

УДК 541.64 : 539.2

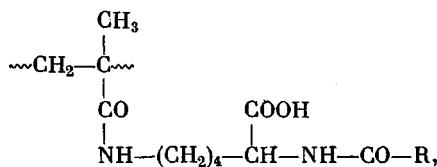
**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ
С АМИНОКИСЛОТНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ**

*Тальрозе Р. В., Каражанова Ф. И., Борисова Т. И.,
Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Шибаев В. П.,
Платов Н. А.*

Проведен синтез и физико-химическое исследование мономеров и полимеров N^{α} -ацилпроизводных N^{ω} -метакрилоил-*L*-лизина с различной длиной алкильного радикала. Изучена структура указанных мономеров и полимеров и выяснено влияние дифильного строения макромолекул на образование оптически анизотропных структур в широком интервале температур.

Разработка принципов создания полимерных жидких кристаллов на основе присоединения мезогенных групп к боковым цепям гребнеобразных полимеров показала, что наличие слоевого порядка, обеспечиваемого взаимодействием боковых алифатических групп, является необходимым, но недостаточным условием получения жидкокристаллических (ЖК) полимеров [1–3]. Известно также, что и среди низкомолекулярных алифатических соединений мезоморфизм встречается крайне редко, что обусловлено значительной гибкостью алифатических цепей выше температуры плавления $T_{\text{пл}}$. Однако проявление ЖК-свойств некоторыми солями жирных кислот [4, 5] и некоторыми диеновыми кислотами [6] указывает на важную роль сочетания в одной молекуле групп различной полярности, т. е. и в случае макромолекулярных соединений мезоморфизм в значительной степени должен определяться характером расположения и типом взаимодействия различных группировок и заместителей, входящих в состав боковых алифатических ответвлений. В работе [7], нами были приведены предварительные данные о структуре некоторых гомополимеров ряда поли- N^{ω} -метакрилоил- N^{α} -ацилпроизводных *L*-лизина. Полимеры этого ряда относятся к классу гребнеобразных полимеров, макромолекулы которых содержат в каждом мономерном звене наряду с алифатическими участками функциональные группы.

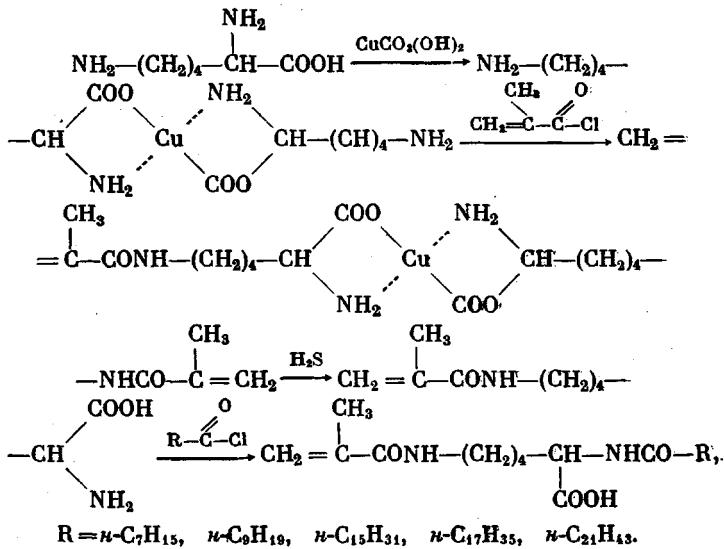
В настоящей работе представлены подробные результаты синтеза, а также физико-химического исследования структуры и свойств мономеров ($ML-n$) * и полимеров N^{α} -ацилпроизводных N^{ω} -метакрилоил-*L*-лизина ($PML-n$) с различной длиной алкильного радикала общей формулы:



где $R = \text{n-C}_7\text{H}_{15}; \text{n-C}_9\text{H}_{19}; \text{n-C}_{15}\text{H}_{31}; \text{n-C}_{17}\text{H}_{35}; \text{n-C}_{21}\text{H}_{43}$.

* n – число атомов углерода в α -алкильном радикале.

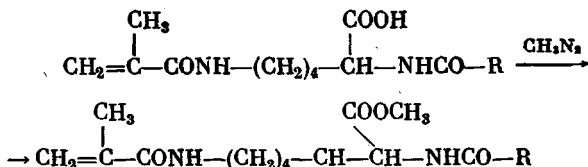
Синтез МЛ-*n* проводили согласно методике, описанной в работах [8, 9], по следующей схеме:



Все промежуточные и конечные продукты синтеза были выделены и идентифицированы по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Образцы ПМЛ-*n* получали полимеризацией исходных мономеров в растворе в хлороформе в инертной атмосфере в присутствии перекиси бензоила в течение 5–6 час.

Для изменения химической природы полярных групп и выяснения влияния этих изменений на процессы структурообразования мономеры МЛ-*n* и полимеры ПМЛ-*n* обрабатывали диазометаном



и выделяли метилированные производные — ММЛ-*n* и ПММЛ-*n* соответственно.

Структуру мономеров и полимеров изучали рентгенографическим методом с использованием CuK_α -излучения. Рентгенограммы снимали на аппарате УРС-55 на плоскую пленку и на специальной установке, сконструированной на базе микрофокусной рентгеновской трубы «Rigaku Denki», позволяющей визуально наблюдать и фиксировать рентгеновские картины рассеяния как в больших, так и в малых углах [10]. Дифракционные картины рентгеновского рассеяния преобразовывали в их оптическое изображение с помощью электронно-оптического преобразователя и регистрировали фотографически.

Диэлектрические измерения проводили с помощью мостовой установки ТР-9701.

Оптические микрофотографии получали с помощью фотоаппарата «Зенит-3М», соединенного микронасадкой с тубусом оптического микроскопа МИН-8.

Особенности строения и свойств мономеров ряда МЛ-*n* определяются сочетанием в их молекулах аминокислотных фрагментов и длинных последовательностей метиленовых звеньев. Исходный метакрилоил-*L*-лизин является легко кристаллизующимся высокоплавким веществом, по своим структурным параметрам идентичным аминокислоте — *L*-лизину. При ацилировании аминогруппы N^{ϵ} -метакрилоил-*L*-лизина происходит резкое изменение его структуры. В табл. 1 представлены значения межплоскостных расстояний d , соответствующие наиболее интенсивным рефлексам, наблюдаемым на рентгенограммах образцов мономеров, полученных из их растворов в хлороформе. Из табл. 1 видно, что все образцы МЛ-*n* характеризуются близкими значениями межплоскостных расстояний в области больших углов рассеяния (рефлексы d_4 — d_6). Сопоставление полученных значений d_4 — d_6 с некоторыми литературными данными для кристалличес-

ских *n*-парафинов, содержащих нечетное число атомов углерода [11–13], позволило высказать предположение о том, что кристаллизация мономеров МЛ-*n* из растворов осуществляется в кристаллической решетке смешанного типа, состоящей из триклининой и ромбической форм (форма I).

Следует отметить, что тип кристаллической ячейки зависит от условий кристаллизации. Так, кристаллические модификации образцов МЛ-17 и МЛ-21, закристаллизованных из расплава, соответствуют гексагональной форме упаковки молекул (форма II).

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и температуры плавления мономеров МЛ-*n* и ММЛ-*n*

Мономер	Форма I						$T_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1^{\circ}$)	Форма II				
	Межплоскостные расстояния, Å							Межплоскостные расстояния, Å				
	$d_1 \pm 1$	$d_2 \pm 0,3$	$d_3 \pm 0,1$	$d_4 \pm 0,05$	$d_5 \pm 0,005$	$d_6 \pm 0,04$		$d_1 \pm 1$	$d_2 \pm 0,3$	$d_3 \pm 0,3$	$d_4 \pm 0,04$	
МЛ-13	20	11,1	—	4,67	4,23	3,78						
МЛ-15	23	12,3	6,2	4,85	4,25	3,75	114					
МЛ-17	27	13,1	6,7	4,67	4,27	3,78	106	36	8,5	13,3	4,19	
МЛ-21	30	14,9	—	4,79	4,27	3,80	60 * и 90 **	38	8,4	14,5	4,19	
ММЛ-15	23	12,3	6,4	4,80	4,25	3,78	68 * и 74 **					

* Температура плавления кристаллов в оптически анизотропную жидкость.

** Температура перехода анизотропного расплава в изотропный.

Сопоставление величин больших периодов d_1 для мономеров ряда МЛ-*n* в обеих формах с теоретически рассчитанной длиной молекул указывает на однослоиный тип упаковки в кристалле с наклонным расположением молекул в слое (форма I) и с выпрямленными цепями в форме II.

Увеличение длины алкильного радикала вызывает понижение $T_{\text{пл.}}$ в ряду исследованных мономеров (табл. 1). Подобную же зависимость $T_{\text{пл.}}$ от *n* наблюдали в работе [14] для *n*-алкиламидов. Учитывая наличие полярных группировок $-\text{NH}-\text{CO}-$ и COOH -групп, вносящих основной вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия в МЛ-*n*, наблюдающую закономерность можно объяснить уменьшением доли дипольных взаимодействий с ростом алифатического радикала.

Увеличение длины алкильного радикала влечет за собой и появление ряда специфических свойств у высших представителей данного гомологического ряда. Так, кристаллические МЛ-15 и МЛ-17 выше $T_{\text{пл.}}$ переходят в изотропную жидкость, а плавление МЛ-21 происходит в две стадии. На термограмме МЛ-21 наблюдается два эндотермических пика в области 60° и 90° (рис. 1, кривая 1). Первый пик соответствует плавлению кристаллов с образованием опалесцирующей подвижной жидкости, которая выше 90° переходит в прозрачный изотропный расплав. Расчет энталпии плавления ΔH для малых МЛ-21 дал значение 22 кал/г для первого перехода; энталпия плавления второго перехода весьма незначительна и составляет ~4–5 % от ΔH первого перехода.

Данные поляризационной оптической микроскопии показывают, что в интервале температур 60–90° этому состоянию МЛ-21 соответствует двулучепреломляющая мелкосферолитная картина (рис. 2, а). Рентгенограмма МЛ-21 в этом температурном интервале характеризуется наличием двух дифракционных максимумов — аморфного гало в области 4,6–4,8 Å и малоуглового рефлекса, соответствующего длине молекулы и исчезающего при температурах выше 90° (рис. 2, б, в).

Таким образом, данные рентгенографического анализа, ДТА и оптической микроскопии позволяют заключить, что мономер МЛ-21 проявляет в указанном температурном интервале жидкокристаллические свойства.

Сравнительный структурный анализ мономеров ряда МЛ-*n* показал, что способность проявлять ЖК-свойства среди соединений данного ряда появляется только при определенной длине ($n=21$) алифатической части молекулы. Иными словами, можно предположить, что существенную роль в реализации ЖК-состояния должно играть соотношение энергий взаимодействия в полярных и неполярных частях молекулы. Если это предположение справедливо, то химически изменяя полярную группу или головку мономера, не образующего ЖК-фазу, можно было бы получить соответствующее вещество в ЖК-состоянии. Для проверки этого предположения нами был осуществлен синтез двух групп соединений.

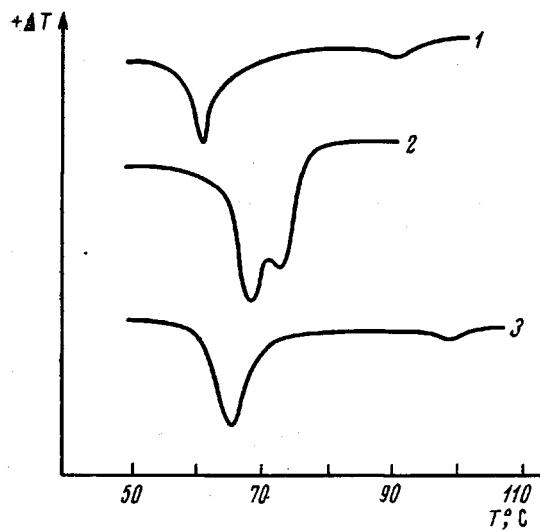


Рис. 1. Термограммы образцов МЛ-21 (1), ММЛ-15 (2) и ИБЛ-17 (3)

Во-первых, путем метилирования одного из мономеров (МЛ-15) карбоксильные группы переводили в сложноэфирные, что приводило к уменьшению доли водородных связей в межмолекулярных взаимодействиях. Это значительно понизило $T_{\text{пл}}$ мономера (от 114° для МЛ-15 до 68° для ММЛ-15) (табл. 1) и позволило реализовать область ЖК-состояния для мономера с меньшим, чем у МЛ-21, числом метиленовых групп. Это подтверждается наличием на термограмме ММЛ-15 двух эндотермических переходов при 68 и 74° (рис. 1, кривая 2) и появлением оптически анизотропной картины в этом температурном интервале (рис. 3, а).

Второй путь химической модификации полярной головки мономера заключается в синтезе низкомолекулярного аналога полимера N^ε-изобутироил-N^α-стеароил-L-лизина (ИБЛ-17), отличающегося от мономера МЛ-17 отсутствием двойной связи, и в этом случае ИБЛ-17 проявлял ЖК-свойства в интервале температур 65–98°. Термограмма этого вещества приведена на рис. 1 (кривая 3), а на рис. 3, б показана микрофотография ИБЛ-17 в ЖК-состоянии.

Таким образом, исследование структуры и свойств мономеров ряда МЛ-*n* и их производных обнаружило способность к проявлению ЖК-свойств. Возможность реализации ЖК-состояния для этих соединений определяется длиной алифатической части молекул и соотношением энергий дипольного и дисперсионного взаимодействия молекул.

Структура и свойства поли-N^ε-метакрилоил-N^α-апилпроизводных L-лизина. В отличие от ряда ранее исследованных гребнеобразных полимеров поли-*n*-алкилметакрилатов (ПМА-*n*) [15], которые при длине боковой цепи в 10–12 атомов углерода кристаллизуются при любых условиях, фазовое состояние полимеров ряда ПМЛ-*n* в существенной степени зависит

от условий их обработки. Если полимеры ПМЛ-7, ПМЛ-9, ПМЛ-13 не кристаллизуются независимо от условий и по данным рентгенографического анализа характеризуются лишь слоевой упаковкой боковых цепей, то полимеры того же ряда с более длинными боковыми ответвлениями могут быть получены как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях.

В табл. 2 представлены рассчитанные из рентгенограмм значения межплоскостных расстояний для полимеров ряда ПМЛ-*n*. Совокупность дифракционных максимумов в области больших углов рассеяния (d_4-d_6) свидетельствует о кристаллизации гребнеобразных ПМЛ за счет упаковки метиленовых групп в гексагональной ячейке, характерной для ранее изу-

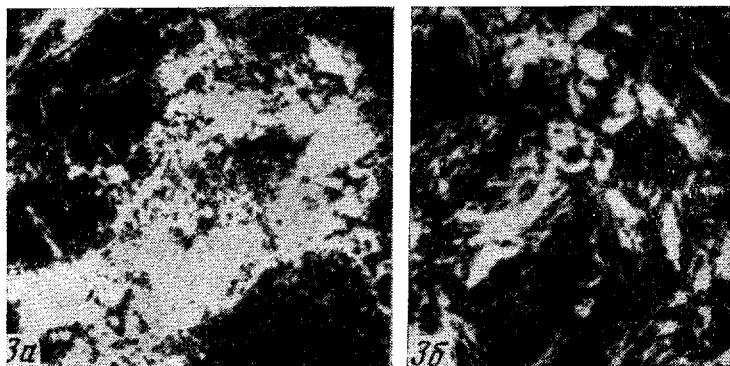


Рис. 3. Оптические микрофотографии образцов ММЛ-15 при 70° (а) и ИБЛ-17 при 75° (б). Поляроиды скрещены, ×80

ченных поли-*n*-алкилакрилатов (ПА-*n*) и поли-*n*-алкилметакрилатов (ПМА-*n*) [45]. Однако для получения кристаллических ПМЛ-*n* с длиной боковой цепи $n=15, 17$ необходимы определенные условия кристаллизации. Удаление растворителя, например хлороформа, из растворов полимеров путем испарения приводит к получению аморфных полимерных пленок. Кристаллизация таких пленок наступает после отжига при 135–140° с последующим охлаждением до комнатной температуры (~1 град/мин). Кристаллические пленки могут быть получены при использовании систем

Таблица 2
Межплоскостные расстояния, температуры и энталпии плавления гребнеобразных полимеров ПМЛ-*n* и ПММЛ-*n*

Полимер	Межплоскостные расстояния, Å						$T_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$ (±1°)	$\Delta H_{\text{пл.}}$, кал/г
	$d_1 \pm 1$	$d_2 \pm 0,5$	$d_3 \pm 0,05$	$d_4 \pm 0,04$	$d_5 \pm 0,02$	$d_6 \pm 0,02$		
ПМЛ-15	34	—	—	4,19	2,43	—	32	—
ПМЛ-17	37	18,6	12,6	4,19	2,41	2,08	34	5,0
ПМЛ-21	42	21,4	14,2	4,16	2,40	2,08	56	11,8
ПММЛ-17	38	19,0	12,8	4,19	2,43	2,08	46	10,0
ПММЛ-21	42	21,3	13,7	4,17	2,40	2,08	66	—

растворитель — осадитель. Таким осадителем, как и показали исследования, являются ацетон и метанол для ПМЛ-17 и трифтормукусная кислота для ПМЛ-15. Эта особенность полимеров ряда ПМЛ-*n*, очевидно, связана с тем, что амидные и карбоксильные группы, образуя внутри- и межмолекулярные водородные связи, обусловливают жесткость участка крепления боковой цепи к основному «хребту» макромолекулы и создают стерические ограничения для упаковки боковых ответвлений. Такие растворители, как метанол или трифтормукусная кислота, активно участвуя в образовании водородных связей с макромолекулами, понижают долю водородных свя-

зей в межмолекулярных взаимодействиях и тем самым способствуют кристаллизации полимеров.

Однако в этом случае величины ΔH (табл. 2) невелики, и расчет показывает, что средняя длина кристаллизующегося участка составляет всего 2–3 CH_2 -группы (для ПМЛ-17), т. е. в 2 раза меньше кристаллизующегося участка в ПМА-*n* с той же длиной боковой алифатической цепи. Таким образом, гребнеобразные полимеры с функциональными группами в боковых цепях кристаллизуются с образованием гексагональной упаковки ме-

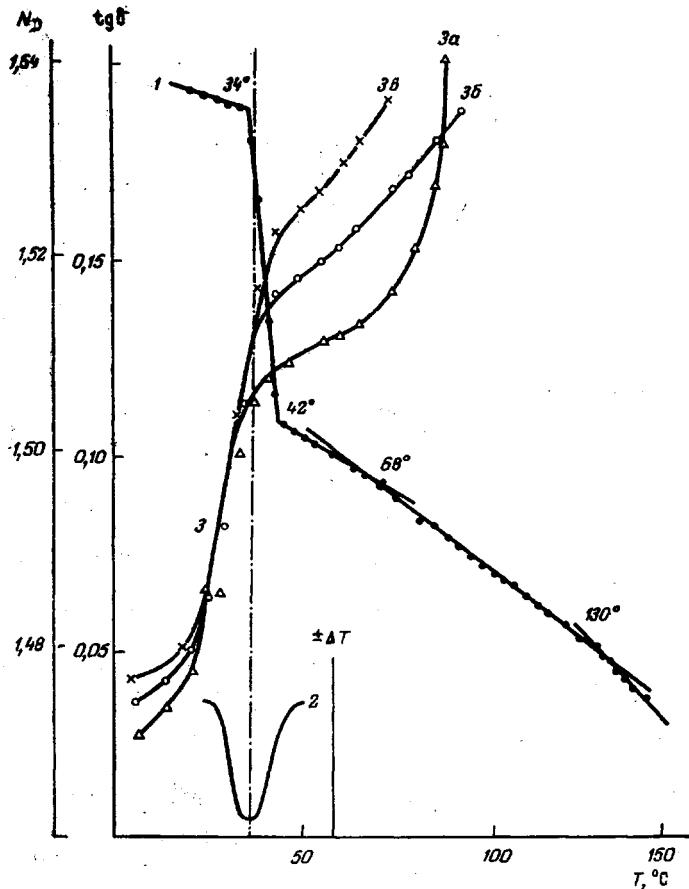


Рис. 5. Температурные зависимости показателя преломления (1), сигнала ДТА (2) и $\text{tg } \sigma$ (3) при частотах 1 (3 a), 10 (3 b) и 100 кГц (3 c) для ПМЛ-17

тиленовых цепей, хотя из-за конформационных искажений, вносимых в эту упаковку амидными и карбоксильными группами, структура полимеров ПМЛ-*n* характеризуется значительной степенью дефектности.

Тем не менее все кристаллические полимеры ряда ПМЛ-*n*, а также их метилированные аналоги — ПММЛ-*n* — характеризуются слоевой упорядоченностью, что находит свое отражение в наличии ряда малоугловых рефлексов на их рентгенограммах (табл. 2). Величина большого периода d_1 , определяемого длиной боковой цепи исследованных полимеров, и присутствие малоугловых рефлексов d_2 и d_3 , являющихся вторым и третьим порядками отражения от величины d_1 , свидетельствуют об однослойной упаковке боковых цепей макромолекул ПМЛ-*n*. Совпадение значений межплоскостных расстояний для ПМЛ-*n* и соответствующих им метилированных полимеров ПММЛ-*n* дает основание говорить об идентичности кристаллической структуры этих полимеров. Анализ малоугловых текстур-рентгенограмм ориентированных образцов ПММЛ-*n* (рис. 4) свидетель-

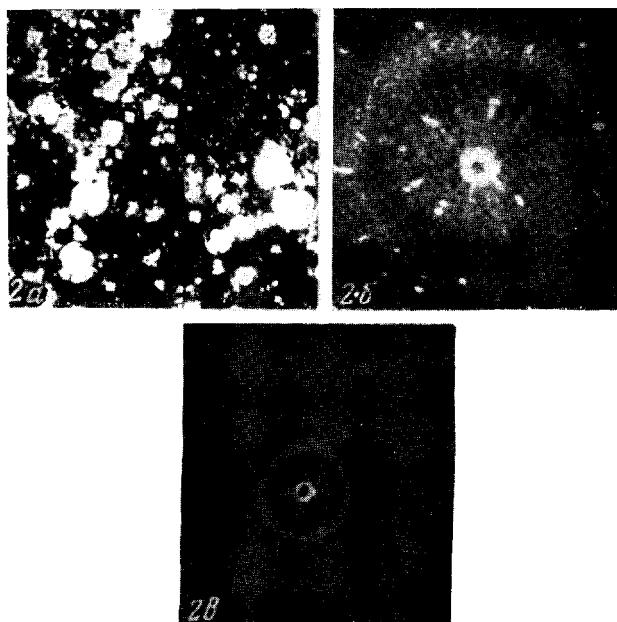


Рис. 2. Оптическая микрофотография ($\times 80$) мономера MJ-21, снятая в поляризованном свете при 70° (а), и рентгенограммы этого образца в больших (б) и малых углах рассеяния (в), полученные при 80° с помощью электронно-оптического преобразователя

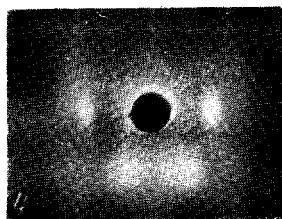


Рис. 4. Малоугловая текстуррентгенограмма ориентированного образца ПММ.I-21 (первичный пучок направлен перпендикулярно оси волокна)

ствует о том, что боковые цепи в изученных полимерах располагаются преимущественно перпендикулярно основным цепям.

Однако, несмотря на идентичный характер упаковки макромолекул в полимерах ПМЛ-*n* и ПММЛ-*n* (табл. 2), замена карбоксильных групп сложноэфирными способствует уменьшению числа внутри- и межмолекулярных водородных связей, облегчая тем самым кристаллизацию боковых метиленовых цепей. Об этом свидетельствует небольшое возрастание $T_{\text{пп}}$ и увеличение ΔH при переходе от полимеров ряда ПМЛ-*n* к ПММЛ-*n* (табл. 2).

На рис. 5 приведены результаты ДТА, рефрактометрии и диэлектрических исследований, иллюстрирующие наличие фазового перехода в ПМЛ-17. Этот переход соответствует плавлению кристаллов, образованных концевыми алифатическими участками боковых цепей макромолекул.

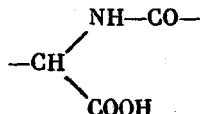
Плавление пленочных образцов, подвергавшихся отжигу при 135–140°, происходит в узком интервале температур (34–42°). Оно сопровождается скачкообразным уменьшением показателя преломления, что связано главным образом с изменением плотности полимера. Тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ в области плавления проявляет характерное для фазового перехода отсутствие зависимости от частоты, и его трехкратное увеличение свидетельствует о значительном приращении поляризации, ставшей возможной в результате плавления смежных с полярной группой участков боковых цепей.

Наряду с этим выше температуры плавления имеют место переходы, фиксируемые по n_D . В этой же области температур (70–130°), как следует из термомеханических испытаний, начинается размягчение ПМЛ-17 [8], т. е. наблюдаемое немонотонное изменение n_D можно отнести к «размораживанию» сегментальной подвижности основных цепей при расстекловывании.

Результаты диэлектрических измерений позволяют высказать некоторые предположения о подвижности боковых цепей исследованных полимеров. Известно, что две полярные группы монозвена кинетически автономны, если они разделены развязкой из трех-четырех метиленовых групп [16]. Независимость движения проявляется как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состояниях [17, 18]. На этом основании можно утверждать, что в стеклообразном состоянии и при переходе через температуру стеклования T_c диэлектрическая поляризация и молекулярное движение амидной группы, смежной с основной цепью, происходит независимо от остальной части звена, т. е. от второй полярной группы и полиметиленовой последовательности $R=C_4H_9$. Известно, что в высших гребнеобразных гомологах влияние α -метильных групп на динамику макромолекулы практически невелико. Именно этим можно объяснить близость температуры стеклования ПМЛ-17 [8, 19] к таковой для поли-*N*-*n*-октадецилакриламида [20].

Если обратиться к данным по молекулярной подвижности других гребнеобразных полимеров, например, таких, как ПМА-*n* [15], то оказывается, что температуры стеклования ПМЛ-*n* лежат на 150–200° выше T_c соответствующих ПМА-*n*, имеющих ту же длину бокового ответвления. Причина такого различия заключается в том, что амидные группы, расположенные в участке крепления, образуют внутри- и межмолекулярную водородные связи, которые и «отвечают» за жесткость полимеров и их высокие T_c .

Процессы диэлектрической релаксации, наблюдавшиеся в ходе плавления кристаллитов, которые образованы в пределах радикала R , следует связать только с движением второго полярного фрагмента



Следовательно, сочетание двух типов структурных единиц в макромолекулах гребнеобразных ПМЛ-*n* приводит к тому, что боковые и основные цепи ведут себя достаточно независимо друг от друга. При этом водородные связи определяют жесткость основных цепей, а вандерваальсовое взаимодействие метиленовых ответвлений обеспечивает кристаллизацию боковых групп. При температурах, превышающих температуры плавления боковых ответвлений, т. е. в своеобразных расплавах, полимеры ряда ПМЛ-*n* характеризуются упорядоченной структурой.

Однако в отличие от ранее исследованных расплавов ПА-*n* и ПМА-*n* и др., также характеризующихся упорядоченным расположением боковых

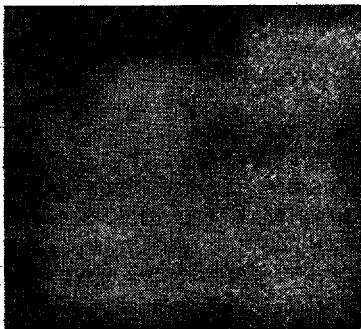


Рис. 6



7а

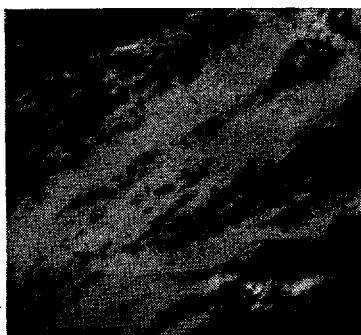


Рис. 8

Рис. 7

Рис. 6. Оптическая микрофотография кристаллической пленки ПМЛ-17 при 25°. Поляроиды скрещены, $\times 80$

Рис. 7. Оптические микрофотографии пленок ПМЛ-17 (а) и ПМЛ-21 (б) при 90°. Поляроиды скрещены, $\times 80$

Рис. 8. Оптическая микрофотография пленки ПМЛ-21, полученная из раствора полимера в смеси хлороформ – трифтормукусная кислота ($\times 80$)

ответвлений [15], наличие высокой упорядоченности в «расплавах» аморфных полимеров ряда ПМЛ-*n* (при $n=15, 17$ и 21) приводит к появлению необычных оптических свойств.

Оптические свойства. Исследование пленок кристаллических образцов ПМЛ-17 и ПМЛ-21 в поляризованном свете оптического микроскопа обнаружило наличие в них мелкокристаллических структурных элементов, типичных для кристаллизующихся гребнеобразных полимеров типа ПА-*n*, ПМА-*n* [15] (рис. 6).

Значительный интерес представляет исследование этих же образцов выше их $T_{\text{пп}}$. На рис. 7 представлены оптические микрофотографии пленок ПМЛ-17 и ПМЛ-21 при температурах, значительно превышающих их тем-

пературы плавления. Видно, что эти полимеры характеризуются наличием своеобразных «перистых» оптически анизотропных структурных образований.

Чем же определяется возникновение оптической анизотропии в аморфных пленках изученных гребнеобразных полимеров? Выше мы рассмотрели вопрос о возможных причинах появления ЖК-свойств у мономеров и некоторых их производных, состоящих из анизодиаметрических молекул, содержащих функциональные группы. В полимерах ряда ПМЛ-*n* имеется целый ансамбль таких длинноцепочечных молекул, связанных воедино полимерной цепью. Можно предположить, что упаковка длинных боковых цепей внутри жесткой полимерной матрицы, образованной основными цепями макромолекул, создает ЖК-структуру, которая фиксируется в твердом полимере. При этом оптическая анизотропия сохраняется до тех пор, пока основные цепи связаны достаточно сильно, т. е. в стеклообразном и в высокоэластическом состояниях вплоть до температуры их химического разложения.

Переход к полимерам ряда ПММЛ-*n*, характеризующимся более низкими значениями T_c , показал, что область исчезновения двойного лучепреломления лежит в интервале 125–135°, т. е. в пределах вязкотекущего состояния ПММЛ-17 и ПММЛ-21. По-видимому, при переходе полимера в вязкотекущее состояние межмолекулярное взаимодействие ослабляется настолько, что ЖК-структура разрушается и оптическая анизотропия исчезает.

Проявление оптической анизотропии пленками ПМЛ-*n* и ПММЛ-*n* существенным образом зависит от характера предварительной обработки полимеров. Так, например, пленки полимеров, полученные путем испарения растворителей, например хлороформа, из их растворов, остаются оптически изотропными во всем температурном интервале вплоть до температуры химического разложения. Если же пленки отлиты из раствора с добавками осадителя (CH_3OH , трифтормукусная кислота), то они оказываются оптически анизотропными как ниже T_c , так и в области высокоэластического состояния (рис. 8). Очевидно, что здесь, как в случае мономеров, существенную роль играет соотношение в энергиях взаимодействия в полярных и неполярных частях молекулы. Такие соединения как CH_3OH и CF_3COOH благодаря своей способности образовывать водородные связи могут специфически связываться с полярными участками макромолекулы, являясь осадителями для полимера в целом. Специфическая сольватация влияет тем самым на энергию внутри- и межмолекулярного взаимодействия, определяя возможность реализации ЖК-состояния. По-видимому, введение таких растворителей как CF_3COOH или CH_3OH предотвращает образование межмолекулярных водородных связей, нарушающих внутримолекулярную упорядоченность боковых цепей и способствует образованию анизотропных структур. Подробный анализ возможностей образования анизотропных структур, обусловливающих создание ориентационного ЖК-порядка в полимерах с боковыми анизодиаметрическими группами дан в работе [1].

Заключение. Полимеры ряда ПМЛ-*n*, а также ПММЛ-*n* являются типичными представителями класса гребнеобразных полимеров, отличающихся своеобразной структурой, обусловленной сочетанием двух типов структурных единиц в одной макромолекуле [15]. Вместе с тем, ярко выраженная дифильность строения макромолекул этих полимеров определяет особое место таких систем среди полимеров гребнеобразного строения. Наличие двух типов взаимодействия — водородных связей между функциональными группами и дисперсионных сил, действующих между боковыми метиленовыми ответвлениями, — приводит к явлениям микрорасслаивания в гомополимерах ПМЛ-*n* и ПММЛ-*n*. В этом отношении исследуемые гомополимеры подобны таким микрогетерогенным системам, как комплексы поликислот с цетиламином [21], где длинные алифатические це-

почки нековалентно связаны с основной цепью за счет сил электростатической природы.

В результате микрорасслаивания образуются области, способные к молекулярным перестройкам и фазовым переходам, типичным для низкомолекулярных жидкых кристаллов. Формирование таких областей происходит в результате упорядочения боковых анизодиаметрических групп, склонных к образованию жидких кристаллов, а стабилизация структуры осуществляется благодаря армированию ее матрицей из «жестких» основных цепей. Поскольку температуры стеклования полимеров превышают температуры плавления областей, образованных боковыми цепями, то процессы кристаллизации и плавления осуществляются лишь в микрообластях стеклообразной матрицы, допускающей молекулярные перестройки только в пределах этих областей. Указанный тип структуры существует в широком интервале выше $T_{\text{пл}}$ кристаллитов, образованных боковыми цепями. В этой же области температур вся система в целом характеризуется оптической анизотропией, проявляющейся в виде двулучепреломляющих областей, что дает основание говорить о жидкокристаллической структуре исследованных полимеров.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 X 1977

Литература

1. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 16, 1978.
2. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A20, 82, 1978.
3. Ф. И. Караканова, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Узб. химич. ж., 1974, № 6, 56.
4. M. Bergmann, L. Zervas, W. F. Ross, J. Biol. Chem., 111, 254, 1935.
5. K. Schlögel, H. Fabitschowitz, Monatsch. Chem., 84, 937, 1953.
6. H. Morawetz, H. Ländenheim, J. Phys. Chem., 60, 1367, 1957.
7. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Ф. И. Караканова, А. В. Харитонов, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 225, 632, 1975.
8. Ф. И. Караканова, Кандидатская диссертация, Москва, МГУ, 1978.
9. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Ф. И. Караканова, Н. А. Платэ, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 16, 1978.
10. М. И. Булатов, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, А. М. Дорфман, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1972, № 1, 199.
11. A. Müller, J. Chem. Soc., 1923, 2043.
12. A. Müller, J. Chem. Soc., 1923, 3153.
13. А. И. Кугайгородский, Органическая кристаллохимия, «Наука», 1966.
14. I. A. Turner, E. C. Linghafer, Acta Crystallogr., 8, 549, 1955.
15. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Macromolec. Rev., 8, 117, 1974.
16. A. H. Wilbourn, Trans. Faraday Soc., 54, 717, 1958.
17. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, М. М. Когон, Высокомолек. соед., A11, 1140, 1969.
18. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 6, 1778, 1964.
19. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A19, 923, 1977.
20. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Н. И. Никонорова, В. П. Шибаев, В. М. Моисеенко, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A19, 1218, 1977.
21. Р. В. Тальрозе, И. М. Моргун, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A19, 765, 1977.

LIQUID-CRYSTALLINE POLYMERS WITH AMINOACIDIC FRAGMENTS IN SIDE CHAINS

*Tal'rose R. V., Karakhanova F. I., Borisova T. I., Burshtein L. L.,
Nikonorova N. A., Shibaev V. P., Plate N. A.*

Summary

The monomers and polymers of N^{α} -acyl derivatives of N^{ϵ} -methacryloyl-*L*-lysine with different length of alkyl groups have been synthesized and physicochemically investigated. The structure of the abovementioned monomers and polymers has been studied and the influence of diphenic structure of macromolecules on the formation of optical anisotropic structures has been elucidated within the wide temperature range.