резким конформационным изменением развязок: в ЖК фазе они имеют вытянутую конформацию.

Приведенные результаты показывают возможность реализации двух различных механизмов упорядочения *RF*-полимеров: в первом случае стабильность мезофазы определяется в основном межмолекулярными взаимодействиями мезогенных фрагментов и  $Q_R > Q_F$ , во втором —  $Q_R \approx Q_F$ , что свидетельствует об определяющей роли макромолекулярного упорядочения. Второй вариант предполагает практически полное упорядочение гибких фрагментов.

Роль гибких развязок в ориентационном упорядочении была рассмотрена в работах [42, 43]. На базе решеточной модели Флори для *RF*-полимеров [44] было учтено то обстоятельство, что в ЖК фазе гибкие фрагменты стремятся ориентироваться вдоль оси анизотропии. Одним из наиболее интересных результатов работы является вывод о воз-

<sup>1</sup> Параметр порядка  $Q = \langle (3\cos^2\theta - 1)/2 \rangle$ , где  $\theta$  — угол между жестким участком цепи (или сегментом гибкого фрагмента) и осью анизотропии.

возможности существования анизотропных фаз двух типов в зависимости от относительной длины гибких развязок и их жесткости. На рис. 2 представлена фазовая диаграмма. Гибкость развязок  $f_0$  определена уравнением [35]:

$$f_0 = \frac{(z-2) \cdot \exp(-\epsilon/kT)}{1 + (z-2) \exp(-\epsilon/kT)}$$

где  $z$  — координационное число решетки,  $\epsilon$  — разность свободных энергий между *транс*- и *гаус*-конформерами. Для неразбавленного полимера условием устойчивости изотропной фазы является неравенство  $f_0 > 0,63$ . Кривая 1 получена без учета конечной гибкости гибких фрагментов. Нематическая фаза термодинамически стабильна в области справа от кривой 1. Кривая 2 состоит из двух ветвей (2 и 2'); это соответствует факту, что для  $f_0 = 0,8$ , а также для любого  $f_0 > 0,63$  возможен дополнительный фазовый переход между двумя анизотропными фазами: высокоупорядоченной, стабильной при малых  $\alpha$ , и малоупорядоченной, стабильной при больших  $\alpha$ . Когда значение  $f_0$  уменьшается, область стабильности малоупорядоченной анизотропной фазы смещается к высоким значениям  $\alpha$  и при  $f_0 = 0,63$  исчезает. Для  $f_0 < 0,63$  в соответствии с [35] упорядочение будет иметь место даже при  $\alpha = 1$  (кривые 3, 4).

Таким образом, для достаточно жестких развязок поведение системы не отличается от поведения расплава жестких стержней. Для полностью гибких развязок возможно образование малоупорядоченной ЖК фазы и, наконец, для развязок промежуточной гибкости в зависимости от их длины реализуется либо высокоупорядоченная фаза, в которой гибкие развязки участвуют в общем процессе упорядочения, либо малоупорядоченная, в которой развязки выступают в роли растворителя.

В несколько другом виде этот результат был получен авторами работ [45—47], которые показали, что для полимерных растворов, содержащих *RF*-макромолекулы, возможно существование анизотропных фаз двух типов: в первом случае упорядочение развивается на уровне жестких сегментов и цепь в целом сохраняет структуру неупорядоченного клубка (сегментальное упорядочение); во втором случае происходит упорядочение цепей в целом, а межмолекулярные взаимодействия обеспечивают потерю внутренней гибкости (макромолекулярное упорядочение). Реализация одного или другого типа упорядочения зависит от концентрации жестких блоков в растворе, а также от механизма гибкости. Для промежуточного случая несвободносочлененных жестких блоков при концентрировании раствора сначала осуществляется переход в жидкокристаллическое состояние по сегментальному механизму и лишь затем при больших концентрациях полимера происходит макромолекулярное упорядочение.

Таким образом, основное различие между мезоморфизмом полимеров и низкомолекулярных жидких кристаллов сводится к возможности кооперативного поведения мономерных единиц, которое специфическим образом зависит от химической природы мезогенных фрагментов, от длины и природы гибких развязок, а также от характера их сочленения с мезогенными группами. Поэтому идентификация типа полимерной мезофазы должна включать анализ типа упорядочения при переходе из изотропного в ЖК состояние. Реализация конкретного типа упорядочения в полимерной системе, однако, неизбежно сопровождается наложением кинетических эффектов, что может сильно ограничить однозначность интерпретации экспериментальных результатов. Разделение термодинамических эффектов при переходе И—ЖК представляет интересную и важную задачу, решение которой значительно приблизит возможность технологического использования *RF*-полимеров.

Необходимость учета кинетики фазовых переходов *RF*-полимеров следует из общих для гибкоцепных полимеров представлений, согласно которым существуют значительные различия в механизме плавления гибких линейных макромолекул и жестких, а также небольших молекул [48]. Эти различия связаны с определяющей ролью конформацион-

ных превращений при фазовых переходах гибкоцепных полимеров. Поэтому термодинамические параметры, полученные при изучении фазовых переходов, в большинстве случаев относятся к так называемому необратимому плавлению, т. е. к плавлению в условиях, отличных от условий термодинамического равновесия<sup>2</sup>. В [49] был изучен полимер (IV) (табл. 1,  $n=12$ ), проявляющий монотропный мезоморфизм. Образцы полимера, не подверженные предварительной термической обработке, проявили «фиктивный» энантиотропный мезоморфизм. При отжиге образцов температура плавления приближалась к равновесному значению, которое оказалось выше, чем температура перехода в изотропный расплав для неотожженных образцов. Таким образом, жидкокристаллическое поведение проявляется для этого полимера лишь в условиях, далеких от термодинамического равновесия. В [50] определена равновесная температура плавления полимера (II) (табл. 1,  $n=10$ ), которая оказалась значительно выше, чем наблюдаемые температуры плавления. Очевидно, что для понимания природы мезоморфизма *RF*-полимеров, а также для выявления связи химической структуры с мезоморфными свойствами, необходимо знание равновесных термодинамических характеристик перехода из кристаллической в ЖК фазу и перехода ЖК—И.

Как показали исследования гидродинамических свойств полимеров на основе терефталойл-*бис*-(4-оксibenзойной)кислоты [51] в разбавленном растворе поведение *RF*-полимеров аналогично поведению обычных гибкоцепных полимеров, так как величина сегмента Куна не намного превышает размер повторяющегося звена. Исследования конформации *RF*-макромолекул путем измерения магнитного двулучепреломления позволили установить, что в разбавленном растворе, а также в изотропном расплаве, молекулы находятся в свернутых конформациях [52]. Константы Коттона — Мутона для модельных низкомолекулярных соединений, *RF*-полимеров и гибкоцепных полимеров оказались одного порядка величины и в то же время на 1—2 порядка ниже, чем для *пара*-ароматических полиамидов и ДНК.

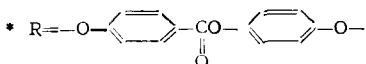
Исследования термодинамических параметров перехода И—ЖК для полимера (III) ( $n=10$ ) различной молекулярной массы показали, что величина  $\Delta S_i$  резко растет при увеличении ММ, что говорит о возрастании вклада гибких развязок в процесс упорядочения [53] (рис. 3). В то же время зависимость от ММ выходит на насыщение при достижении ММ, соответствующей примерно 6—8 повторяющимся единицам, т. е. кооперативность поведения повторяющихся единиц распространяется не на всю макромолекулу. Для высокомолекулярных образцов форма линий ЯМР <sup>1</sup>H в нематической и кристаллической фазах была одна и та же [41], а для олигомерных образцов спектры в нематической фазе характеризовались дипольным расщеплением, типичным для однородно ориентированных нематических монокристаллов. Для образцов с большой ММ предложена структурная модель «мультидоменового» типа, предполагающая наличие сильной пространственной неоднородности, основным источником которой являются нарушения ориентации (дискликации). Естественно предположить, что радиус корреляции ориентации высокомолекулярных образцов не превышает длины 6—8 повторяющихся единиц, что соответствует той степени полимеризации, при которой зависимость  $\Delta S_i$  от ММ выходит на насыщение. Для олигомерных образцов ( $M_n=1700-4000$ ) на основании данных по магнитному двулучепреломлению, термодинамических исследований и ЯМР-спектроскопии был сделан вывод, что переход И—ЖК характеризуется резким конформационным превращением беспорядочно свернутых цепей в цепи высокой степени вытянутости. При изучении термодинамических свойств *RF*-полимера в сочетании с измерением параметра порядка при

<sup>2</sup> Согласно терминологии [48] под необратимым плавлением понимается переход из метастабильной кристаллической фазы в переохлажденную изотропную или ЖК фазу, а также плавление, сопровождающееся перегревом кристаллов. Здесь мы используем понятие необратимого плавления в его первом значении.

Таблица 2

Термодинамические параметры перехода ЖК—И для нематического полимера, мономера и димера [54]

Образец*	T, °C	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	Q
Мономер $C_5H_{11}-R-C_5H_{11}$	79	0,74	2,09	0,37
Димер $C_5H_{11}-R-(CH_2)_{10}-R-C_5H_{11}$	148	3,52	8,37	0,49
Полимер $-[R(CH_2)_{10}]_n-$ (V)	215	6,53	15,4	0,6



переходе ЖК—И в ряду мономер—димер—полимер получены [54] сходные результаты (табл. 2), тем не менее авторы сделали вывод, что полимерная мезофаза обладает промежуточной степенью упорядоченности, так как несмотря на то, что параметр порядка для полимера ( $Q=0,6$ ) значительно выше, чем для мономерного соединения, он все же недостаточно высок для того, чтобы нематическую фазу можно было представить как совокупность полностью выпрямленных цепей. Авторы считают, что по чисто термодинамическим причинам система беспорядочно упакованных цепей претерпевает переход первого рода в нематическую фазу с промежуточным порядком [55].

К таким же выводам пришел Кригбаум при изучении термодинамических свойств сополимера этилентерефталата с *n*-оксibenзойной кислотой [56]. Он показал, что даже если ввести согласно работе [57] поправку в выражение для свободной энергии, связанную с крутильными колебаниями (в предположении, что они полностью возбуждены в нематической и изотропной фазах), величина  $\Delta S_i/\Delta S_T$  оказывается равной  $\sim 0,45$ , что значительно выше экспериментального значения для изученного сополимера ( $\Delta S_i/\Delta S_T=0,11$ ). Поэтому выдвинуто предположение, что в нематической фазе параметр  $f_0$  отличен от нуля, т. е. мезофаза характеризуется наличием дефектов в виде коррелированных изгибов цепей. Таким образом, отношение  $\Delta S_i/\Delta S_T$ , выведенное из решеточной модели нематической фазы с учетом упомянутой модификации, снижается от 1 до 0,59, или, если вклад крутильных колебаний приближается к вычислениям для полиэтилена [57], от 0,45 до 0,26. Кроме того, в решеточной модели не учитывается вклад в изменение энтропии, связанный с увеличением объема при плавлении. Учет этого вклада должен дополнительно уменьшить  $\Delta S_i/\Delta S_T$ , предсказываемое теорией.

Определению величины  $\Delta S_i/\Delta S_T$  для полимеров (IV) (табл. 1) с числом групп  $CH_2$  в развязках  $n=7, 9-12$  посвящена работа [58]. Авторы исходили из предположения, что величина  $\Delta S_i$ , полученная путем прямых калориметрических измерений, является равновесной. Значение величины  $\Delta S_T$  определено путем изучения депрессии температуры плавления полимеров в изотропный расплав в присутствии низкомолекулярного растворителя. Для четных  $n$  величина  $\Delta S_i/\Delta S_T$  составила 0,15–0,17, а для нечетных — 0,07–0,09, что означает существенные различия в механизме упорядочения для полимеров с четным и нечетным числом атомов углерода в развязках. Величина  $\Delta S_T$  для полимеров представляется обычно как сумма трех вкладов [59]:

$$\Delta S_T = \Delta S_{\text{поз}} + \Delta S_{\text{ор}} + \Delta S_{\text{конф}}$$

связанных с позиционным, ориентационным и конформационным разупорядочением. Для гибкоцепных полимеров  $\Delta S_{\text{конф}}$  превосходит все остальные вклады в  $\Delta S_T$ ; так, для полиэтилена  $\Delta S_{\text{конф}}$  составляет 75% [60], а для этилентерефталата 65% [61] от общего изменения энтропии. В настоящее время отсутствуют данные, которые бы позволили провести аналогичные расчеты для *RF*-полимеров, однако, разумно предположить, что и в этом случае вклад  $\Delta S_{\text{конф}}$  в  $\Delta S_T$  является

Таблица 3

Термодинамические характеристики переходов К — ЖК, К — И и ЖК — И  
гибкоцепных и *RF*-полимеров \*

Полимер	К — ЖК			ЖК — И			К — И				$\Delta S_T$ на связь	Ссылки
	<i>T</i>	$\Delta H$	$\Delta S$	<i>T</i>	$\Delta H$	$\Delta S$	<i>T</i>	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta S_i / \Delta S_T$		
(IV), $n=7$	—	31,7	—	230	2,72	5,44	185	34,4	75,3	0,07	7,5	[58]
(IV), $n=10$	—	31,8	—	225	7,37	14,8	195	27,3	87,0	0,17	6,2	[58]
Полиэтилен- терефталат	—	—	—	—	—	—	280	26,9	48,5	—	9,7	[48]

\* *T* в °С,  $\Delta H$  в кДж/моль,  $\Delta S$  в Дж/моль·К; К — ЖК и К — И — переходы из кристаллического в ЖК и изотропное состояния соответственно.

определяющим. Величина  $\Delta S_T$  в расчете на каждую жесткую группу в цепи подчиняется общему правилу для линейных гибкоцепных полимеров (табл. 3). Это значит, что природа изотропного расплава для *RF*-полимеров такая же, как и для гибкоцепных, что хорошо согласуется с данными измерений магнитного двулучепреломления [52]. Так как величина  $\Delta S_T$  в расчете на одну жесткую группу цепи для *RF*-полимеров составляет 6—8 Дж/К·моль, можно предположить, что плавление гибкоцепных и *RF*-полимеров имеет общий характер. Если конформационный вклад в  $\Delta S_T$  является определяющим, параметр  $\Delta S_i / \Delta S_T$  может рассматриваться как структурная характеристика, отражающая степень макромолекулярной упорядоченности полимерных цепей в ЖК фазе.

Важная роль макромолекулярного упорядочения проявляется в изменении термодинамических свойств в гомологических рядах полимеров<sup>3</sup>. В работе [62] выявлены различия между характером изменения параметров перехода ЖК—И в гомологических рядах мономерных, димерных и полимерных жидких кристаллов. В гомологическом ряду мономерных соединений наблюдается обычное изменение мезоморфных свойств при увеличении длины алкильных радикалов. При некоторой промежуточной длине наступает переход от нематического к смектическому мезоморфизму, сопровождающийся резким ростом энтропии просветления; четно-нечетный эффект наиболее ярко выражен для первых гомологов и сглаживается при увеличении числа групп  $\text{CH}_2$  в алифатических частях. Для димера величина  $\Delta S_i$  колеблется около среднего значения, промежуточного между  $\Delta S_i$  для полимера и мономера, причем четно-нечетная альтернация увеличивается от низших гомологов к высшим (рис. 4). Для полимера четно-нечетная альтернация очень сильна, причем для всех четных и всех нечетных гомологов  $\Delta S_i$  практически одинаково. Ярко выраженный четно-нечетный эффект для полимеров может быть объяснен более сильной, чем в низкомолекулярных жидких кристаллах, связью молекулярной структуры алифатических частей с мезоморфными свойствами. В [63] описаны два различных типа упорядочения, которые наблюдаются для полимеров (III) с алифатическими развязками, содержащими 2—14 атомов углерода. Первый тип упорядочения был установлен для полимеров с четным числом атомов углерода ( $n=4, 6, 8, 10, 14$ ), второй — для полимеров с нечетным  $n=5, 7, 9, 11, 13$ . Первый тип характеризуется более высоким значением параметра порядка в точке просветления  $Q=0,75$ , чем второй, для которого  $Q=0,59$ . Высокая степень порядка реализуется благодаря вытягиванию развязок, что было показано с помощью анализа формы линий ЯМР [41]. Соответствующие различия между двумя типами упорядочения для полимеров с четным и нечетным числом  $n$  про-

<sup>3</sup> Здесь и далее понятие «гомологический ряд» означает ряд соединений (полимерных или мономерных), которые отличаются друг от друга числом атомов в гибких частях.

являются также при анализе термодинамических данных и данных рентгеновской дифрактометрии. Авторы дают следующее объяснение этим закономерностям: вероятность *транс*-конформаций повышена для первых трех четных связей, начиная от точки соединения с мезогенной частью. Если оба конца алкильной цепочки закреплены, тенденция к увеличению числа *транс*-конформеров будет распространяться вдоль цепочки в противоположных направлениях. В случае четного числа связей ( $n$  нечетно) в результате интерференции снижается среднее отношение *транс*/*гаус*-конформеров, в то время как для нечетного числа связей ( $n$  четное), наоборот, отношение *транс*/*гаус*-конформеров будет увеличиваться.

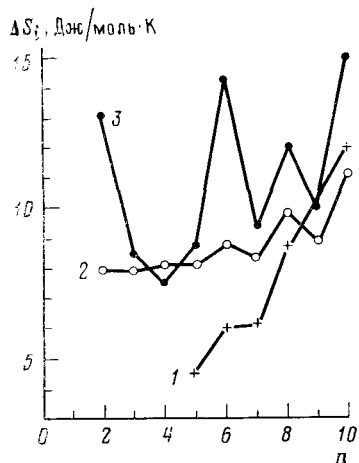


Рис. 4

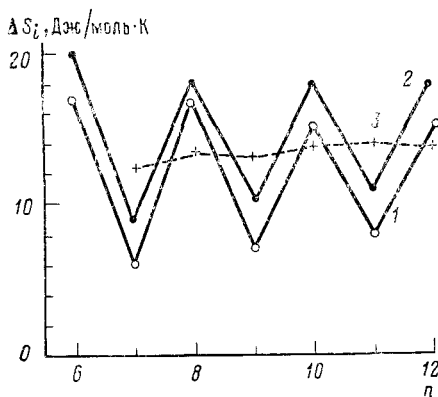
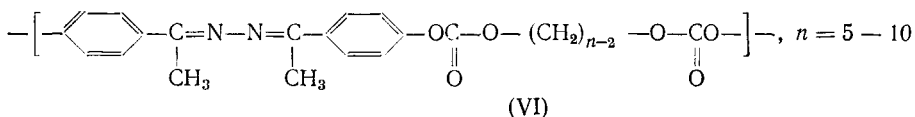


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость энтропии перехода ЖК—И  $\Delta S_i$  от числа атомов углерода  $n$  в алифатических частях для мономеров (кривая 1), димеров (кривая 2) и полимеров (кривая 3) [62]

Рис. 5. Зависимость энтропии перехода ЖК—И  $\Delta S_i$  от числа  $n$  атомов в гибких развязках: 1 — полимеры (I), 2 — полимеры (IV), 3 — полимеры (VI) [64]

Термодинамические аспекты четно-нечетного эффекта для *RF*-полимеров изучены наиболее подробно в работе [64]. На рис. 5 приведены зависимости  $\Delta S_i$  от  $n$  для полимеров трех типов: (I) (табл. 1,  $n=6-12$ ); (IV) (табл. 1,  $n=6-12$ ) и:



Для полимеров ряда (VI), в отличие от полимеров (I) и (IV), четно-нечетный эффект практически отсутствует. Этот факт указывает на определяющую роль структуры гибких развязок на термодинамические параметры перехода ЖК—И. Замена в развязках полимеров (VI) метиленовых групп на атомы кислорода, вероятно, снижает конформационные ограничения, налагаемые на структуру развязок нематическим упорядочением. Авторы считают, что вопрос о роли гибких развязок в ЖК упорядочении до сих пор остается открытым. Действительно, изучение термодинамических параметров перехода ЖК—И *RF*-полимеров показало, что так как  $\Delta S_i$  характеризуется значительным четно-нечетным эффектом, описание ЖК порядка как совокупности жестких стержней, соединенных развязками, выступающими в роли растворителя, неправомерно. С другой стороны, предположение о значительной роли конформационных превращений при переходе ЖК—И противоречит отсутствию зависимости  $\Delta S_i$  от  $n$  для четных и нечетных значений  $n$ . Если бы, как это следует из работы [41], гибкие развязки в ЖК фазе были практически полностью упорядочены, должна была бы наблюдаться

сильная зависимость  $\Delta S_i$  от  $n$ . Необходимо отметить, что оценка структуры развязок методом ЯМР  $^1\text{H}$  связана с корректным учетом дипольных вкладов в уширение линий протонов алифатических и ароматических частей, который может быть сделан только на основе более или менее правдоподобных предположений о конформации развязок. Недавние результаты работы [65] показали, что параметр порядка алкильных цепей в ЖК фазе неодинаков для внешних и внутренних метиленовых групп (0,4 для внешних и 0,3 для внутренних). Необходимо отметить, что исследования проводились для полимера с дейтерированными развязками, что позволило провести абсолютное определение параметра порядка развязок, не требующее предположений об их конформационном состоянии. Поэтому, первоначальное предположение о возможности полного упорядочения развязок не является достаточно обоснованным.

Таким образом, нематическое упорядочение  $RF$ -полимеров значительно отличается от упорядочения низкомолекулярных жидких кристаллов. Наличие макромолекулярного упорядочения полимеров, реализация которого связана с кооперативностью динамического поведения мезогенных групп и зависит от химической структуры полимера, а также от кинетических факторов<sup>4</sup>, значительно усложняет задачу идентификации полимерных жидких кристаллов и приведет, по-видимому, к необходимости изучения надмолекулярной жидкокристаллической морфологии полимеров.

#### IV. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕЗОГЕННЫХ БЛОКОВ И ГИБКИХ РАЗВЯЗОК НА МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

В литературе имеются данные о синтезе и свойствах полимеров с гибкими развязками различной химической природы — алифатическими [33, 34, 68, 69], олигоэтиленоксидными (ОЭО), олигопропиленоксидными (ОПО) [70] и с дисилоксановыми развязками [71]. Влияние структуры мезогенного блока рассмотрено в работах [68, 72, 73]. Однако большой экспериментальный материал, касающийся выяснения связи мезоморфных свойств с химической структурой  $RF$ -полимеров еще трудно обобщить. Трудности интерпретации связаны с тем, что на мезоморфные свойства оказывает влияние ряд факторов, таких, как композиционная неоднородность, ММ, ММР. При исследовании полимеров с высокими температурами просветления необходимо учитывать возможность химических изменений, нарушающих регулярность цепи. К тому же термодинамические параметры, полученные прямыми калориметрическими измерениями, в большинстве случаев не являются равновесными, что сильно затрудняет выяснение взаимосвязи между химической структурой и мезоморфными свойствами.

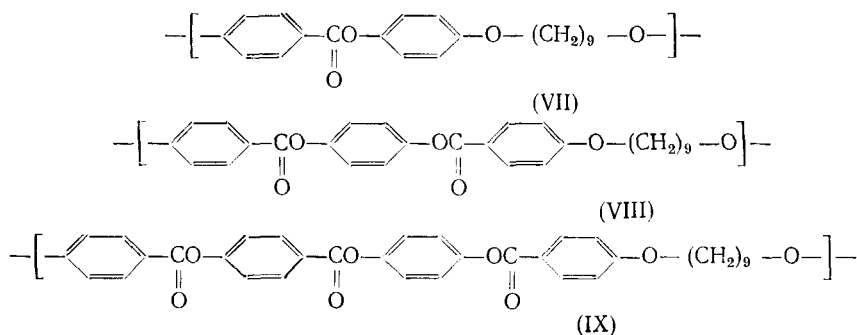
Наиболее детальное изучение влияния предыстории полимерных образцов на их мезоморфные свойства было проведено авторами работ [34, 50, 74–76]. Установлено, что мезоморфные свойства полимеров сильно зависят от характеристической вязкости образцов  $[\eta]$ . В области  $[\eta] < 0,4$  дл/г температуры переходов сильно зависят от  $[\eta]$ ; зависимость становится более пологой при  $[\eta] > 0,4$  дл/г. Таким образом, чтобы избежать неопределенности при интерпретации экспериментальных данных, необходимо работать с достаточно высокомолекулярными образцами. Это обстоятельство сильно снижает ценность результатов, полученных при изучении полимеров с невысокими значениями  $[\eta]$ .

Влияние ММР на термические характеристики полимеров детально

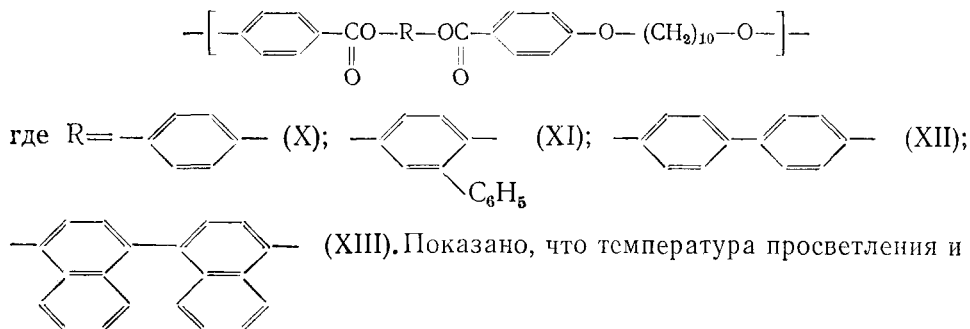
<sup>4</sup> В литературе отсутствуют прямые указания на неравновесный характер перехода ЖК — И. Однако описаны некоторые случаи монотропного поведения  $RF$ -полимеров [49, 66, 67]. Наличие конформационных изменений в гибких развязках при переходе в изотропный расплав должно приводить к необратимости указанного перехода. Малый термический гистерезис и независимость  $\Delta S_i$  от условий термообработки образцов [50] может быть следствием кинетической устойчивости мезофазы и не является однозначным доказательством ее термодинамической стабильности.

не исследовано, однако в ряде работ имеются указания на то, что наличие широкого ММР сказывается прежде всего на параметрах перехода ЖК—И. В [77] описан синтез и свойства полимеров на основе 4'-гидроксифенил-4-гидроксibenзоата. Переход в изотропный расплав для этих полимеров характеризуется наличием широкой (50–60° С) двухфазной области, что является, по мнению авторов, результатом сегрегации молекул образца по молекулярным массам в нематической фазе. В работе [76] рассмотрено влияние способа синтеза и чистоты исходных компонентов на свойства полимеров, описанных в [77]. Показано, что наличие широкой области сосуществования изотропной и ЖК фаз является следствием композиционной неоднородности образцов полимера, которая обусловлена выбором способа синтеза. В [76] продемонстрировано, что корректный выбор метода поликонденсации и очистка мономеров позволяет синтезировать образцы полимеров, обладающих узкой двухфазной областью.

Для *RF*-полимеров так же, как и для низкомолекулярных ЖК соединений, мезоморфные свойства сильно зависят от химической структуры мезогенных блоков. Авторы работы [72] синтезировали и изучили мезоморфные свойства полимеров с мезогенными группами, содержащими 2, 3 и 4 бензольных кольца с нонаметиленовыми связками:



Температуры переходов в изотропный расплав для этих полимеров равны соответственно 200, 305 и 350° С. Результаты работы [72] были проанализированы [74] с точки зрения существующих для низкомолекулярных нематогенов теорий, позволяющих предсказать температуру просветления в зависимости от химической структуры молекул. Используя теорию Флори—Ронка [78], развитую для мономерных молекул и учитывающую эффекты, связанные с анизотропией формы молекул и с анизотропией межмолекулярных взаимодействий, автор пришел к выводу, что зависимость температуры просветления  $T_i$  от осевого отношения жестких блоков для полимеров имеет менее резкий характер, чем для низкомолекулярных жидких кристаллов. Общим выводом, является, однако, утверждение, что существующие теории не способны предсказать зависимость  $T_i$  от осевого отношения жесткой части *RF*-полимеров. В работе [73] изучалось влияние структуры мезогенной части на температуры переходов для полимеров (X) — (XIII), имеющих различную геометрию мезогенных блоков при одинаковом строении гибких частей:



интервал существования нематической фазы для полимеров (X) и (XII) значительно выше, чем для полимеров (XI) и (XIII) соответственно. Указанные изменения ЖК свойств происходят вследствие уменьшения анизотрии жестких блоков при введении асимметричных заместителей.

Таким образом, характер влияния химической природы мезогенных групп на мезоморфные свойства полимеров аналогичен влиянию молекулярной структуры на свойства мономерных ЖК соединений. Для низкомолекулярных жидких кристаллов имеется много данных, описывающих связь мезоморфных свойств с молекулярной структурой [79], однако критериев, позволяющих предсказать тип и интервал существования мезофазы для веществ заданной химической природы, пока не существует. Одним из наиболее интересных и практически важных является вопрос о связи структуры мезогенного блока с типом мезофазы. Тенденция к смектогенности для низкомолекулярных жидких кристаллов связана с преобладающей ролью боковых межмолекулярных взаимодействий по сравнению с торцевыми [5]. Это положение, очевидно, справедливо и для *RF*-полимеров: как видно из данных работы [80], при увеличении длины гибких фрагментов для полимеров, так же как и для низкомолекулярных жидких кристаллов, происходит переход от нематического к смектическому мезоморфизму. Аналогичные результаты получены в работе [81], причем оказалось, что смектогенность полимеров во многом определяется смектогенностью низкомолекулярных модельных соединений, имеющих аналогичное строение. Однако влияние длины гибких развязок на смектогенность *RF*-полимеров не может быть объяснено с точки зрения закономерностей гомологических рядов низкомолекулярных жидких кристаллов. Изучен ряд полимеров на основе 4,4'-дигидроксифенила, в котором все четные гомологи проявляют смектический, а нечетные — нематический мезоморфизм [74]. Это свидетельствует о специфической роли гибких развязок при упорядочении *RF*-полимеров.

Наиболее серьезным подтверждением особой роли, которую играют гибкие фрагменты в формировании ЖК порядка в полимерах, служит сильная зависимость мезоморфных свойств от химической природы развязок. Гибкость развязок является определяющим фактором, влияющим на температуру просветления. Показано, что для полимеров с дисилоксановыми развязками интервал существования мезофазы значительно уже, температура просветления ниже, чем для полимера с декаметиленовыми развязками [71]. В табл. 4 представлены термодинамические параметры перехода ЖК—И для ряда полимеров, жесткие группы которых представляют собой ароматические триады, а гибкие развязки имеют различную химическую природу и длину. Для полимера с дисилоксановыми развязками (XIV) величина  $\Delta S_i$  выше, а  $T_i$  значительно ниже, чем для полимера с декаметиленовыми развязками (XV), что свидетельствует об определяющей роли скачка энтропии  $\Delta S_i$  при переходе ЖК—И. Введение олигооксиэтиленовых развязок не приводит к заметному снижению  $\Delta S_i$  по сравнению с полимерами, содержащими олигометиленовые развязки ((XVI) и (II),  $n=6$ ). Однако величина  $\Delta S_i$  отражает не только конформационные особенности цепей в изотропной фазе, но и структурные особенности мезофазы, поэтому однозначные выводы о влиянии величины  $\Delta S_i$  на  $T_i$  могут быть сделаны только на основе знания структуры ЖК и изотропной фаз. Интересно отметить, что для полимеров, имеющих развязки, содержащие асимметричные центры (например, ООП развязки [70, 81]) калориметрические измерения не дают возможности определить величины  $\Delta H_i$  и  $T_i$ . Полимеры с ООП развязками являются некристаллизующимися, но явных указаний на подавление мезоморфных свойств не имеется. В ряде работ сообщалось [74, 82, 83], что полимеры с ООП развязками способны к образованию холестерической мезофазы. Для низкомолекулярных нематиков и холестериков величины  $\Delta S_i$  практически совпадают [25, 26], поэтому существенное различие термодинамических свойств нематиче-

Таблица 4

Термодинамические параметры перехода ЖК — И *RF*-полимеров с различной структурой гибких развязок

Структура мономерного звена	$T_i$ , °C	$\Delta H_i$ , кДж/моль	$\Delta S_i$ , Дж/моль·К	Ссылки
$\left[ \text{—} \begin{array}{c} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{OC}(=\text{O}) \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{CO}(=\text{O}) \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{O—CH}_2\text{—} \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{—O—Si}(\text{CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—O—} \end{array} \right] \text{—}$ <p>(XIV)</p>	208	8,0	16,8	[71]
$\left[ \text{—} \begin{array}{c} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{OC}(=\text{O}) \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{CO}(=\text{O}) \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{O—}(\text{CH}_2)_{10}\text{—O—} \end{array} \right] \text{—}$ <p>(XV)</p>	268	2,8	5,0	[71]
$\left[ \text{—} \begin{array}{c} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{OC}(=\text{O}) \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{CO}(=\text{O}) \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{CO}(=\text{O}) \text{—} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2 \text{—C}(=\text{O}) \text{—} \end{array} \right] \text{—}$ <p>(XVI)</p>	335	7,4	12,2	[81]
$\left[ \text{—} \begin{array}{c} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{OC}(=\text{O}) \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{CO}(=\text{O}) \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{CO}(=\text{O}) \text{—} (\text{CH}_2)_{10} \text{—OC}(=\text{O}) \text{—} \end{array} \right] \text{—}$ <p>(II)</p>	293	9,3	16,3	[81]
$\left[ \text{—} \begin{array}{c} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{OC}(=\text{O}) \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{CO}(=\text{O}) \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{CO}(=\text{O}) \text{—} (\text{CH}_2)_6 \text{—OC}(=\text{O}) \text{—} \end{array} \right] \text{—}$ <p>(II)</p>	347	8,6	13,9	[81]

ской и холестерической фаз для  $RF$ -полимеров может быть объяснено только конформационными особенностями цепей в каждой фазе. Вероятно, конформация цепей в холестерической фазе не сильно отличается от конформации статистического клубка, что объясняет отсутствие регистрируемого скачка энтропии при переходе ЖК—И для полимеров с ООП развязками.

Таким образом, варьирование химической природы гибких развязок определяющим образом влияет на мезоморфные свойства  $RF$ -полимеров. Характер влияния природы гибких частей на мезоморфные свойства полимеров не может быть понят с точки зрения традиционных представлений о мезоморфизме низкомолекулярных соединений, так как структура полимерной мезофазы в значительной степени определяется конформационным состоянием макромолекул.

## V. СОПОЛИМЕРЫ

Изучение свойств сополимеров привлекает исследователей по ряду причин. Нематическое состояние в сополимерах обладает более широкой, чем в гомополимерах, областью стабильности [84]. Показано, что сополиконденсацией могут быть получены ЖК сополимеры на основе немезоморфных компонентов [85]. О синтезе и свойствах сополимеров, содержащих алифатические фрагменты различных длин, сообщается в [38, 84]. Показано, что в структурном и термодинамическом отношении

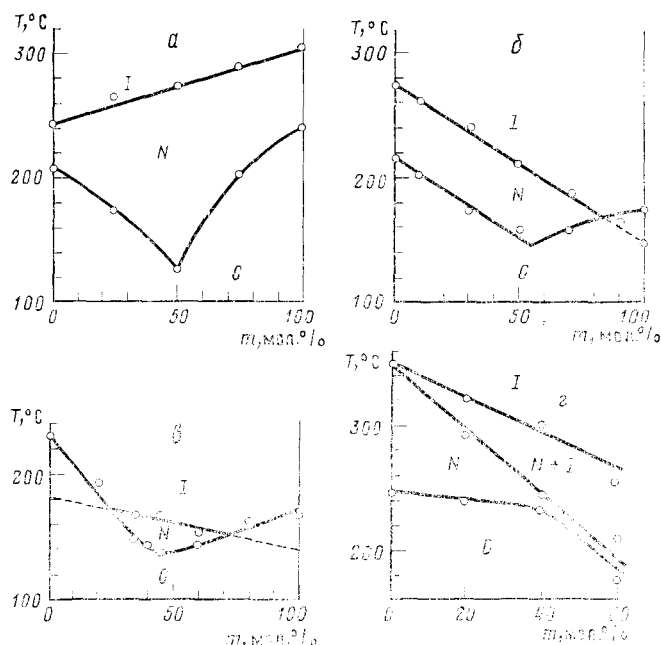
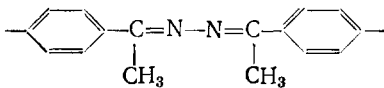


Рис. 6. Фазовые диаграммы сополимерных систем, приведенных в табл. 5: а — (XVII), б — (XVIII), в — (XIX) и г — (XX); I, N, C — изотропная, нематическая и кристаллическая фазы соответственно;  $m$  — состав сополимера;  $T$  — температура [84—87]

мезофаза сополимеров практически идентична мезофазе гомополимеров, о чем свидетельствуют данные ДСК и рентгеноструктурного анализа. Фазовая диаграмма для сополимеров на основе 4,4'-дигидрокси- $\alpha, \alpha'$ -диметилбензалазина, содержащих окто- и додекамстиленовые развязки, приведена на рис. 6, а (табл. 5, соединение (XVII)). Линия солидуса имеет обычный для эвтектических диаграмм вид, линия равновесия нематической фазы с изотропным расплавом свидетельствует о полной совместности звеньев сополимера в ЖК фазе. Установлено, что сополимеры с эквимольным составом обладают очень низкой степенью

Таблица 5

Некоторые типы мезоморфных *RF*-сополимеров

Структура сополимера	R	Ссылки
$-\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{OC}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_m - \left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{OC}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CO}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_{100-m} -$ <p>(XVII)</p>		[84]
$-\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_{100-m} - \left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_m -$ <p>(XVIII)</p>	$-\text{OC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-$ <p style="text-align: center;">                           O                      O</p>	[86]
$-\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_{100-m} - \left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_m -$ <p>(XIX)</p>	$-\text{OC}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-$ <p style="text-align: center;">                           O                      O</p>	[85]
$-\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \\    \quad    \quad    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_{100-m} - \left[ \begin{array}{c} \text{R}-(\text{CH}_2)_2- \\   \\ \text{O} \end{array} \right]_m -$ <p>(XX)</p>	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{OC}-$ <p style="text-align: center;">                           O                      O</p>	[87]

кристалличности, и при некоторых условиях могут быть получены образцы в нематическом стеклообразном состоянии.

Изучены сополимерные системы с одним немезоморфным компонентом, обладающим, однако, потенциальным мезоморфизмом [86] (рис. 6, б, табл. 5, соединение (XVIII)). При содержании немезоморфного компонента  $0 \leq m \leq 75$  мол. % сополимеры проявляют энантиотропный мезоморфизм. При большем содержании немезоморфного компонента в системе возможно проявление лишь монотропного мезоморфизма. Экстраполяция значений термодинамических параметров перехода ЖК—И к содержанию немезоморфного компонента 100% позволила определить «потенциальные» мезоморфные свойства полимера, содержащего только немезоморфные звенья<sup>5</sup>. Изучены сополимеры с двумя немезоморфными компонентами, обладающими потенциальным мезоморфизмом (рис. 6, в, табл. 5, соединение (XIX)) [85]. Энантиотропный мезоморфизм наблюдался в области составов  $35 \leq m \leq 60$  мол. %. Проявление ЖК свойств для сополимеров становится возможным благодаря существенному расширению области стабильности мезофазы. В этом смысле сополимеры играют ту же роль, что смеси низкомолекулярных соединений, обладающих потенциальными мезоморфными свойствами.

Описан синтез сополимеров с одним немезоморфным компонентом, не обладающим потенциальным мезоморфизмом [87] (рис. 6, г, табл. 5, соединение (XX)). Этот тип сополимеров, в отличие от рассмотренных ниже, характеризуется широкой двухфазной областью перехода ЖК—И, которая сильно расширяется с увеличением доли немезоморфного компонента. Это значит, что происходит частичная сегрегация немезоморфного компонента.

Несмотря на внешнее сходство приведенных на рис. 6 фазовых диаграмм с диаграммами для смесей низкомолекулярных жидких кристаллов, экспериментальные данные для сополимеров не могут быть поняты с точки зрения закономерностей, известных для низкомолекулярных систем. Кроме того, изучение сополимеров осложнено трудностью достижения фазовых равновесий, что сильно ограничивает прогресс в данной области. Тем не менее, необходимость углубленного изучения сополимеров очевидна в связи с их большой практической важностью. Сополимеризация является наиболее эффективным способом регулирования мезоморфных свойств и позволяет варьировать такие важные с эксплуатационной точки зрения параметры, как степень кристалличности, температура стеклования, механические характеристики изделий. С точки зрения применения *RF*-сополимеров в производстве высокопрочных высокомодульных изделий наибольший интерес представляют системы, аналогичные приведенной на рис. 6, г, так как сополимеры данного типа позволяют в широких пределах менять реологические характеристики анизотропных расплавов.

Анализ приведенных в обзоре данных позволяет выделить три основных направления исследований *RF*-полимеров: 1) выяснение характера влияния химической природы повторяющегося звена на мезоморфные свойства полимеров; 2) изучение структуры мезофаз; 3) выявление связи между молекулярными характеристиками и ЖК свойствами полимеров. Ценность результатов, полученных при изучении структурных особенностей мезофаз или влияния химической структуры на свойства *RF*-полимеров, сильно снижается, если нет соответствующих данных о зависимости мезоморфных свойств от молекулярных характеристик полимеров. Тем не менее, если первые два направления исследования представлены в литературе достаточно широко, то третье направление находится на начальном этапе своего развития.

<sup>5</sup> В данном случае термин «немезоморфный компонент» не отражает мезоморфные свойства мономерного звена и употребляется в том смысле, что гомополимер, содержащий 100% немезоморфных звеньев также является немезоморфным. Потенциальным мезоморфизмом обладают соединения, для которых температура перехода из кристаллического в изотропное состояние выше, чем температура просветления.

Таким образом, однозначная интерпретация экспериментальных данных может проводиться только для полимеров строго определенного состава, химической структуры, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения.

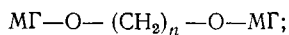
Важной особенностью *RF*-полимеров является возможность макромолекулярного упорядочения наряду с образованием ориентационного порядка на уровне отдельных сегментов. Этим объясняется интерес к изучению поведения гибких фрагментов при переходе И—ЖК. Многие экспериментальные данные свидетельствуют о высокой активности развязок, что является одним из проявлений процесса макромолекулярного упорядочения.

Несмотря на серьезные успехи, достигнутые в области синтеза и изучения *RF*-полимеров, вопрос о классификации типов мезофаз для данных систем остается нерешенным. Идентификация низкомолекулярных жидких кристаллов исчерпывающим образом позволяет предсказывать поведение вещества в зависимости от внешних условий. Установление аналогичных закономерностей для *RF*-полимеров должно включать, помимо определения типа мезофазы на сегментальном уровне, определение геометрических характеристик цепей в ЖК фазе, так как именно эти параметры во многом определяют макроскопические свойства полимеров. Поэтому представляется необходимым развитие исследований, направленных на определение макроконформации цепей мезогенных полимеров в ЖК фазе.

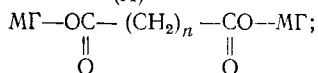
В настоящее время известны линейные термотропные полимеры, способные находиться в ЖК состоянии при температурах от комнатной до 350—400° С. Естественно, что такой широкий диапазон термической стабильности полимерных мезофаз предопределяет широкие возможности применения *RF*-полимеров в самых различных областях науки и техники. Прикладные исследования *RF*-полимеров направлены, в основном, на создание волокон и пленок, обладающих повышенными прочностными характеристиками и высокой термостойкостью. Углубленное изучение природы ЖК состояния несомненно откроет новые пути для более широкого использования *RF*-полимеров в науке и технике. Кроме того, интерес к термотропным линейным полимерам имеет фундаментальное значение: подобно тому, как исследование мономерных жидких кристаллов расширило наши знания о молекулярной структуре жидкостей и кристаллов, изучение полимеров углубит понимание аналогичных особенностей полимерных расплавов и кристаллов.

\* \*  
\*

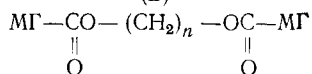
За время подготовки обзора к печати появились работы, имеющие принципиальное значение. С помощью модели поворотно-изомерных состояний [88] проведено детальное изучение конформационных изменений гибких фрагментов при переходе И—ЖК. Показано, что поведение развязок при нематическом упорядочении зависит от структуры групп, соединяющих гибкие фрагменты с мезогенными группами (МГ). Рассмотрено три типа сочленения развязок с МГ:



(А)



(Б)



(В)

Сочленения (А)- и (Б)-типов являются предпочтительными для реализации нематического состояния, так как обеспечивают высокую «вытянутость» развязок и параллельную укладку МГ без существенного сни-

жения конфигурационной статистической суммы системы. Этим объясняется высокий конформационный вклад в общее изменение энтропии  $\Delta S_i$  для *RF*-полимеров с сочленениями (А)- и (В)-типов и тот факт, что для полимерных нематиков величина  $\Delta S_i$  на порядок выше, чем для низкомолекулярных. В случае (В) вытянутое состояние развязок маловероятно, поэтому нематическое упорядочение невыгодно. Если все же нематическое состояние имеет место, конформационный вклад в величину  $\Delta S_i$  мал, так как конформационное строение развязок в изотропной и ЖК фазах практически одинаково. Основные выводы работы [88] были подтверждены экспериментально [89] методом ЯМР  $^2\text{H}$  для полимера с сочленениями типа (А). Данные изучения структуры развязок методом ИК-спектроскопии для полимеров с сочленениями типа (В) [39, 40] также подтверждают теорию [88].

В работах [90, 91] особое внимание уделено исследованию молекулярно-массовых зависимостей параметров перехода ЖК—И с учетом химической структуры концевых групп макромолекул. Показано, что в области небольших значений молекулярной массы структура концевых групп сильно влияет на свойства образцов *RF*-полимеров. Этот факт свидетельствует о трудности интерпретации экспериментальных данных, полученных в ранних исследованиях [68, 70] для низкомолекулярных образцов.

В работе [92] изучена структура растворов *RF*-полимера в низкомолекулярном нематическом жидком кристалле. Получены зависимости параметра порядка полимеров  $Q_{RF}$  от степени полимеризации  $x$ . Показано, что с ростом параметра  $x$  величина  $Q_{RF}$  увеличивается, стремясь к значению  $Q$  для низкомолекулярного нематика, что свидетельствует об идеальном «встраивании» полимерных цепей в нематическую среду. Данные работы [92] согласуются с теорией [93], где показано, что гибкие молекулы *RF*-полимера могут быть жесткими в нематической фазе, в отличие от обычных гибкоцепных или гребнеобразных ЖК полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я. и Папкова С. П. М.: Химия, 1980.
3. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1981.
4. Jin J. I., Antoun S., Ober C. Br. Polym. J., 1980, v. 12, p. 132.
5. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.
6. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
7. Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соединения, 1977, т. 19А, с. 923.
8. Шибаев В. П., Платэ Н. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, № 2, с. 165.
9. Polymer Liquid Crystals/Ed. by Ciferri A. et al. N. Y.: Acad. Press, 1982.
10. Тальрозе Р. В. и др. Высокомолек. соединения, 1983, т. 25А, с. 2467.
11. Wunderlich B., Grebowicz J. Adv. Polym. Sci., 1984, v. 60/61, p. 1.
12. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1977, с. 110.
13. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977, с. 110.
14. Jackson W. Br. Polym. J., 1980, v. 12, p. 154.
15. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 234A, p. 73.
16. Хохлов А. Р. Высокомолек. соединения, 1979, т. 21Б, с. 201.
17. Krigbaum W. R. et al. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1983, v. 21, p. 1851.
18. Болотникова Л. С. и др. Высокомолек. соединения, 1983, т. 25А, с. 2114.
19. Acierno D. et al. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1983, v. 21, p. 2027.
20. Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука 1983, с. 12.
21. Demus D., Richter L. Textures of Liquid Crystals. Leipzig, 1977.
22. Sackmann H. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, p. 505.
23. Falgoutrettes J., Delord P. In: Liquid Crystals and Plastic Crystals, v. 2/Ed. by Gray G. W., L.: Ellis Harwood Ltd., 1974, p. 62.
24. Liebert L. et al. Europ. Polym. J., 1981, v. 17, p. 71.
25. Григорьев А. И. и др. Высокомолек. соединения, 1980, т. 22Б, с. 891.
26. Молчанов Ю. В. и др. В кн.: Тез. докл. V Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам, т. 2, ч. 1. Одесса, 1983, с. 111.
27. Barall E. M., Jonson J. F. In: Liquid Crystals and Plastic Crystals, v. 2/Ed. by Gray G. W., L.: Ellis Harwood Ltd., 1974, p. 254.

28. Billard J., Domon M. *Paramna suppl.*, 1975, № 1, p. 131.
29. Griffin A. C., Havens S. J. *J. Polym. Sci., Polym. Letters. Ed.*, 1980, v. 18, p. 259.
30. Fayolle B., Noël C., Billard J. *J. Phys. (France)*, 1979, Coll. C3, suppl. 4, t. 40, p. 485.
31. Noël C. et al. *Polymer*, 1984, v. 25, p. 263.
32. De Gennes P. *J. Compt. rend., B*, 1975, t. 281, p. 101.
33. Roviello A., Sirigu A. *J. Polym. Sci., Polym. Letters. Ed.*, 1975, v. 13, p. 455.
34. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер А. Н., Скороходов С. С. В кн.: Тез. докл. V Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам, т. 2, ч. 1. Одесса, 1983, с. 109.
35. Flory P. J. *Proc. Roy. Soc.*, 1956, v. 234A, p. 60.
36. Roviello A., Sirigu A. *Macromol. Chem.*, 1980, v. 181, p. 1799.
37. Roviello A., Sirigu A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1976, v. 35, p. 155.
38. Ianelli P., Roviello A., Sirigu A. *Europ. Polym. J.*, 1982, v. 18, p. 745.
39. Волчек Б. З. и др. Высокомолек. соединения, 1984, т. 26А, с. 328.
40. Холмурадов Н. С., Волчек Б. З., Пуркина А. В. В кн.: Химия и физика высокомолекулярных соединений. Л.: 1983, с. 65.
41. Martins A. S. et al. *Macromolecules*, 1983, v. 16, p. 279.
42. Vasilenko S. V. et al. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1982, v. 3, p. 917.
43. Василенко С. В. и др. Высокомолек. соединения, 1984, т. 26А, с. 606.
44. Matheson R. R., Flory P. J. *Macromolecules*, 1981, v. 14, p. 954.
45. Бириштейн Т. М. В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка, 1982, с. 71.
46. Бириштейн Т. М., Колесов Б. И. Высокомолек. соединения, 1983, т. 25А, с. 2519.
47. Колесов Б. И. Автореф. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1983.
48. Вундерлих Б. Физика макромолекул, т. 3. М.: Мир, 1984, с. 37.
49. Roviello A., Sirigu A. *Macromol. Chem.*, 1979, v. 180, p. 2543.
50. Пашковский Е. Э. и др. Высокомолек. соединения, 1985, т. 27А, с. 623.
51. Андреева Л. И. и др. В кн.: Тез. докл. V Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам, т. 2, ч. 1. Одесса, 1983, с. 126.
52. Blumstein A., Maret G., Vislagar S. *Macromolecules*, 1981, v. 14, p. 1543.
53. Blumstein R. B. et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, v. 82 (Letters), p. 205.
54. Sigaud G., Youn D. Y., Griffin A. C. *Macromolecules*, 1983, v. 16, p. 875.
55. Ronca G., Youn D. Y. *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 76, p. 3295.
56. Krigbaum W. R. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, v. 16, p. 883.
57. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.—Л.: Наука, 1959, с. 208.
58. Ianelli P., Roviello A., Sirigu A. *Europ. Polym. J.*, 1982, v. 18, p. 759.
59. Убеллоде А. Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969, с. 153.
60. Quinn F. A., Mandelkern L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, v. 80, p. 3178.
61. Tonelli A. E. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, p. 4637.
62. Griffin A. C., Britt T. R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, v. 92 (Letters), p. 149.
63. Blumstein A. et al. *Ibid.*, 1983, v. 92 (Letters), p. 87.
64. Roviello A., Sirigu A. *Macromol. Chem.*, 1982, v. 183, p. 895.
65. Samulski E. et al. *Macromolecules*, 1984, v. 17, p. 479.
66. Iimura K., Koide N., Ohta R., Takeda M. *Macromol. Chem.*, 1981, v. 182, p. 2563.
67. Hoshino H., Jin J. I., Lenz R. W. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, v. 29, p. 547.
68. Antoun S., Lenz R. W., Jin J. I. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, v. 19, p. 1901.
69. Meurisse P., Noël C., Monnerie L., Fayolle B. *Br. Polym. J.*, 1981, v. 13, p. 55.
70. Galli G., Chiellini E., Ober G. K., Lenz R. W. *Macromol. Chem.*, 1982, v. 183, p. 2693.
71. Jo B. W., Jin J. I., Lenz R. W. *Europ. Polym. J.*, 1982, v. 18, p. 233.
72. Strzelecki L., Luyen D. Van. *Ibid.*, 1980, v. 16, p. 303.
73. Jo B. W., Lenz R. W., Jin J. I. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1982, v. 3, p. 23.
74. Asrar J. et al. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1983, v. 21, p. 1119.
75. Krigbaum W. R., Watanabe J., Ishikawa T. *Macromolecules*, 1983, v. 16, p. 1271.
76. Krigbaum W. R. et al. *Europ. Polym. J.*, 1984, v. 20, p. 225.
77. Strzelecki L., Liebert L. *Ibid.*, 1981, v. 17, p. 1271.
78. Flory P. J., Ronca G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1979, v. 54, p. 311.
79. Gray G. W. In: *The Molecular Physics of Liquid Crystals*. L.: Acad. Press, 1979, p. 1, 269.
80. Strzelecki L., Van Luyen D. *Europ. Polym. J.*, 1980, v. 16, p. 299.
81. Билибин А. Ю. et al. *Macromol. Chem.*, 1985, v. 186, p. 1575.
82. Krigbaum W. R. et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, v. 76, p. 99.
83. Chiellini E., Galli G. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1983, v. 4, p. 285.
84. Roviello A., Sirigu A. *Europ. Polym. J.*, 1979, v. 15, p. 61.
85. Roviello A. et al. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1983, v. 4, p. 281.
86. Ianelli P., Roviello A., Sirigu A. *Europ. Polym. J.*, 1982, v. 18, p. 753.
87. Билибин А. Ю. et al. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1985, v. 6, p. 545.
88. Yoon D. Y., Bruckner S. *Macromolecules*, 1985, v. 18, p. 651.
89. Bruckner S., Scott J. C., Yoon D. Y., Griffin A. C. *Ibid.*, 1985, v. 18, p. 2709.
90. Blumstein A. *Polymer J.*, 1985, v. 17, p. 277.
91. Пашковский Е. Э. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1986.
92. Volino F. et al. *Macromolecules*, 1985, v. 18, p. 2620.
93. De Gennes P. G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, v. 102 (Letters), p. 95.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград