

ОЛОВОСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ: СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В.Я.Рочев, В.Г.Бекешев,¹
Н.Н.Савватеев²

С целью выявления связи структура-свойство в металлосодержащих жидкокристаллических (МЖК) полимерах изучены структурно-динамические особенности полиэфиров, содержащих в своей структуре атомы олова и отличающиеся положением оловосодержащих фрагментов, функциональных групп и числом повторяющихся звеньев в основной цепи полимера. Использованы методы поляризационной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции. Сделаны заключения о типе замороженной мезофазы и о наличии в матрицах полимеров микрофаз, соответствующих оловосодержащим фрагментам, размерами в несколько межатомных расстояний.

Для выявления связи "структура-свойство" в жидкокристаллических (ЖК) полимерах необходимо систематическое изучение полимеров, отличающихся как типом и положением мезогенных и немезогенных фрагментов и других функциональных групп, так и числом повторяющихся звеньев в основной и боковых цепях.

Такое модифицирование полимеров вызывает существенное изменение их фазового состояния, зачастую приводя к ЖК-полиморфизму. Несомненный интерес представляет при этом изучение сегментальных свойств полимера.

С целью реализации этой программы мы исследовали оловоорганические полиэфиры типа (1) (рис.1,а) и (2) (рис.1,б), содержащие атомы олова в различных известных положениях основной (1) и боковой (2) цепи.

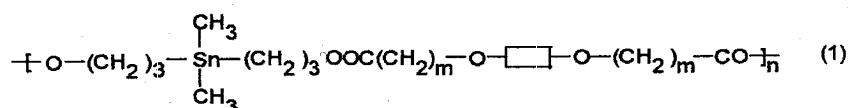
Полиэфиры указанных типов были впервые синтезированы Й.Линдау (Университет Мартина Лютера, Галле, Германия) [1], который любезно предоставил их для наших исследований. Температуры фазовых переходов и средние молярные массы изученных нами оловосодержащих полиэфиров представлены в табл. 1.

Мессбауэровские измерения выполнены для полимеров 1б, 1в, 1г с оловосодержащими фрагментами в основной цепи полимера, а также для их мономерного ЖК-аналога (рис.1,в), характеризующегося ЖК-полиморфизмом и обладающего среди прочих смектической-В фазой[2].

При температурах 80 - 200 К измерялись параметры мессбауэровских спектров (по олову-119) образцов полимеров, замороженных до температуры жидкого азота от температур, соответствующих их твердокристаллической, стеклообразной и жидкокристаллической фазам.

¹Рочев Валерий Яковлевич, Бекешев Валентин Геннадьевич. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

²Савватеев Николай Николаевич. Институт металлургии им.А.А.Байкова РАН



где

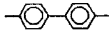
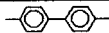
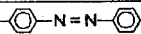
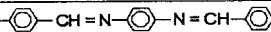
Полимер	m	$\square$
1а	1	
1б	10	
1в	1	
1г	10	

Рис. 1.а. Структурные формулы полимера (1)

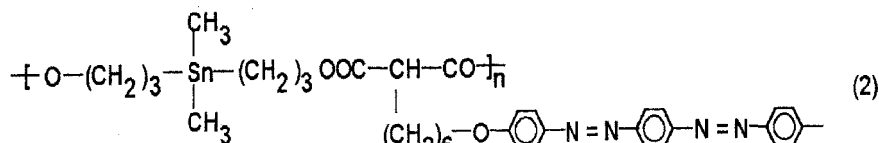


Рис. 1.б. Структурные формулы полимера (2)

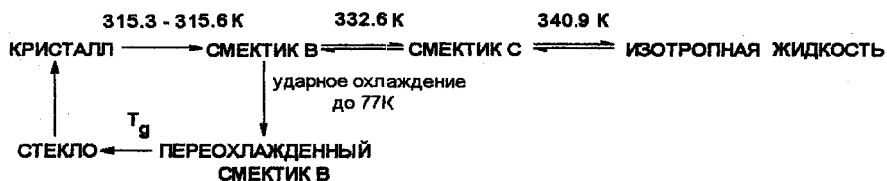
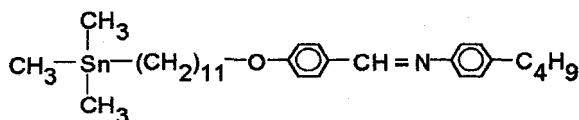


Рис. 1.в. Структурная формула и схема фазовых переходов SnUBBA

Таблица 1

Температуры фазовых переходов и средние молярные массы исследуемых полимеров

Полимер	Температуры переходов, °C	M_h , г · моль ⁻¹
1а	P_g 5 P_i	6600
1б	P_c 97 P_i	18000
1в	P_g 8 P_i	7500
1г	P_c 87 P_{sj} 123 P_{s2} 129 P_{s3} 141 P_{sc} 183 P_i	—
2	P_g 55 P_{sj} 69 P_s 79 P_{sc} 111 P_i	7400

Примечание: с - кристалл, g - стекло, S_2 , S_3 - неидентифицированные смектические фазы, S_j - смектик J, S_0 - смектик C, i - изотропная, P - полимерная фазы.

Цель данных исследований: обнаружение различий электронных и динамических свойств, отвечающих различным фазовым состояниям полимера при одних и тех же температурах; изучение возможностей получения и фиксации замороженных мезофаз полимера; идентификации и описания сегментальных свойств металлсодержащих фрагментов в полимерной матрице.

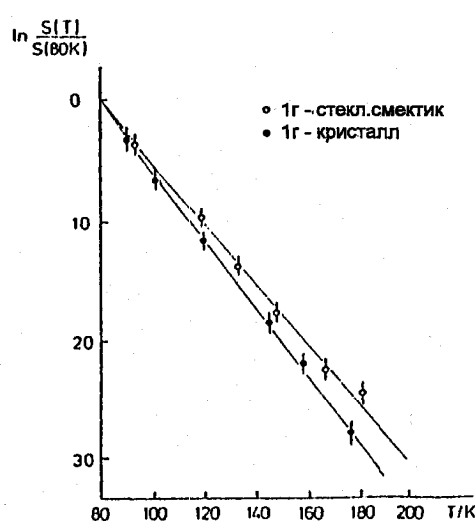


Рис. 2.
Температурная зависимость относительной площади мессбауэровских спектров для замороженной смектической и твердокристаллической фаз полимера 1г

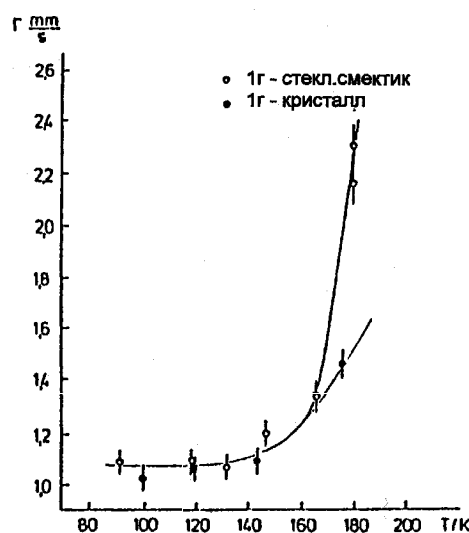


Рис. 3.
Температурная зависимость ширины линии мессбауэровского спектра для замороженной смектической и твердокристаллической фаз полимера 1г

Мессбауэровские спектры всех исследованных полимеров во всем изученном интервале температур представляли собой синглетные линии с изомерным сдвигом δ , характерным для соединений типа R_3SnR' . На рис. 2 и 3 приведены для иллюстрации экспериментальные температурные зависимости относительной площади S и ширины линии мессбауэровского спектра Γ для различных фаз полимера 1г.

Полимеры 1б и 1г, обладающие низкотемпературной кристаллической фазой, в интервале температур 80-200 К характеризуются одинаковыми (в пределах точности эксперимента) значениями параметров, определяющих как электронные взаимодействия в "ближайшем" окружении мессбауэровского атома (изомерный сдвиг δ), так и "динамические" свойства оловосодержащих фрагментов в полимерной матрице (вероятность эффекта Мессбауэра f' , ширина мессбауэровской линии Γ).

Однако динамические параметры мессбауэровских спектров и их температурные зависимости существенно отличаются для твердокристаллической и стеклообразной фаз оловосодержащих полимеров (см. рис. 2 и 3). Напомним, что в высокотемпературном приближении дебаевской модели твердого тела ($T \geq \frac{1}{2}\Theta_D$): $\ln f' = \frac{-6RT}{k\Theta_D^2}$, где Θ_D — характеристическая температура Дебая, R — энергия отдачи мессбауэровского атома. В гармоническом приближении, которое справедливо при не очень высоких температурах: $f' = \frac{\exp\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}$, где $\langle x^2 \rangle$ — средний квадрат проекции колебаний мессбауэровского ядра на направление движения гамма-кванта, λ — приведенная длина волны резонансного гамма-кванта [3].

В табл. 2 приведены полученные нами данные для кристаллической фазы полимеров 1б и 1г и для стеклообразной фазы полимера 1в.

Как известно, характеристическая температура Θ_D характеризует фононный спектр матрицы полимера: $\Theta_D = \frac{\hbar\omega}{k}$. Таким образом, из температурной зависимости площади мессбауэровского спектра (или вероятности эффекта Мессбауэра) можно оценить характеристические частоты низкочастотного колебательного спектра,

соответствующего межмолекулярным колебаниям металлсодержащих фрагментов матрицы. Размер этих фрагментов можно охарактеризовать величиной так называемой "эффективной массы" $M_{эфф}$, определяемой из температурной зависимости изомерного сдвига: $\frac{d\delta}{dT} = \frac{-3k}{M_{эфф}} c[4]$.

Таблица 2

Экспериментальные данные, полученные из мессбауэровских исследований полимеров 1в и 1б

Параметр	Полимер 1в, стекло	Полимеры 1б, 1г, кристалл
Изомерный сдвиг δ , мм/с	1.42 ± 0.01	1.39 ± 0.01
$\frac{dS}{dT}$, $\frac{м.м}{с.К}$	$3.94 \cdot 10^{-4}$	$2.22 \cdot 10^{-4}$
$M_{эфф}$, г/моль	211	374
Θ_D , К	81.6	65.6
f'_{80K}	0.31	0.35
f'_{175K}	0.07	0.10
$\sqrt{\langle x^2 \rangle_{80K}}$	$0.91 \cdot 10^{-9}$	$0.85 \cdot 10^{-9}$
$\sqrt{\langle x^2 \rangle_{175K}}$	$1.36 \cdot 10^{-9}$	$1.27 \cdot 10^{-9}$
Γ , мм/с $T \geq 140K$	1.10 ± 0.01	1.05 ± 0.01
$\Delta\Gamma_{175K}$, мм/с	0.30	0.53
D , $см^2/с$	$1.23 \cdot 10^{-11}$	$2.17 \cdot 10^{-11}$

Примечание: δ - относительно $BaSnO_3$.

Сопоставление величин Θ_D для кристаллической и стеклообразной фаз полимеров показывает, что характеристические частоты существенно различны для этих фаз.

Таблица 3

Экспериментальные данные, полученные из мессбауэровских исследований полимера 1г в различных фазовых состояниях

Параметр	Полимер 1г	Полимер 1г, кристалл
Изомерный сдвиг δ , мм/с	1.43 ± 0.01	1.38 ± 0.01
$\frac{dS}{dT}$, $\frac{м.м}{с.К}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$	$2.67 \cdot 10^{-4}$
$M_{эфф}$, г/моль	166	310
$d \ln[S_T/S_{80}]/dT$, K^{-1}	$2.52 \cdot 10^{-2}$	$2.90 \cdot 10^{-2}$
Θ_D , К	100.9	68.7
f'_{80K}	0.37	0.32
f'_{175K}	0.11	0.08
$\sqrt{\langle x^2 \rangle_{80K}}$	$0.84 \cdot 10^{-9}$	$0.90 \cdot 10^{-9}$
$\sqrt{\langle x^2 \rangle_{175K}}$	$1.24 \cdot 10^{-9}$	$1.33 \cdot 10^{-9}$
Γ , мм/с $T \geq 140K$	1.08 ± 0.01	1.06 ± 0.01
$\Delta\Gamma_{175K}$, мм/с	0.92	0.49
D , $см^2/с$	$3.77 \cdot 10^{-11}$	$1.64 \cdot 10^{-11}$

В табл. 3 соответствующие динамические параметры сопоставлены (наряду с другими параметрами мессбауэровских спектров) для кристаллической и замороженной смектической фаз полимеров.

При сопоставлении параметров табл. 3 следует обратить внимание на резкое увеличение ширины мессбауэровской линии $\Delta\Gamma$ в стеклообразной смектической фазе полимера 1г по сравнению с кристаллической его фазой (а также по сравнению со стеклообразной фазой полимера 1в - см. табл. 2). Уширение мессбауэровской линии

связано в данном случае с "размораживанием" подвижности микрообластей локализации оловосодержащих фрагментов в матрице полимера; оно пропорционально эффективному коэффициенту диффузии D ($\Delta\Gamma = \frac{2E_2}{\hbar c^2} D$), который можно связать с вязкостью среды известным соотношением Эйнштейна-Стокса [5]. Таким образом, полученный результат свидетельствует о том, что в случае полимера 1в мы действительно имеем дело со стеклообразной (точнее говоря, с замороженной стеклообразной) смектической полимерной мезофазой, которая при понижении температуры ниже 160К становится гораздо менее жесткой, нежели кристаллическая фаза этого полимера. Однако в случае температурных зависимостей вероятности эффекта Мессбауэра для замороженной смектической и кристаллической фаз полимера 1г такое резкое различие не проявляется. Это означает, что различие в динамических свойствах замороженной смектической и кристаллической матриц полимера действительно связано с различными диффузионными характеристиками этих матриц при температурах, меньших 160К. Соответствующие коэффициенты диффузии, оцененные в рамках простейшей модели диффузии, приведены в табл. 3.

Мы изучили также температурную зависимость параметров мессбауэровских спектров для низкомолекулярного ЖК-соединения SnUBBA, которое в данном случае можно рассматривать как модельное. Их сравнение для замороженных смектической полимерной фазы и смектической низкомолекулярной -В фазы (табл. 4) позволяет сопоставить соответствующие динамические характеристики указанных мезофаз.

Таблица 4

Экспериментальные данные, полученные из мессбауэровских исследований полимера 1г и мономера SnUBBA

Параметр	Полимер 1г	Мономер SnUBBA
Изомерный сдвиг δ , мм/с	1.43 ± 0.01	1.26 ± 0.01
$\frac{dS}{dT}$, $\frac{\text{м.м}}{^\circ\text{C}\cdot\text{К}}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$
$M_{эфф}$, г/моль	166	490 (мол. вес 570)
$dl n[S_T/S_{80}]/dT$, K^{-1}	$2.52 \cdot 10^{-2}$	$4.10 \cdot 10^{-2}$
Θ_D , К	100.9	33.2
f'_{80K}	0.37	0.09
$\sqrt{\langle x^2 \rangle}_{80K}$	$0.84 \cdot 10^{-9}$	$0.13 \cdot 10^{-9}$
$\sqrt{\langle x^2 \rangle}_{175K}$	$1.24 \cdot 10^{-9}$	$1.33 \cdot 10^{-9}$
Γ , мм/с $T \geq 140K$	1.08 ± 0.01	1.05 ± 0.01

Основные результаты такого сопоставления:

- оцененные из мессбауэровских данных величины $M_{эфф}$ существенно отличаются для мономерной и полимерной ЖК-фаз, причем для мономера величина $M_{эфф}$ близка к молярной массе, что указывает на правомерность применения модели молекулярного кристалла при описании мессбауэровских результатов в случае низкомолекулярных ЖК. Вследствие различий в величинах $M_{эфф}$ сопоставление параметров Θ_D становится неправомерным;

- для полимерной ЖК-фазы величина вероятности эффекта Мессбауэра и ее температурная зависимость существенно ниже, чем для низкомолекулярной ЖК-фазы, что свидетельствует о более высокой жесткости замороженной полимерной ЖК-матрицы по сравнению с замороженной низкомолекулярной смектической-В ЖК-матрицей.

Однако сопоставление вероятности эффекта Мессбауэра f' для кристаллической и замороженной ЖК-фаз полимера 1г (табл. 3) показало, что в этом случае в отличие

от наших более ранних результатов для всех низкомолекулярных ЖК-фаз, включая трехмерные, жесткость замороженной полимерной смектической фазы выше, чем жесткость кристаллической фазы в одном и том же интервале температур. Этот факт требует дополнительных исследований.

Для получения ответа на вопрос о типе замороженной смектической фазы в полимере 1г были исследованы его рентгеновские спектры. Профиль внешних рефлексов образца при комнатной температуре согласуется с полимерной смектической-С фазой [1]. Но этот результат также следует рассматривать как предварительный, так как согласно нашим данным, для низкомолекулярных ЖК при подобном замораживании обычно стеклованию подвержена наиболее низкотемпературная из мезофаз (для 1г это полимерная смектическая-Ж фаза - см. табл. 1). Исследования в этом направлении продолжаются с привлечением методов ДСК и радиотермолюминесценции. На рентгенограммах образца 1г проявляются также дополнительные диффузные кольца при 3^0 и 7^0 , соответствующие межплоскостным расстояниям 13А и 6,5 А. Они связываются с проявлением микрофаз, соответствующих оловосодержащим фрагментам в матрице полимера. Для различных фазовых состояний изученных оловосодержащих полимеров оцененные нами значения Θ_d составляют 60-100 К. Соответствующие этому интервалу Θ_d величины характеристических частот оловосодержащих фрагментов равны:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} 70 \approx (1 \div 2) * 10^{12} \text{ Гц},$$

что соответствует длинам волн, равным нескольким межатомным расстояниям.

Авторы глубоко признательны доктору Йоргену Линдау из университета Мартина Лютера в г. Галле (Германия) за предоставленные образцы полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 96-03-33812а).

Литература

- [1] Linday J. et al. // Makromol.Chem., Rapid Commun., 12, 477 (1991).
- [2] Ktorides P.J. et al. // J.Chem.Phys., 77, 4188 (1982).
- [3] Rochev V.Y. // Adv.Liq.Cryst., 5, 79 (1982).
- [4] Herber R.H., in "Chemical Moessbauer Spectroscopy" (R.H.Herber- editor), Plenum Press, N.-Y., 1984, P.199.
- [5] Суздаев И.П., "Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии", Атомиздат, М., 1979, С.18.

STRUCTURAL-DYNAMIC ANALYSIS OF LIQUID-CRYSTAL POLIMERS CONTAINED TIN

V.J. Rochev, V.G. Bekeshev³, N.N. Savvatejev⁴

In order to get more insight into the structure-property relations of metal containing liquid-crystalline (MLC) polymers, the structural and dynamical peculiarities of tin organic polyesters with the different positions of R430Sn-fragments in a polymer matrix were studied. The polyesters were investigated by means of differential scanning calorimetry, polarizing microscopy, X-ray diffraction techniques and Moessbauer (Sn-119) spectroscopy. The conclusions on the types of cooled mesophases and on the dimensions of the metal containing microregions inside these mesophases were made.

³V.J. Rochev, V.G. Bekeshev. Semenov Institute of Chemical Physics

⁴N.N. Savvatejev. Baikov Institute of Metallurgy