

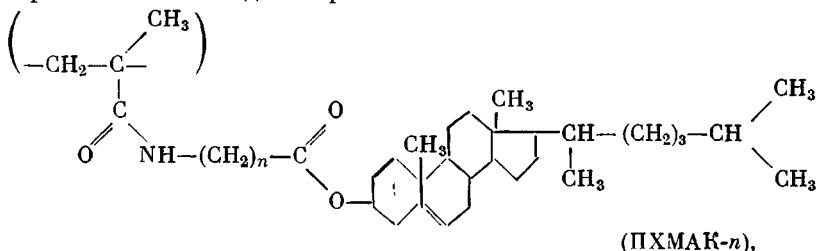
УДК 541.64:536.7

**ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ  
С БОКОВЫМИ ГРУППАМИ, МОДЕЛИРУЮЩИМИ СМЕКТИЧЕСКИЙ  
ТИП ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

**Шибаев В. П., Моисеенко В. М., Лукин Н. Ю.,  
[Кузнецов Н. А.], Роганова З. А., Смолянский А. Л.,  
Платэ Н. А.**

В статье описан синтез ряда новых гребнеобразных полимеров, содержащих в боковых ответвлениях мезогенные группы, моделирующие строение низкомолекулярных жидкокристаллов смектического типа. Полученные полимеры способны к образованию энантиотропной жидкокристаллической фазы, тип которой по терминологии, используемой для низкомолекулярных жидкокристаллических соединений, может быть определен как смектический. Определены термодинамические границы жидкокристаллического состояния в синтезированных полимерах, что позволило определить жидкокристаллическое состояние в этих полимерах как термодинамически устойчивое фазовое состояние с самопроизвольно возникающей анизотропией свойств (в частности, оптической анизотропией). Характерной особенностью структуры изученных полимеров является наличие слоевой упорядоченности боковых групп, обеспечивающей в сочетании с упаковкой мезогенных групп возможность проявления жидкокристаллических свойств. В образовании кристаллической упаковки в этих полимерах участвуют только мезогенные группы, тогда как метиленовые цепочки совместно с основной полимерной цепью находятся в аморфной фазе.

В предыдущих работах [1–3] нами был предложен подход к созданию жидкокристаллических полимеров термотропного типа, заключающийся в синтезе гребнеобразных полимеров поли- $N$ -метакрилоил- $\omega$ -аминокарбоновых кислот, содержащих на концах боковых ответвлений мезогенные группы, в качестве которых использовали эфиры холестерина, моделирующие холестерический тип жидкокристаллов

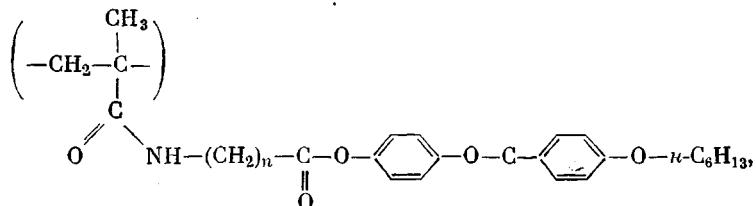


где  $n=2-11$ .

Плодотворность предложенного подхода была апробирована исследованием структуры и физико-химического поведения полимергомологов полихолестериловых эфиров  $N$ -метакрилоил- $\omega$ -аминокарбоновых кислот (ПХМАК-*n*), что позволило выявить ряд закономерностей, определяющих жидкокристаллическое состояние холестеринсодержащих полимеров [4, 5] как термодинамически устойчивое фазовое состояние с самопроизвольно возникающей анизотропией свойств.

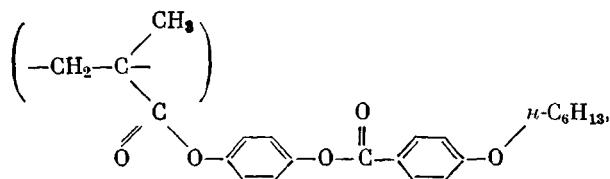
В настоящей работе мы применили данный подход для синтеза иного типа жидкокристаллических гребнеобразных полимеров, содержащих мезогенные группы, способные к реализации нематического и (или) смектического типа жидкокристаллов.

В качестве мезогенных групп мы использовали молекулы сложных эфиров гидрохинона и *n*-гексилоксибензойной кислоты, которые, как и в случае полимеров ряда ПХМАК-*n*, были связаны с основной цепью макромолекул последовательностью метиленовых звеньев разной длины.



где  $n=5$  (П-5) и  $n=11$  (П-11) \*.

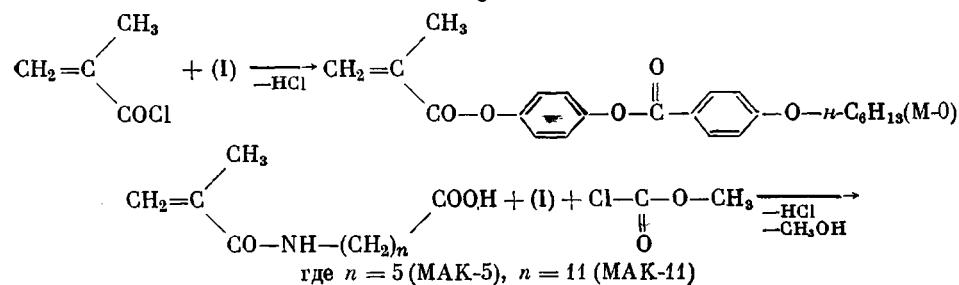
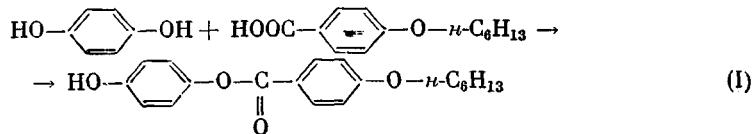
Кроме того, для проведения сравнительного исследования структуры были синтезированы сополимеры М-11 с бутилакрилатом (А-4) разного состава, а также поли-*n*-*n*-гексилоксибензоил-*n*-оксифенилметакрилат (П-0)



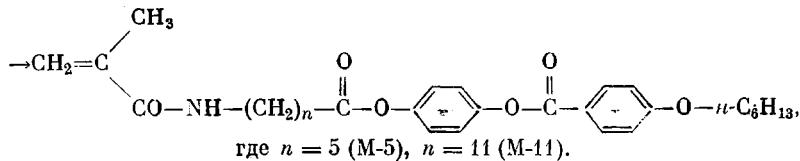
макромолекулы которого содержали те же мезогенные группы, что и П-5 и П-11, но присоединенные «эфирной связью» непосредственно к основной цепи макромолекул.

В работе представлены результаты исследования молекулярной и надмолекулярной структуры всех вышеуказанных полимеров (П-0, П-11 и П-5), их мономеров, а также сополимеров с целью установления закономерностей, определяющих способность указанных соединений к реализации жидкокристаллической структуры и нахождения корреляции между строением, структурой и свойствами термотропных жидкокристаллических полимеров.

Синтез мономеров проводили, согласно следующим реакциям



\* Мономеры полимеров П-5 и П-11 в дальнейшем обозначены как М-5 и М-11 соответственно.



*n-n*-Гексилоксибензоил-*n*-оксиленол (I) получали прямой этерификацией *n-n*-гексилоксибензойной кислоты 4–5-кратным избытком гидрохинона по методу [6].

Метакрилоил-*n*-оксиленоловый эфир *n-n*-гексилоксибензойной кислоты (M-0) получали по модифицированной методике [7] реакцией взаимодействия хлорангидрида метакриловой кислоты и I, взятых в эквивалентном соотношении, в присутствии триэтиламина в растворе указанных реагентов в абсолютном бензоле при 40°. После окончания реакции бензол отгоняли, остаток растворили в хлороформе и раствор последовательно промывали 0,1 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , водой, 0,1 н. раствором соды, затем снова водой до нейтральной реакции среды. Хлороформ упаривали досуха, остаток дважды перекристаллизовывали из ацетона при 0°; выход 56%;  $T_{\text{пл}}=88-90^\circ$ ; найдено, % С 72,4; Н 7,07; вычислено, % С 72,5; Н 6,81.

N-Метакрилоил-*ω*-аминокапроновую (МАК-5) и N-метакрилоил-*ω*-аминолауриновую (МАК-11) кислоты получали по методике, описанной в [2].

*n-n*-Гексилоксибензоил-*n*-оксиленоловый эфир-N-метакрилоил-аминокапроновой кислоты (M-5) и *n-n*-гексилоксибензоил-*n*-оксиленоловый эфир-N-метакрилоил-*ω*-аминолауриновой кислоты (M-11) получали ацилированием фенола I соответствующей кислотой МАК-5 и МАК-11 с использованием метилового эфира хлоругольной кислоты. К раствору 0,16 M МАК-5 или МАК-11 и 0,16 M триэтиламина в абсолютном хлороформе добавляли 0,16 M метилового эфира хлоругольной кислоты. Через 10 мин. добавили раствор 0,16 M фенола I и 0,16 M триэтиламина в абсолютном хлороформе. Реакцию проводили при 0°. После окончания реакции реакционную смесь оставляли на ночь. Выделение и очистку полученных соединений проводили так же, как и M-0.

M-5: выход ~31%;  $T_{\text{пл}}=100^\circ$ ; найдено, % С 70,62; Н 7,33; N 3,20; вычислено, %: С 70,31; Н 7,48; N 2,83.

M-11: выход 43%;  $T_{\text{пл}}=92^\circ$ ; найдено, % С 72,37; Н 8,49; N 3,19; вычислено, % С 72,50; Н 8,45; N 2,42.

Все мономеры идентифицировали также по их ИК-спектрам путем отнесения наблюдаемых полос поглощения синтезированных соединений к стандартным положениям поглощения.

Полимеры П-0, П-5 и П-11 получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в растворе в толуоле при 75° в течение 48 час. в присутствии  $\alpha,\alpha'$ -динитрила азоизомасляной кислоты в атмосфере аргона. Полимеры многократно переосаждали горячим метанолом из растворов в толуоле.

Сополимеры M-11 с A-4 получали так же, как и П-11. Состав сополимеров рассчитывали по соотношению интенсивностей полос поглощения 1660  $\text{cm}^{-1}$  (колебания C=O в амидной группе) и 1735  $\text{cm}^{-1}$  (колебания C=O в сложноэфирных группах). Были получены сополимеры, содержащие приблизительно 75, 50 и 25 мол. % M-11.

Термографические исследования мономеров проводили на приборах «Дериватограф» (Венгрия) при скорости нагревания 1,2 град/мин и дифференциальному сканирующем микрокалориметре DCM-2 при скорости нагревания 12,5 град/мин. Для изучения термических свойств полимеров использовали дифференциальный сканирующий микрокалориметр DSC «Rigaku Denki» (скорость нагревания 10 град/мин)\*. За температуры переходов принимали температуры, соответствующие максимуму эндотермического и экзотермического пиков. Теплоты переходов оценивали путем сравнения площадей пиков исследуемого соединения и эталона. В качестве эталона использовали стеариновую кислоту и металлический индий.

Рентгеновские исследования проводили на рентгеновском аппарате УРС-55 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, фильтрованного никелевым фильтром. Аппарат снабжен терmostатируемой ячейкой, позволяющей проводить рентгеновские исследования в интервале температур 20–250°.

Методика спектроскопических исследований дана в [8]. Пленки полимеров готовили из растворов в хлороформе путем испарения растворителя на подложке из KBr и NaCl, сушили в вакууме при 40–50°. При ИК-спектроскопических измерениях пленка находилась между двумя окнами, изолированными кольцевой прокладкой и зажатыми в нагреваемый держатель. Радиальный градиент температуры не превышал 3°.

\* Авторы выражают искреннюю признательность И. В. Сочава (Физический институт ЛГУ) за предоставленную возможность работы на микрокалориметрах.

Оптические исследования в скрещенных поляроидах проводили в поляризационном микроскопе МИН-8, оборудованном нагревательным столиком. Температуру регулировали с помощью потенциометра ЭПВ-2-11.

Прежде чем непосредственно перейти к обсуждению структуры и свойств полимеров, рассмотрим результаты исследования физико-химических свойств мономеров.

**Мономеры.** Исследование структуры и фазового состояния синтезированных мономеров при изменении температуры обнаружило их существенное различие. Как следует из анализа термограмм, представленных на рис. 1, мономеры М-0 и М-11 характеризуются наличием нескольких эндотермических переходов, в то время как на термограмме М-5 имеется лишь один эндотермический пик.

Наиболее «просто» ведет себя при нагревании мономер М-5, который при 106° переходит в изотропный расплав с энталпийей плавления  $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{кр}} = 22 \text{ кал/г}$ . Иначе осуществляется плавление М-0 и М-11, которые при температурах 87° ( $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{кр}} = -12,1 \text{ кал/г}$ ) и 100° ( $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{кр}} = -11,0 \text{ кал/г}$ ) соответственно образуют анизотропные сильно двулучепреломляющие жидкости, переходящие в изотропный расплав при 110 и 115°. Малые величины энталпий этих переходов, составляющие 0,95 кал/г для М-0 и 0,45 кал/г для М-11, близки к значениям энталпий переходов, характеризующих плавление жидкокристаллической фазы низкомолекулярных соединений [9], что совместно с данными оптико-микроскопических исследований дает основание говорить о жидкокристаллической структуре указанных мономеров. Существенно, что жидкокристаллическая фаза М-0 и М-11 реализуется как при нагревании, так и при охлаждении мономеров, что характерно для энантиотропных жидких кристаллов. Что касается еще одного эндотермического пика в области 91–92° ( $\Delta H_{\text{пл}} = 11 \text{ кал/г}$ ), наблюдавшегося на термограмме М-11 (рис. 1, кривые 3, 4), то их появление связано, по-видимому, с плавлением кристаллической модификации I, отличной по своей структуре от модификации II, плавящейся при 100°. К сожалению, ни жидкокристаллическую фазу, ни кристаллическую модификацию II не удается зафиксировать рентгенографическим методом ввиду очень быстрой полимеризации мономеров при температурах, превышающих температуру первого эндотермического перехода. Как видно из термограммы 4 (рис. 1), полученной при относительно медленной скорости подъема температуры, после эндотермического пика плавления наблюдается экзотермический пик, соответствующий выделению тепла в процессе полимеризации мономера. Оптические исследования показали, что процесс полимеризации осуществляется в момент плавления сферолитной структуры мономеров и сопровождается появлением двулучепреломления, обусловленного образованием жидкокристаллической структуры полимера (рис. 2).

Таким образом, исследование структуры мономеров обнаружило способность некоторых из них, а именно М-0 и М-11 к образованию энантиотропной жидкокристаллической фазы, изучение структуры которой практически невозможно ввиду высокой активности мономеров к полимеризации.

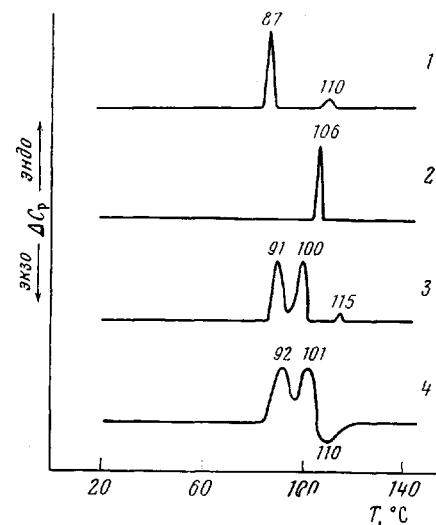


Рис. 1. Термограммы мономеров М-0 (1), М-5 (2), М-11 (3, 4), полученные при скорости нагревания 12,5 (1–3) и 1,2 град/мин (4)

**П о л и м е р ы.** Для исследования структуры синтезированных полимеров и нахождения оптимальных условий их кристаллизации использовали следующие виды обработки образцов: а) осаждение полимеров метанолом из их растворов в толуоле; б) медленное охлаждение расплавов полимеров до комнатной температуры; в) отжиг полимеров в течение 6 час. при температуре 100°\*.

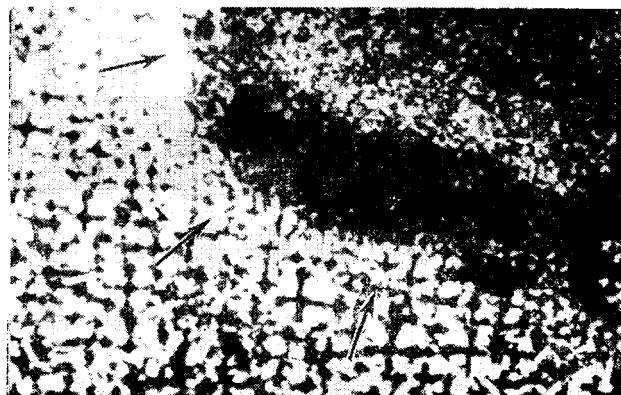


Рис. 2. Оптическая микрография М-11, показывающая переход сферулитной структуры мономера в жидкокристаллическую структуру полимера, образующегося в процессе нагревания мономера при 110°. (Направление фронта полимеризации показано стрелками)

Результаты исследования термических свойств полимеров в виде кризых ДТА представлены на рис. 3, а значения теплот фазовых переходов и рентгенографические данные приведены в табл. 1 и 2.

Анализ этих результатов, а также данные оптико-микроскопических исследований показывают, что пленки полимера П-0 в интервале температур от комнатной до 247° характеризуются значительным двулучепреломлением, возникающим при всех указанных выше способах обработки образцов полимера. При 247° полимер в узком интервале температур (3–4°) (рис. 3, кривая 1) претерпевает резкий переход из оптически анизотропного в оптически изотропное состояние (далее температуру, соответствующую этому переходу, будем обозначать как  $T_{a \rightarrow i}$ ). Поскольку рентгеногра-

Т а б л и ц а 1

Температуры и теплоты фазовых переходов жидкокристаллических полимеров

Образец полимера	Способ обработки	Типы переходов			
		криSTALL → жидкокристаллическое состояние		жидкокристаллическое состояние → изотропный расплав	
		$T_{пл}$ , °C( $\pm 1^{\circ}$ )	$\Delta H_{пл}$ , кал/г ( $\pm 0,02$ )	$T_{a \rightarrow i}$ , °C( $\pm 1^{\circ}$ )	$\Delta H_{a \rightarrow i}$ , кал/г ( $\pm 0,02$ )
П-0	а, б, в	—	—	247	2,60
П-5	а	139	3,10	183	0,30
	б	—	—		
	в	132	0,17		
П-11	а	57	1,15	160	2,00
		73	1,25		
	б	54	0,90		
	в	54	0,90		

\* В дальнейшем образцы полимеров, подвергнутые указанным видам обработки, обозначены соответствующими индексами а, б и в.

Физическое исследование П-0 не обнаружило наличия кристаллических рефлексов (табл. 2), а рентгенограмма полимера характеризуется существованием аморфного рассеяния в области 4,6 Å и резкого слоевого рефлекса,  $d_1=29$  Å, то следует предположить возможность реализации жидкокристаллического порядка в этом полимере и образование мезофазы, которая при  $T_{a-u}=247^\circ$  плавится с величиной  $\Delta H_{a-u}=2,6$  кал/г. Это значение теплоты плавления сопоставимо с аналогичной величиной  $\Delta H_{a-u}=2-4$  кал/г, найденной в работе [10] для полиметакрилоилоксифенилового эфира нонилоксибензойной кислоты. Таким образом, наличие мезогенной группы, непосредственно связанной с основной цепью макромолекулы в нестереорегулярном П-0, определяет его особое поведение, заключающееся в возможности реализации жидкокристаллического порядка. При этом, до температуры размягчения, равной  $\sim 180^\circ$ , полимер находится в стеклообразном состоянии, так что жидкокристаллическая структура как бы фиксирована в жесткой стеклообразной матрице, и только выше этой температуры полимер приобретает некоторую податливость под воздействием механического поля, однако истинно текучее состояние реализуется только при температуре выше  $T_{a-u}$ , когда полимер переходит в изотропный расплав.

Иной тип структурной упорядоченности реализуется в полимерах П-5 и П-11, где та же самая мезогенная группировка «удалена» от основной цепи последовательностью метиленовых групп различной длины.

В отличие от П-0 полимеры П-5 и П-11 обнаруживают на термограммах несколько эндотермических переходов. Рентгенографические и оптические исследования пленок этих полимеров при различных температурах (табл. 2) дали возможность интерпретировать характер наблюдаемых фазовых переходов. Как П-5, так и П-11 при температурах, лежащих ниже

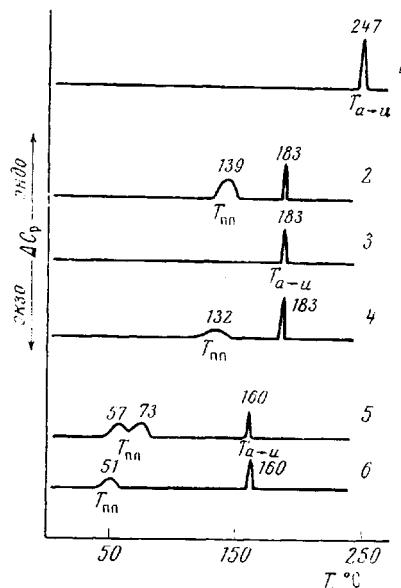


Рис. 3. Термограммы полимеров П-0 (1), П-5а (2), П-5б (3), П-5в (4), П-11б, в (5), П-11а (6)

Таблица 2  
Значения межплоскостных расстояний исследованных жидкокристаллических полимеров при различных температурах

Образец полимера	Способ обработки	Температура съемки, °С	Межплоскостные расстояния, Å		
			$d_1 (\pm 1)$	$d_2 (\pm 1)$	$d_3 (\pm 0,02)$
П-0	а, б, в	20-150	29 с	—	4,60 диф
П-5	а, в	20	36 о. сл	18 о. с	4,41 сп
		100	43 о. сл	25 сп.	4,41 «
		150	41 о. с	—	4,70 диф
П-5	б	20	40 с	23 о. сл	4,70 диф
		150	41 с	—	4,70 »
П-11	а	20	38 с	19 с	4,41 сп
		55	43 сп	22 с	4,41 »
		60	43 »	23 с	4,41 »
		65	64 сл	22 с	4,41 »
		70, 100, 120, 140	46 о. сл	23 с	4,60 диф

Примечание. Обозначение интенсивности рефлексов: о. с — очень сильный; с — сильный; сп — средний; сл — слабый; о. сл — очень слабый; диф — диффузный.

температуры первого перехода ( $T_{\text{пл}}$ ), являются кристаллическими, о чем свидетельствует наличие резкого и интенсивного рефлекса в области  $4,41 \text{ \AA}$  (табл. 2). Полимер П-11 кристаллизуется легко и независимо от условий обработки, в то время как П-5 дает «кристаллическую» рентгенограмму только после обработки по типу а и в. Однако пленки полимера 5б, хотя и не кристаллизуются (табл. 2), тем не менее обладают оптической анизотропией вплоть до  $T_{\text{a} \rightarrow \text{i}}$ , как и пленки П-0 (ср. кривые 1 и 3, рис. 3). Иными словами, в данных условиях обработки для образцов П-5б не удается

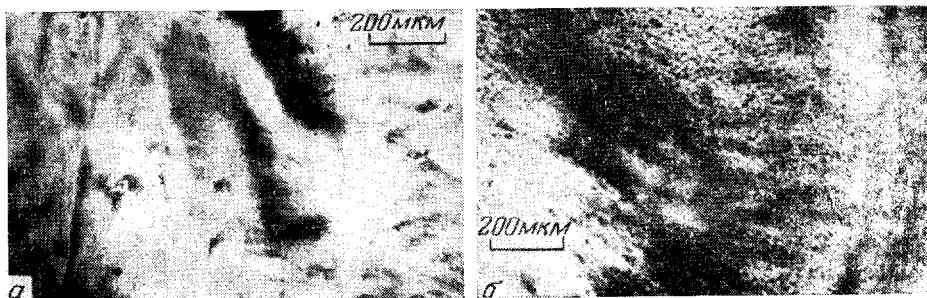


Рис. 4. Оптические микрофотографии жидкокристаллической фазы П-5 (а) и П-11 (б) при  $150^\circ$

осуществить полной независимости поведения мезогенных групп, допускающей возможность их автономной кристаллизации, как это имеет место в П-11; и в этом случае реализуется жидкокристаллическая структура, подобная жидкокристаллической структуре П-0.

Рассмотрим более детально особенности термограмм и результаты расчета тепловых эффектов фазовых переходов в исследованных полимерах.

Первый эндотермический пик на термограммах П-5 и П-11 (рис. 3, кривые 2–5) соответствует плавлению кристаллической фазы полимера, причем, как следует из рис. и табл. 1, значения  $T_{\text{пл}}$  и величины  $\Delta H_{\text{пл}}$  для одного и того же полимера, обработанного разными способами, несколько различаются. Что касается второго пика в области  $73^\circ$  на кривой ДТА для образцов П-11а, то его появление, по-видимому, связано с наличием иной кристаллической модификации и будет рассмотрено ниже.

Абсолютное же значение величины теплового эффекта плавления (табл. 1) весьма невелико и отражает тем самым низкий уровень совершенства кристаллической структуры полимеров.

Превышение  $T_{\text{пл}}$  переводит П-5 и П-11 в жидкокристаллическое состояние, и в интервале  $T_{\text{пл}} - T_{\text{a} \rightarrow \text{i}}$  эти полимеры находятся в жидкокристаллическом состоянии, характеризующемся оптической анизотропией с размерами двулучепреломляющих областей порядка  $15-20 \text{ } \mu\text{m}$  (рис. 4). Причем, поскольку температуры течения П-5 и П-11 равны  $\sim 150^\circ$  и  $\sim 125^\circ$  соответственно (по данным термомеханического метода), т. е. лежат ниже их  $T_{\text{a} \rightarrow \text{i}}$ , то оба полимера выше  $T_{\text{t}}$  переходят в текущее жидкокристаллическое состояние, характеризующееся перемещением двулучепреломляющих областей при наложении механического поля, как это наблюдается для типичных низкомолекулярных жидких кристаллов. Переход в изотропный расплав при  $T_{\text{a} \rightarrow \text{i}}$  для обоих полимеров сопровождается исчезновением малоугловых рефлексов  $d_1$  и  $d_2$ , характеризующих слоевую упаковку боковых ответвлений. Сопоставление значений теплот, соответствующих переходу из жидкокристаллической фазы в изотропный расплав, для изученных полимеров обнаружило следующие особенности.

Во-первых, величина  $\Delta H_{\text{a} \rightarrow \text{n}}$  для каждого из исследованных полимеров практически не зависит от условий их обработки, поскольку в процессе снятия кривой ДТА образцы полимеров подвергаются своеобразному отжигу выше их  $T_{\text{пл}}$ , что нивелирует различие в их исходной структуре. Именно поэтому реализуемая в расплаве этих полимеров сегментальная

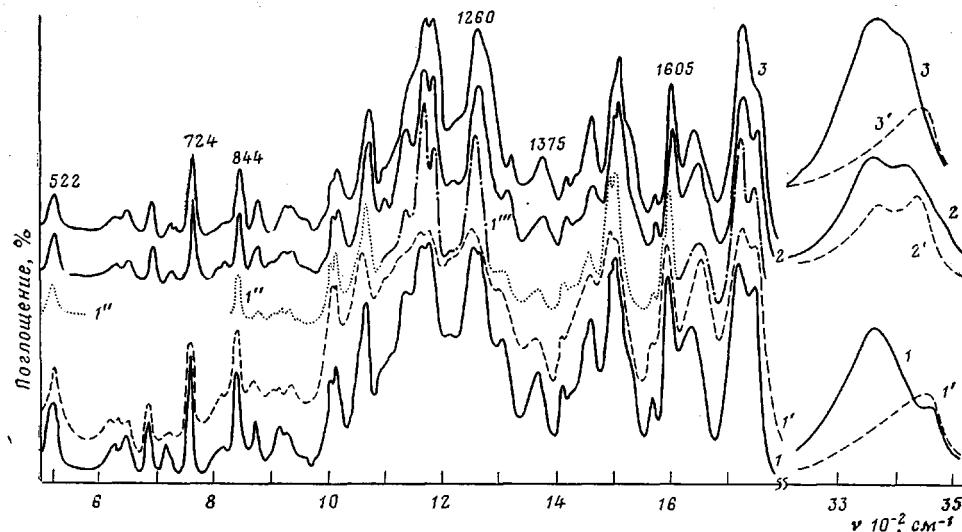


Рис. 5. ИК-спектры пленок П-11 (1, 1'), П-5 (2, 2'), сополимера М-11 – А-4 (75 : 25) (3, 3') и растворов П-11 в CHCl<sub>3</sub> (1'') и бензole (1''') при температурах 25 (1'', 1''', 2, 3) и 190° (1', 3')

подвижность обеспечивает достаточно высокий уровень совершенства жидкокристаллической структуры, о чем свидетельствуют как результаты рентгенографического анализа (резкие и интенсивные рефлексы  $d_1$  и  $d_2$ ), так и исключительно узкий интервал плавления жидкокристаллической фазы исследованных полимеров, составляющий 3—4° (рис. 3).

Во-вторых, сопоставление  $\Delta H_{\text{a} \rightarrow \text{n}}$  в ряду П-0, П-5 и П-11 показывает, что минимальная величина  $\Delta H_{\text{a} \rightarrow \text{n}}$  соответствует П-5, что свидетельствует о наибольшей степени структурной неупорядоченности его жидкокристаллической фазы, поскольку наличие водородных связей и небольшая длина метиленового мостика создают значительные стерические затруднения при упаковке мезогенных групп. Увеличение длины боковой метиленовой цепочки, равно как и «замена» амидной связи на эфирную при переходе от П-5 и П-11 к П-0 соответственно, способствуют лучшей структурной организации мезогенных групп, следствием чего и является значительно большая величина  $\Delta H_{\text{a} \rightarrow \text{n}}$  для этих полимеров по сравнению с П-5.

Таким образом, для появления жидкокристаллической структуры в полимере необходимо наличие определенной подвижности мезогенных групп, достаточной для их упорядочения. Такая мобильность может быть достигнута, во-первых, удалением мезогенной группы от основной полимерной цепи посредством гибких (например, алифатических) ответвлений и, во-вторых, использованием «гибкой» связи, соединяющей основную цепь с боковыми ответвлениями (например, замена амидного звена-связки, склонного к образованию водородных связей, на сложноэфирную группу).

Выше мы рассматривали особенности фазового поведения синтезированных нами полимеров и установили температурные границы существования кристаллической и жидкокристаллической фазы. Однако до сих пор мы не касались вопроса о том, какие именно элементы полимерных цепей определяют возможность кристаллизации полимеров П-5 и П-11, синтезиро-

ванных в условиях радикальной полимеризации и, следовательно, не являющихся стереорегулярными. Как было показано в работе [5], полимеры, не несущие мезогенных групп, а именно поли-N-метакрилол- $\omega$ -аминокарбоновые кислоты  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  (ПМАК- $n$ ), их метиловые и бензиловые эфиры при тех же значениях  $n=5$  и 11 являются аморфными полимерами, не проявляющими жидкокристаллических свойств. Поэтому можно было предположить, что способность П-5 и П-11

Таблица 3

Отнесение некоторых полос поглощения в ИК-спектре П-11

Обозначение	Частота, $\text{см}^{-1}$	Отнесение
$\nu_1$	522	Неплоские колебания связей С–Н и крутильные колебания связей С–С бензольного кольца [11–12]
$\nu_2$	724	Маятниковые колебания групп $\text{CH}_2$ метиленовых цепочек [11, 12]
$\nu_3$	844	Неплоские деформационные колебания связей С–Н и крутильные колебания связей С–С бензольного кольца [11, 12]
$\nu_4$	1260	Скелетные колебания с участием связей С–О фрагментов 
$\nu_5$	1375	Веерные колебания групп $\text{CH}_2$ метиленовых цепочек [11]
$\nu_6$	1609	Валентные колебания связей С–С, деформационные колебания углов ССН и ССС бензольного кольца [11, 12]
$\nu_7$	1172	Скелетные колебания с участием связи С–О фрагмента
$\nu_8$	1186	{

к кристаллизации обусловлена взаимодействием мезогенных групп, присоединенных к боковым цепям ПМАК- $n$ .

С целью установления природы взаимодействия боковых групп в различных фазовых состояниях образцов П-5 и П-11 нами было предпринято детальное ИК-спектроскопическое исследование этих полимеров, а также сополимера М-11 с А-4 (75 : 25) при различных температурах.

На рис. 5 представлены ИК-спектры указанных полимеров и сополимеров в твердой фазе при разных температурах и в их растворах в различных растворителях.

Следует отметить, что достаточно сложное строение этих соединений затрудняет точное отнесение всех наблюдаемых на рис. 5 полос поглощения вследствие их перекрывания и смещения колебаний. Поэтому в качестве аналитических были выбраны только те полосы, которые представляют интерес для решения вышеуказанной задачи (табл. 3).

Согласно [8], на стабилизацию внутримолекулярной структуры гребнеобразных поли-N-алкилметакриламидов, являющихся в определенном смысле более простыми аналогами полимеров П-5 и П-11, большое влияние оказывают водородные связи. Из рис. 5 видно, что как для гомополимеров П-5 и П-11, так и сополимера в области частот NH наибольшей интенсивностью обладает полоса 3370  $\text{см}^{-1}$ . Эта полоса относится к колебаниям амид-

ных групп, ассоциированных в димеры  $\text{HN}-\overset{\downarrow}{\text{C}}=\text{O} \dots \text{HN}-\overset{\downarrow}{\text{C}}=\text{O}$ . Интенсивность полосы  $3468 \text{ см}^{-1}$  свободных NH-групп в спектры П-11 невелика, а в спектрах сополимера М-11 — А-4 и П-5 при комнатной температуре она вообще не проявляется. Вместе с тем в спектрах этих двух последних полимеров наблюдаются полосы поглощения  $3420$  (сополимер) и  $3440 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $3420 \text{ см}^{-1}$  принадлежит NH-группам, участвующим в водородной связи с атомом кислорода сложноэфирной группы  $\nu\text{NH} \dots \text{O}=\overset{\downarrow}{\text{C}}-\text{O}$ , а в поглощение при  $3440 \text{ см}^{-1}$ , кроме того, значительный вклад вносят колебания  $\nu\text{NH} \dots \pi$ -электроны бензольных колец. Число таких NH-групп в пленке П-5 составляет по приближенной оценке [16] 40%. По нагреванию полимеров, а также при их растворении в  $\text{CHCl}_3$  интенсивность полосы  $3370 \text{ см}^{-1}$  уменьшается, что указывает на разрушение димеров, образованных амидными группами. При этом интенсивность полос  $3420$  и  $3440 \text{ см}^{-1}$  сохраняется высокой, особенно в спектре П-5. Можно полагать, что водородные связи  $\text{NH} \dots \text{O}=\overset{\downarrow}{\text{C}}-\text{O}$  и  $\text{NH} \dots \pi$ -электроны фиксируют внутримолекулярную упаковку боковых ответвлений. Однако несмотря на то, что водородные связи оказывают существенное влияние на структуру изученных гребнеобразных макромолекул, тем не менее, как будет показано ниже, наличие водородных связей с участием амидных групп не является определяющим фактором при формировании дальнего порядка в исследуемых полимерах в кристаллическом и жидкокристаллическом состояниях.

В ряде ИК-спектроскопических исследований показано [17, 18], что фазовому переходу кристалл  $\rightarrow$  жидккий кристалл может сопутствовать немонотонное изменение параметров отдельных полос.

Действительно, проведенные ИК-спектроскопические исследования показали, что в то время как частота и полуширина полос мало изменяются с ростом температуры, интенсивность некоторых из них в интервале  $25-190^\circ$  изменяется на  $20-50\%$ .

На рис. 6 представлены температурные зависимости отношения оптической плотности в максимуме полос при температуре опыта  $D_t$  к ее значению при комнатной температуре для двух полимеров и сополимера. Как видно из рисунка, эти зависимости значительно отличаются друг от друга и носят достаточно сложный характер. Не вдаваясь в подробное обсуждение причин увеличения или уменьшения отношения  $D_t/D_0$  при изменении температуры, что представляет собой весьма сложную задачу [19] и требует специального рассмотрения, отметим лишь те изменения, которые могут помочь нам в понимании природы изучаемых взаимодействий.

На рис. 6 видно, что интенсивность полос  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_6$ , соответствующих колебаниям атомов бензольных колец, изменяется скачкообразно в области температур фазовых переходов кристалл  $\rightarrow$  жидккий кристалл и жидккий кристалл  $\rightarrow$  изотропный расплав. Эти температурные области на рис. 6 отмечены вертикальными линиями. Некоторые расхождения в значениях температур, соответствующих фазовым переходам, найденных методами ДТА и ИК-спектроскопии, связаны с условиями препарирования пленок, которые готовили испарением растворителей из растворов полимеров с  $\text{CHCl}_3$ , а как было показано выше, условия обработки полимеров существенно скаживаются на значениях температур и теплот фазовых превращений (табл. 1).

Для полос  $\nu_2$  и  $\nu_5$  (табл. 3), относящихся к колебаниям метиленовых групп углеводородной части длинных боковых ответвлений, температурная зависимость интенсивности является монотонной (рис. 6, кривые 2 и 5). Для сравнения была исследована температурная зависимость интенсивности полос  $\nu_2$  и  $\nu_5$  в спектрах цетилового эфира поли-N-метакрилоил- $\omega$ -аминолауриновой кислоты (ПЦМАК-11). Известно, что этот полимер имеет кристаллическую структуру за счет кристаллизации боковых метиленовых ответвлений [5]. Оказалось, что зависимость интенсивности полос

$v_2$  и  $v_5$  от температуры имеет излом при плавлении полимера. В качестве примера на рис. 6 представлена зависимость  $v_2$  от температуры (кривая 2). Иными словами, полосы  $v_2$  и  $v_5$  чувствительны к фазовому переходу в тех случаях, когда он связан с нарушением порядка в расположении метиленовых цепочек. В случае же полимеров П-5 и П-11 и сополимера М-11 с А-4

такого резкого изменения  $v_2$  и  $v_5$  не наблюдается. Это означает, что реализация кристаллического и жидкокристаллического состояния в полимерах П-5 и П-11, а также в сополимерах связана с ориентацией и взаимодействием бензольных колец боковых ответвлений макромолекул.

Более того, используя ИК-спектроскопический метод, нам удалось обнаружить начальные стадии упорядочения боковых ответвлений и в растворах гребнеобразных полимеров на примере П-11. Об этом свидетельствует сопоставление температурного хода зависимости интенсивности полос  $v_7$  и  $v_8$  в ИК-спектрах пленок П-11 и 0,4%-ного раствора П-11 в мезитилене (рис. 7). Указанные на кривой 1 рис. 7 температуры переходов в пленках П-11 хорошо коррелируют со значениями температур фазовых превращений, найденных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ср. рис. 3, кривая 5). Однако наибольший инте-

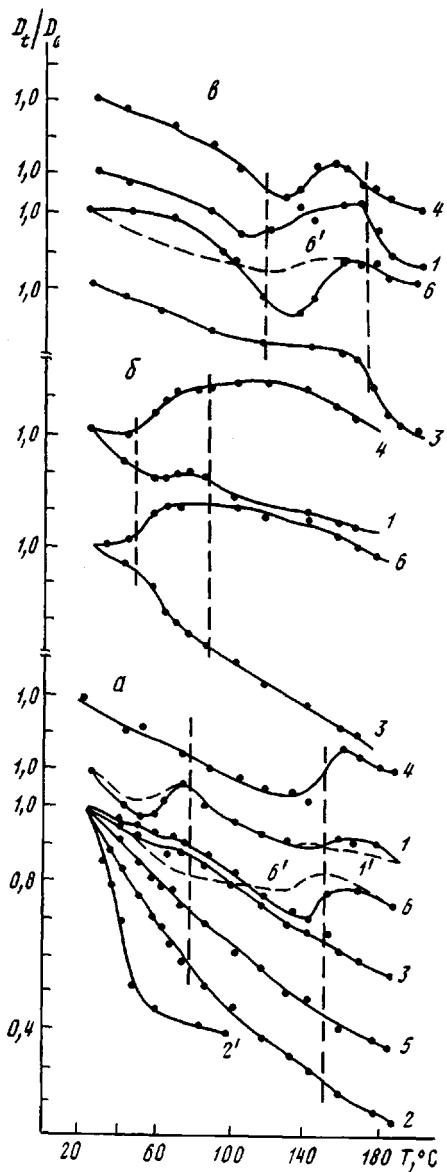


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости  $D_t/D_0$  полос поглощения пленок П-11 (a), сополимера М-11 – А-4 (75 : 25) (b) и П-5 (c) от температуры; цифры у кривых соответствуют обозначениям частот табл. 3; 1', 6' – обратный температурный ход; кривая 2' относится к ПЦМАК-11

Рис. 7. Зависимость  $\lg [D(v_7)/D(v_8)]$  от  $1/T$  пленок П-11 (1) и 0,4%-ного раствора П-11 в мезитилене (2). (Значения  $v_7$  и  $v_8$  см. в табл. 3)

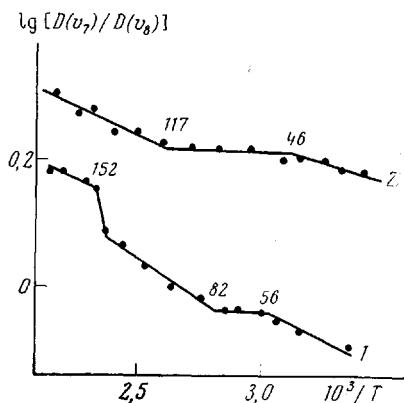


Рис. 7

рес вызывает обнаруженный немонотонный характер температурной зависимости  $\lg [D(v_7)/D(v_8)]$  для раствора П-11 в мезитилене. Наличие двух перегибов на кривой 2, лежащих в области температур, близких к соот-

вествующим фазовым переходам в пленках П-11, дает основание связать их появление с процессами внутри- или межмолекулярной перестройки гребнеобразных макромолекул, предшествующими фазовым превращениям в твердом теле. Ранее для холестеринсодержащих полимеров ряда ПХМАК мы отмечали существенную роль внутримолекулярного порядка в реализации жидкокристаллического состояния [20]. По-видимому, и в данном случае элементы жидкокристаллической структуры «закладываются» в растворе, определяя в дальнейшем характер структурной организации полимеров в твердой фазе.

На основании полученных ИК-спектроскопических данных, а также результатов рентгеновского анализа (табл. 2) можно следующим образом представить характер упаковки макромолекул исследованных полимеров.

Как видно из табл. 2, полимеры П-0, П-5 и П-11 независимо от способа обработки и их фазового состояния характеризуются наличием на их рентгенограммах малоугловых рефлексов  $d_1$ , значения которых при комнатной

Таблица 4  
Температуры  $T_g$  и  $T_{a \rightarrow i}$  сополимеров М-11 с  
бутилакрилатом, определенные оптическим методом

Содержание М-11, мол. %	$T_g$ , °C (±5)	$T_{a \rightarrow i}$ , °C (±2°)	$\Delta T_{жкк}$ , °C
100	125	160	35
75	100	131	31
50	70	107	37
25	48	75	27

температуре близки к рассчитанной длине боковых ответвлений и составляют 23, 33 и 39 Å соответственно, в наибольшей степени приближаясь к экспериментальным значениям при увеличении  $n$ . Эти данные свидетельствуют о реализации слоевой упаковки боковых цепочек, включая и мезогенные группы, как это наблюдается для гребнеобразных поли- $n$ -алкилакрилатов и поли- $n$ -алкилметакрилатов [21].

В то же время, учитывая результаты ИК-спектроскопических данных о взаимодействии амидных групп с π-электронами бензольных колец в образцах П-5, следует предположить, что боковые цепи соседних макромолекул этого полимера несколько смещены относительно друг друга так, чтобы можно было реализовать указанный тип взаимодействия, чем и обусловлено некоторое различие в экспериментальных и рассчитанных значениях  $d_1$ .

В жидкокристаллическом состоянии исследованных полимеров, которое для образцов П-5а и П-11а реализуется выше их температур плавления, наблюдается значительное уширение дифракционных линий в области 4,41 Å, некоторое увеличение значений  $d_1$  и существенное перераспределение интенсивности малоугловых рефлексов  $d_1$  и  $d_2$  по сравнению с кристаллическим состоянием. Не рассматривая пока причины этих изменений (это требует специального исследования), отметим лишь, что сопоставление рассчитанных и экспериментально полученных значений  $d_1$  дает, по-видимому, основание говорить о реализации в полимерах П-5 и П-11 смектического типа упаковки боковых цепей.

**Сополимеры М-11 с бутилакрилатом.** Выше мы рассмотрели структуру и свойства полимеров, содержащих мезогенные группы в каждом звене. Представляло интерес рассмотреть структуру и свойства полимеров, где можно было варьировать содержание мезогенных групп. Такими объектами служили сополимеры М-11 с бутилакрилатом (А-4), полученные их радикальной сополимеризацией (табл. 4).

Оптические исследования показали, что пленки всех синтезированных сополимеров обладают заметным двулучепреломлением. Так, даже при введении до 75% звеньев «разбавителя» сополимеры сохраняют жидкокристаллические свойства. Как видно из табл. 4, наличие звеньев А-4 понижает значения как  $T_g$ , так и  $T_{a-i}$ , практически не изменяя ширины температурного интервала жидкокристаллического состояния ( $\Delta T_{\text{жк}}$ ). Таким образом, путем соответствующего подбора компонентов для сополимеризации удается варьировать температурный интервал жидкокристаллического состояния и получать полимеры, образующие мезофазу в требуемом интервале температур.

Результаты работы свидетельствуют о том, что присоединение мезогенных групп к макромолекулам полимеров с помощью метиленовых фрагментов позволяет значительно расширить интервал текущего жидкокристаллического состояния, добиться полной автономности поведения мезогенных групп. Последнее обеспечивает возможность кристаллизации жидкокристаллических нестереорегулярных полимеров и сополимеров, которые проявляют свойства, присущие энантиотронным низкомолекулярным жидким кристаллам.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Бологодский молочный институт

Поступила в редакцию  
27 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по жидким кристаллам, Иваново, 1974, стр. 214.
2. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Авт. свид. 525709, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 31, 65.
3. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 224, 1412, 1976.
4. В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А19, 923, 1977.
5. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А20, 81, 1978.
6. W. W. Lowrance, Tetrahedron Letters, 12, 3454, 1971.
7. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, И. Н. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А15, 270, 1973.
8. Н. А. Кузнецов, В. М. Моисеенко, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., А19, 399, 1977.
9. E. Hsu, L. Lim, R. Blumstein, A. Blumstein, Molec. Crystallogr. Liq. Crystallogr., 33, 35, 1976.
10. I. I. Konstantinov, Yu. B. Amerik, L. Vogel, D. Demus, Wiss. Z. Univ. Halle, 22, 37, 1973.
11. Л. М. Свердлов, М. А. Kovner, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, Изд-во АН СССР, 1960.
12. С. Лянг, С. Кримм, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 354.
13. В. И. Вахлюева, Н. А. Кузнецов, Л. М. Свердлов, А. Л. Смолянский, Оптика и спектроскопия, 36, 481, 1974.
14. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
15. Применение спектроскопии в химии, под ред. С. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.
16. Н. А. Кузнецов, А. Л. Смолянский, Ж. прикл. спектроскопии, 15, 92, 1971.
17. А. С. Львова, М. М. Сушинский, Сб. Молекулярная спектроскопия. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 266.
18. Л. В. Володько, Н. Р. Последович, Ж. прикл. спектроскопии, 21, 115, 1974.
19. Н. Г. Бахшиев, Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, «Наука», 1972.
20. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, И. Н. Агранович, В. Д. Наутов, Е. В. Ануфриева, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 232, 401, 1977.
21. N. A. Plate, V. P. Shibaev, Macromol. Revs., 8, 117, 1974.

**COMB-LIKE LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS WITH SIDE GROUPS  
MODELLING THE SMECTIC TYPE OF LIQUID CRYSTALS**

*Shibaev V. P., Moisejenko V. M., Lukin N. Yu.,*

*Kuznetsov N. A., Roganova Z. A., Smolyansky A. L., Platé N. A.*

**S u m m a r y**

The paper presents a description of the synthesis of a number of new comb-like polymers containing as side branches the mesogenic groups that model the structure of low-molecular liquid crystals of a smectic type. The polymers obtained are capable to form an enantiotropic liquid crystalline phase, where of the type may be defined as smectic according to the terminology used for low-molecular liquid crystalline substances. The thermodynamic limits of a liquid crystalline state in the polymers synthesized have been determined that made it possible to define the liquid crystalline state in these polymers as a thermodynamically stable phase state with spontaneously appearing anisotropy of properties (in particular, the optical anisotropy). The characteristic feature of a structure of the polymers studied is the presence of the layered order of side groups providing in combination with the packing of mesogenic groups the possibility of liquid crystalline properties to reveal. Only the mesogenic groups take part in the formation of crystalline packing in these polymers, whereas the methylene chains are in the amorphous phase together with the backbone chain.