

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIX

1987

№ 6

УДК 541.64:539.2

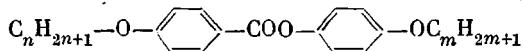
ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ, МОДЕЛИРУЮЩИМИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СМЕКТИКИ С

Шибаев В. И., Козловский М. В., Платэ Н. А.

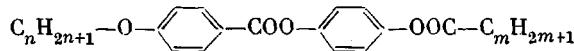
Описан синтез гребнеобразных полиакрилатов и полиметакрилатов с фенилбензоатными мезогенными группами. Изучены образуемые полимерами ЖК-фазы, температуры и теплоты фазовых переходов. Обсуждаются факторы, благоприятствующие образованию подобными системами наклонных смектических мезофаз.

Большинство известных к настоящему времени ЖК-полимеров образуют смектические мезофазы. Однако в отличие от низкомолекулярных жидкых кристаллов, где число смектических модификаций достигает десятка (A, B, C, D, E, F, G, I, не считая кратких сообщений о смектиках J и K, а также предположений о существовании фаз G' и H' [1]), ЖК-полимеры представлены в основном смектическими фазами A и B [2]. В литературе приводится лишь несколько примеров получения полимерных смектиков C [3–7] и F [8], а другие смектические фазы для высокомолекулярных жидких кристаллов пока неизвестны. В то же время хорошо известно, что смектические фазы низкомолекулярных жидких кристаллов, в частности наклонные смектики C, отмечены целым рядом интересных и ценных свойств.

Как известно [9], низкомолекулярные жидкие кристаллы, к которым принадлежат сложные эфиры вида



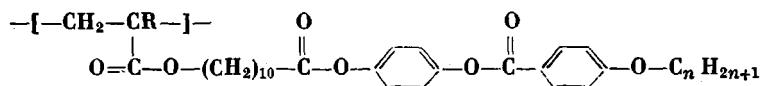
образуют смектическую фазу C в случае $n+m \geq 12$. Аналогичный тип мезофазы образуют и менее исследованные сложные эфиры вида



Задача настоящей работы – разработать целенаправленный синтез ЖК-полимеров, реализующих наклонную смектическую фазу. Для этого были синтезированы гребнеобразные полимеры акрилового и метакрилового рядов, боковые цепи которых представляют собой ацилоксифениловые эфиры алкооксибензойных кислот (табл. 1).

Таблица I

Температуры и теплоты фазовых переходов гребнеобразных полимеров с боковыми группами, имитирующими строение низкомолекулярных смектиков C



Поли- мер	<i>n</i>	R	<i>T</i> [°] с	Переход S ₁ —S ₂ (S ₃)		Переход S ₃ —S ₂		Переход S ₂ —I	
				<i>T</i> [°]	$\Delta H, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	<i>T</i> [°]	$\Delta H, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	<i>T</i> [°]	$\Delta H, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
П4А	4	H	55	66	5,6	—	—	122	4,9
П4М	4	CH ₃	50	57	2,2	66	2,0	120	3,6
П7А	7	H	60	79	5,5	—	—	133	4,5
П7М	7	CH ₃	50	80	4,1	—	—	139	5,3



Рис. 1. Оптические текстуры полимера П7М (поляроиды скрещены): *а* – веерная текстура (100° , фаза S_A); *б* – разрушенная веерная текстура (65° , фаза S_F)

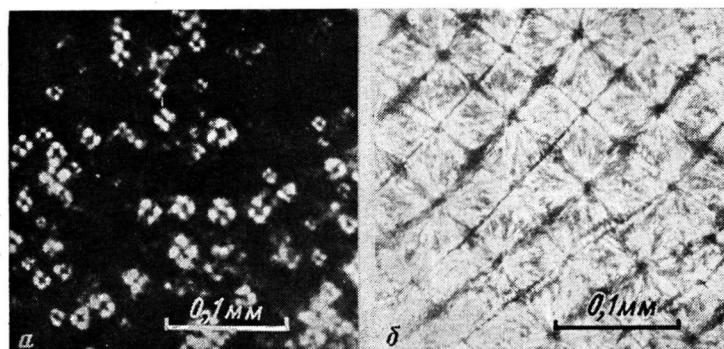
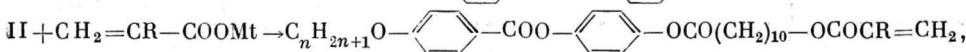
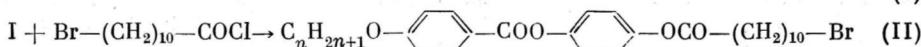
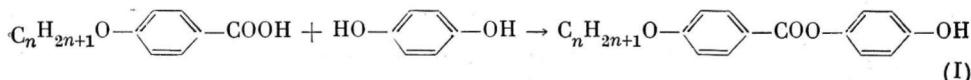


Рис. 2. Полигональная текстура полимера П4А (25° , фаза S_B) (*а*) и разрушенная полигональная текстура полимера П7М (25° , фаза S_F) (*б*)

Предварительные данные исследований синтезированных полимеров приведены в работе [10]. В настоящей работе сообщаются результаты получения и подробного изучения термических свойств, фазовых переходов и структуры полимеров, представленных в табл. 1.

Синтез мономеров. Общая схема синтеза мономеров представлена ниже.



где $n=4, 7$; $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{Mt}=\text{Na}, \text{K}$.

4-(4'-Алкоксибензоилокси)фенолы (I) получали кипячением раствора соответствующей *n*-алкоксибензойной кислоты и четырехкратного избытка гидрохинона в бензоле с азеотропной отгонкой воды, используя в качестве катализатора смесь серной и борной кислот, в течение 18–24 ч [11]. Упаривали бензол, продукт растворяли в эфире, промывали насыщенным раствором карбоната натрия до исчезновения окраски промывных вод, а затем подвергали препаративной колоночной хроматографии на силикагеле (этилацетат : гексан = 1 : 1). Выход 45 ($n=4$) и 65% ($n=7$). $T_{\text{пл}}=132$ ($n=4$) и 114° ($n=7$). ИК-спектр (cm^{-1}): 1610 ($\text{C}=\text{O}$), 3440 (OH), 1185 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

4-(4'-Алкоксибензоилокси)фенил-11-бромуундеканоаты (II) получали приkapыванием к раствору в абсолютизированном бензоле соединений I и триэтиламина (в 1,2-мольном избытке) раствора в бензоле хлорангидрида 11-бромуундекановой кислоты с последующим перемешиванием в течение 6 ч. К концу перемешивания реакционную смесь нагревали до 80° [12]. Отгоняли бензол, продукт растворяли в эфире, промывали разбавленной H_2SO_4 , водой, раствором соды, водой и сушили над прокаленным MgSO_4 . Фильтровали через слой смеси силикагеля с Al_2O_3 . Отгоняли растворитель, продукт перекристаллизовывали из метанола. Выход 95 ($n=4$) и 75%

($n=7$). Фазовые переходы: С 42° N 78° I ($n=4$), С 48° N 77° I ($n=7$). ИК-спектр (см^{-1}): 1618 (C=C), 1730 (C=O), 568 (C-Br).

4-Акрилоил- и 4-метакрилоилокси-ундеканоилоксифенил-4'-алкоксибензоаты получали действием на соединения II двукратного избытка акрилата натрия (метакрилата калия) в гексаметилфосфотриамиде [12] при перемешивании в темноте при 20° в течение 2–4 ч. Затем реакционную смесь выливали в лед, оттаивали, отфильтровывали, нерастворимый в воде остаток растворяли в эфире, сушили над прокаленным MgSO₄, и подвергали препаративной колоночной хроматографии на силикагеле (этилацетат : бензол = 1 : 9). Отгоняли растворитель, продукт перекристаллизовывали из метанола. Чистоту полученных мономеров (а также всех промежуточных продуктов) контролировали тонкослойной хроматографией на силуфоле. Выход 60–70%. ИК-спектр (см^{-1}): 1618 (C=C), 1730 (C=O), 1200 (C-O-C), 1640 (CR=CH₂). Фазовые переходы мономеров: $n=4$, R=H: С 42° N 67° I; $n=7$, R=H: С 42° N 74° I; $n=4$, R=CH₃: С 56° N 66° I; $n=7$, R=CH₃: С 40° N 76° I.

Полимеризация. Полимеры получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров, используя в качестве инициатора 2,2'-азоизобутиронитрил. Полимеризацию проводили в толуоле (10%-ный раствор) в атмосфере аргона при 65° в течение 24–30 ч. Полимеры дважды переосаждали из толуола метанолом и шестикратно промывали кипящим метанолом.

Исследования методами оптической микроскопии и ДСК показывают наличие у всех полимеров двух типов смектических мезофаз: низкотемпературной S₁ и высокотемпературной S₂ (табл. 1). Для полимера П4М найдено существование третьей, промежуточной мезофазы S₃. Вывод о смектическом характере указанных мезофаз сделан на основании образуемых полимерами характерных веерных текстур (рис. 1) и подтверждается приводимыми ниже данными рентгенографического исследования полимеров, показавшими наличие слоевой структуры.

Выдержкой образцов всех полимеров в течение 0,5–2 ч на 2–8° ниже температуры прояснения можно получить веерную текстуру (рис. 1, a), которая при охлаждении ниже точки перехода S₂–S₁ обратимо разрушается (рис. 1, б), восстанавливаясь при повторном нагревании. При быстром нагревании (~6 град/мин) все полимеры, за исключением П4М, переходят за 2–10° до температуры прояснения из нехарактеристической мелкоточечной текстуры в полигональную, которая при медленном охлаждении (~0,5 град/мин) ниже точки перехода S₂–S₁ может быть сохранена неизменной для П4А и П7А (рис. 2, a) или же частично обратимо разрушенней для П7М (рис. 2, б). Для полиакрилатов П4А и П7А наблюдалось сокращение полигональной и веерной текстур.

Образуемые полимерами оптические текстуры позволяют сделать вывод о неупорядоченном смектическом характере высокотемпературной мезофазы S₂ и об упорядоченном смектическом характере низкотемпературной мезофазы S₁ этих полимеров.

Таблица 2
Рентгенографические данные полимеров

Полимер	T°	Мезофаза	Основной малоугловой рефлекс ($d \pm 0,2$), нм	Широкоугловой рефлекс ($D \pm 0,01$), нм
П4А	25	S ₁	3,7 *	0,43 (у)
	105	S ₂	4,2	0,47 (ш)
П7А	25	S ₁	6,7 *	0,43 (у)
	110	S ₂	4,1	0,48 (ш)
П4М	25	S ₁	3,0 **	0,44 (у)
	60	S ₂	4,0	0,45 (ш)
	72	S ₃	4,2	0,47 (ш)
П7М	25	S ₁	3,0 **	0,43 (у)
	105	S ₂	4,1	0,47 (ш)

* На текстур-рентгенограмме ориентированного образца рефлекс расщепляется на 2 дуги, и ** на 4 точки.

Примечание. «у» и «ш» — узкий и широкий рефлексы (корреляционная длина упаковки боковых мезогенных групп в плоскости смектического слоя ξ_{\perp} порядка 5 и 0,5 нм соответственно). Величины ξ_{\perp} оценены по дифрактограммам полимеров, полученным в ИХВС АН УССР совместно с В. В. Цукруком и В. В. Шиловым, которым авторы выражают искреннюю благодарность.

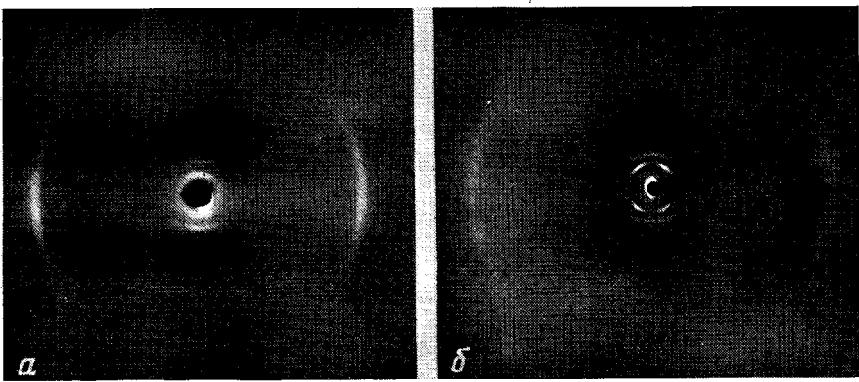


Рис. 3. Типичные текстур-рентгенограммы ориентированных образцов полимеров в фазе S_b (полимер П7А, 25°) (а) и в фазе S_f (полимер П4М, 25°) (б)

Данные рентгенографического исследования полимеров представлены в табл. 2, а типичные текстур-рентгенограммы ориентированных образцов полимеров в низкотемпературной смектической фазе S₁ (при 25°) показаны на рис. 3. Малоугловые максимумы на дифрактограммах всех полимеров во всем интервале ЖК-состояния свидетельствуют о слоевой упаковке боковых мезогенных групп макромолекул в смектических фазах. Наличие острого широкоуглового максимума на дифрактограммах полимеров в низкотемпературной смектической фазе указывает на упорядоченный характер этой мезофазы для всех полимеров. Текстур-рентгенограммы ориентированных образцов полимеров указывают на ортогональное расположение мезогенных боковых групп в смектических слоях поликарилатов П4А и П7А и о наклонном их расположении для полиметакрилатов П4М и П7М.

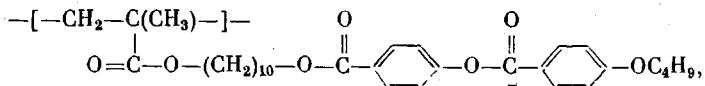
Таким образом, данные рентгенографических исследований позволяют сделать вывод об отнесении ортогональной упорядоченной смектической фазы S₁ поликарилатов П4А и П7А к смектическому типу В, а наклонной упорядоченной смектической фазы S₁ полиметакрилатов П4М и П7М — к смектическому типу F.

Вопрос о схемах упаковки боковых мезогенных групп в смектических слоях рассматриваемых полимеров представляется весьма сложным, ему будет посвящена отдельная публикация; здесь же отметим, что для П4А в смектической фазе В межслоевое расстояние d совпадает в пределах точности эксперимента с рассчитанной длиной боковой группы (3,6 нм), что свидетельствует об однослоевой упаковке. Для полимера П7А межслоевое расстояние $d=6,7$ нм существенно превышает расчетную длину боковой группы (4,0 нм); возможна двуслойная упаковка мезогенных групп с перекрыванием концевых алифатических фрагментов (расчетное межслоевое расстояние 6,8 нм). Для полимеров П4М и П7М угол наклона мезогенных групп, измеренный на текстур-рентгенограммах ориентированных образцов, равен 32 ± 4 и $36\pm4^\circ$ соответственно, что совпадает с величинами $\arccos(d/l)$ для этих полимеров, где d — межслоевое расстояние, а l — расчетная длина мезогенной группы. Это указывает на однослоиную наклонную упаковку боковых групп в смектической фазе F.

При переходе к высокотемпературным смектическим фазам для всех полимеров наблюдается уширение широкоуглового рефлекса, что свидетельствует об образовании неупорядоченных смектических фаз (А или С). Наличие двух подобных фаз для полимера П4М позволяет предположить структуру смектика С для фазы S₃ и структуру смектика А — для фазы S₂. Для полимеров П7А и П7М межслоевое расстояние в фазе S₂ близко к расчетной длине боковой группы, что свидетельствует в пользу однослоиной упаковки мезогенных групп в смектической фазе А. Для полимера П7М это подтверждается также совпадением теплоты фазового перехода S_f—S_A для этого полимера с суммой теплот фазовых переходов S_f—S_c и S_c—S_A полимера П4М. Для полимера П4А положение малоуглового мак-

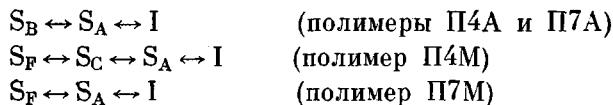
сумма лишь незначительно меняется в процессе фазового перехода, теплота которого также совпадает с теплотой фазового перехода $S_B - S_A$ полимера П7А, т. е. для всех полимеров наиболее вероятным будет отнесение высокотемпературной неупорядоченной мезофазы к смектическому типу А, в этом случае мезофаза S_3 полимера П4М должна быть отнесена к смектическому типу С.

Следует отметить, что в работе [13] описан полимер, отличающийся от П4М лишь направлением одной из сложноэфирных групп



который образует лишь ортогональную смектическую фазу А. Различие в полиморфизме этих полимеров можно объяснить в терминах теории Вулфа [14]: в полимере П4М в отличие от полимера из работы [13] дипольные моменты двух карбоксильных групп направлены в противоположные стороны, что и требуется, согласно Вулфу, для возникновения наклона мезогенных групп к плоскости смектического слоя.

Таким образом, осуществлен целенаправленный синтез гребнеобразных ЖК-полимеров, образующих наклонные смектические фазы С и F. Синтезированы новые полимеры акрилового и метакрилового рядов со сложноэфирными боковыми мезогенными группами. Показано, что более жесткая метакриловая основная цепь в большей степени способствует образованию наклонных смектических фаз. Предложены следующие типы смектического полиморфизма:



ЛИТЕРАТУРА

1. Gane P. A., Leadbetter A. J., Wrighton P. G. // Molec. Cryst. and Liquid Cryst. 1981. V. 66. № 1–4. P. 247.
2. Шибаев В. П., Платэ Н. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 2. С. 165.
3. Kostromin S. G., Sinitzyn V. V., Talrose R. V., Shibaev V. P., Platé N. A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 3. № 11. S. 809.
4. Hardy G., Cser F., Nyitrai K. // IV Conf. of Soc. Countries on Liquid Crystals. Tbilissi, 1981. P. 371.
5. Decobert G., Dubois J. C., Esselin S., Noël C. // Liquid Cryst. 1986. V. 1. № 4. P. 307.
6. Костромин С. Г., Синицын В. В., Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 335.
7. Fayolle B., Noël C., Billard J. // J. Phys. C. 1979. V. 40. № 3. P. 485.
8. Фрейдзон Я. С., Бойко Н. И., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Докл. АН ССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 934.
9. Demus D., Demus H., Zaschke H. Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig, 1974. 356 S.
10. Козловский М. В., Шибаев В. П. // Тез. докл. I Всесоюз. симп. «Жидкокристаллические полимеры». Черноголовка, 1982. С. 47.
11. William W., Lawrence J. F. // Tetrahedron Letters. 1971. № 37. P. 3453.
12. Mousa A. M., Freidzon Ya. S., Shibaev V. P., Platé N. A. // Polymer Bull. 1982. V. 6. № 8/9. P. 485.
13. Цукрук В. В., Шилов В. В., Липатов Ю. С., Гребнева В. С., Константинов И. К., Америк Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 679.
14. Wulf A. // Phys. Rev. A. 1975. V. 11. № 2. P. 365.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11.XII.1985

COMB-LIKE LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS HAVING MESOGENIC GROUPS SIMULATING LOW-MOLECULAR «C» SMECTICS

Shibaev V. P., Kozlovskii M. V., Platé N. A.

Summary

The synthesis of comb-like polyacrylates and polymethacrylates having phenylbenzoate mesogenic groups is described. Their liquid crystalline phases, temperatures and heats of phase transitions have been studied. The factors promoting the formation of inclined smectic mesophases in such systems are discussed.