

УДК 541.64:539.2

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИ- α -ОКСИРАНЫ С БОКОВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ¹

© 1994 г. С. Г. Костромин, Фам Ань Тuan, В. П. Шибаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 07.02.94 г.

Осуществлен синтез новых ЖК-мономеров – α -оксиранов, содержащих *p*-метоксифенилбензоатные и 4-цианбифенильные мезогенные группы, присоединенные к α -оксирановому циклу с помощью алифатических развязок разной длины ($n = 1 - 4, 9$). Методами ионной полимеризации (катализаторы $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и $Al(C_2H_5)_3/H_2O/AcAc$) получены олигомеры и полимеры указанных соединений, значительно отличающиеся степенью полимеризации. Изучено влияние степени полимеризации, длины развязки и типа мезогенной группы на фазовые переходы и структуру полученных олиго- и поли- α -оксиранов. Показано, что все олигомеры, начиная с длины развязки, равной двум метиленовым группам, образуют ЖК-фазы, степень упорядоченности которых возрастает при переходе к высшим гомологам. Полимеры тех же соединений в большинстве своем образуют кристаллическую фазу. Показано, что сополимеризация мономеров с различной длиной развязки приводит к снижению температуры плавления кристаллической фазы, что дает возможность реализации в сополимерах термодинамически стабильных ЖК-фаз. Детально анализируется влияние химической структуры основной цепи гребнеобразных ЖК-полимеров на термические свойства и структуру образуемых фаз.

ВВЕДЕНИЕ

ЖК-полимеры с боковыми мезогенными группами выдвинулись в последние годы в ряд перспективных материалов, интересных не только с научной точки зрения [1, 2], но и с точки зрения их практического использования в таких областях, как оптика, электроника, информационная техника, голограмма [3, 4].

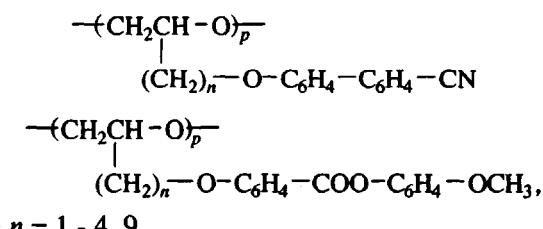
Использование полимеров гребнеобразного строения в качестве матриц для их синтеза, впервые предложенное в работах Н.А. Платэ и В.П. Шибаева с сотр. [5, 6], послужило основой для создания нового научного направления в области физикохимии полимеров, связанного с синтезом и изучением термотропных ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы в составе основных цепей макромолекул ("main-chain LC polymers") или в виде их боковых ответвлений (гребнеобразные полимеры, "side-chain..." или "comb-shaped LC polymers").

Одним из основных вопросов, возникающих при изучении гребнеобразных ЖК-полимеров, представляется вопрос о полимерной специфике таких веществ, об особенностях, связанных с цепным строением мезогенных макромолекул, отличающихся их от обычных ("мономерных") жидкокристаллов. Подходы к этому требуют присталь-

ного внимания к оценке роли основной полимерной цепи гребнеобразных макромолекул, ее химическому строению, средней длине и распределению по длинам. Исследования, проведенные в этом направлении, позволяют заключить, что химическое строение основной цепи, ММ и ММР жидкокристаллического полимера могут решающим образом повлиять на термодинамические параметры и структуру мезофаз, образуемых боковыми мезогенными группами [7 - 12].

Большинство исследований в этой области до сих пор были выполнены на гребнеобразных ЖК-полимерах, полученных методом радикальной полимеризации непредельных мономеров (в основном акрилатов), и лишь в очень небольшой степени для получения подобных систем были использованы методы ионной полимеризации [13].

Необходимость получения новых полимеров, которые невозможно синтезировать радикальной полимеризацией, привела к мысли использовать полимеризацию с раскрытием цикла и получить путем полимеризации простейших мономеров этого типа (α -окисей) полимеры следующей структурной формулы:



где $n = 1 - 4, 9$.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы "Университеты России" (грант 1993 г.) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09604).

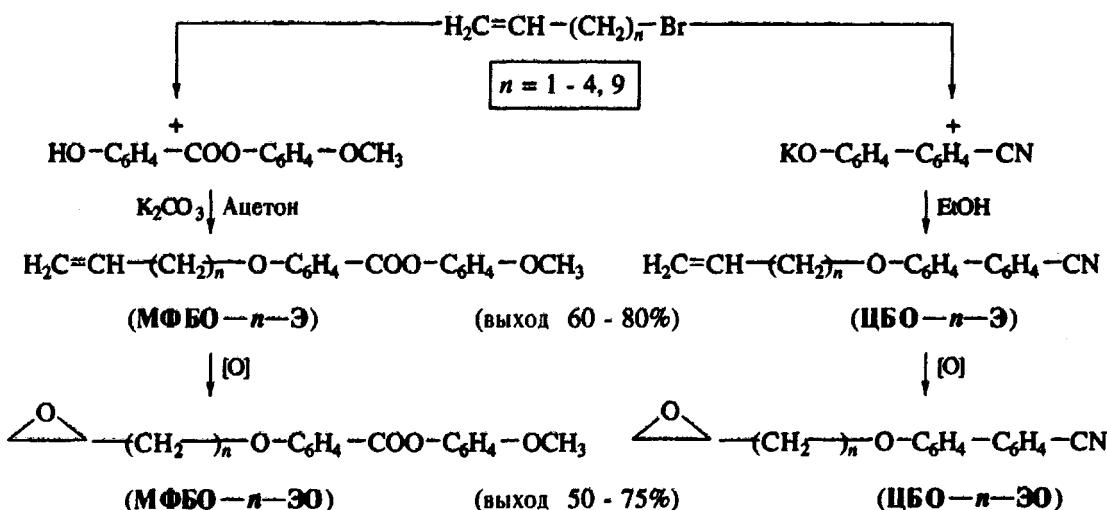
Синтез ЖК-полимеров с такими основными цепями имел смысл при выполнении двух условий. Во-первых, строение этих основных цепей должно было бы существенно отличаться от строения ранее синтезированных макромолекул. Во-вторых, должна была существовать возможность варьирования средней молекулярной массы полимера в достаточно широких пределах – от очень коротких олигомеров до полимеров с высокой ММ.

Поли- α -оксираны удовлетворяют этим требованиям. Основная цепь данных полимеров отличается большой гибкостью, ее мономерное звено включает три атома, а не два, как у известных ранее полимеров; это создает мезогенным групп-

пам дополнительные возможности для их упаковки. В то же время методы полимеризации простейших α -оксиранов достаточно хорошо разработаны, существуют катализаторы, позволяющие получать как олигомеры, так и высокомолекулярные образцы полимеров [14 - 17], т.е. таким образом открывается возможность для изучения влияния молекулярно-массовых характеристик этих полимеров при их широком варьировании на свойства образованных ими мезофаз.

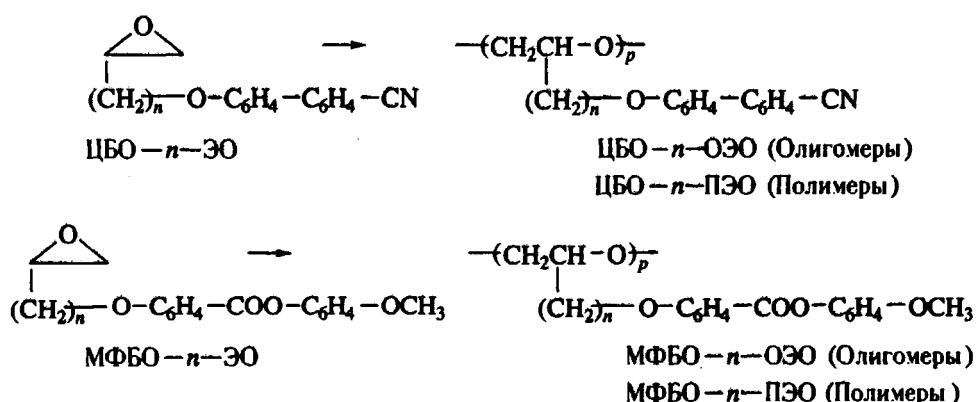
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жидкокристаллические α -оксираны синтезированы в соответствии со схемой, представленной ниже.



Полимеры получали ионной полимеризацией соответствующих α -оксиранов, содержащих метоксифенилбензоатные (МФБО) и цианбифенильные (ЦБО) группы, при комнатной температуре в дихлорэтане. Для гомо- и сополимериза-

ции использовали катализаторы $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (7.5 мол. %) и $\text{Et}_2\text{Al}-\text{H}_2\text{O}-\text{AcAc}$ (5 мол. % Al относительно мономеров). Подробное описание методик получения мономеров и проведения полимеризации дано нами ранее [18].



$n = 1 - 4, 9$.

Мономеры и полимеры идентифицировали по ИК-, ЯМР-спектрам и данным элементного микронализа [18]. Оптические исследования текстур и определение температур фазовых переходо-

дов мономеров и полимеров проводили с помощью поляризационного микроскопа "POLAM Р-221", снабженного нагревательным столиком "METTLER FP-82". Термоплоту фазовых переходов определяли, используя дифференциальный сканирующий калориметр "METTLER FP-800 Ther-

"mosystem". Фракционирование полимеров проводили методом дробного осаждения метанолом из растворов в хлороформе. Вискозиметрические измерения проводили с помощью вискозиметра Уббелоде. Значения средних молекулярных масс определяли методом ГПХ на хроматографе GPC-2 "Waters".

Ориентацию образцов ЖК-полимеров в магнитном поле проводили с использованием ЯМР-спектрометра "Bruker MSL-90". Рентгенографические исследования проводили на приборе УРС-55 с использованием CuK_α -излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и свойстваmono-, олиго- и поли- α -оксиранов

Все синтезированные α -оксираны являются жидкими кристаллами (табл. 1). Кроме МФБО-9-ЭО и ЦБО-9-ЭО, которые образуют энантио-

тропную нематическую мезофазу, остальные α -оксираны (МФБО- n -ЭО, ЦБО- n -ЭО; $n = 1 - 4$) характеризуются монотропной нематической фазой.

При сравнении ЖК-свойств синтезированных нами α -оксиранов (табл. 1) со свойствами классических ЖК-соединений ряда алcoxсициандифенила и ряда метоксифенилалкоксибензоата [19 - 21] можно заключить, что введение эпоксидного кольца в алифатический заместитель заметно уменьшает температурную область существования ЖК-состояния. При этом сужение интервала мезофазы и переход к монотропному мезоморфизму происходят не столько за счет ухудшения ЖК-упорядочения (температура просветления мезофаз T_{pr} снижается незначительно), сколько за счет существенного увеличения температуры плавления кристаллической фазы.

Катионная полимеризация полученных α -оксиранов под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ приводила

Таблица 1. Температуры и теплоты фазовых переходов полученных α -оксиранов

Мономер	Фазовые переходы, °C			$\Delta H (K \rightarrow I, K \rightarrow N)$, Дж/г	$\Delta H (N \rightarrow I)$, Дж/г
МФБО-1-ЭО	K 92.2	(N 91.8)	I	93.9	1.5
МФБО-2-ЭО	K 102.2	(N 65.8)	I	107.6	1.6
МФБО-3-ЭО	K 95.5	(N 72.4)	I	97.9	1.8
МФБО-4-ЭО	K 78.6	(N 70.5)	I	92.5	1.4
МФБО-9-ЭО	K 72.6	N 74.1	I	86.1	1.7
ЦБО-1-ЭО	K 113.5	(N 82.3)	I	111.0	1.9
ЦБО-2-ЭО	K 67.2	(N 66.2)	I	78.9	1.2
ЦБО-3-ЭО	K 85.4	(N 71.7)	I	93.0	1.5
ЦБО-4-ЭО	K 70.3	(N 70.1)	I	87.5	1.8
ЦБО-9-ЭО	K 67.3	N 70.3	I	96.0	2.8

Примечание. В скобках указана монотропная ЖК-фаза.

Таблица 2. Характеристики олигомеров с метоксифенилбензоатными мезогенными группами МФБО- n -ОЭО ($n = 1 - 4, 9$)

МФБО- n -ОЭО	\bar{P}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	T_c , °C	Фазовые переходы, °C	ΔH , Дж/г
МФБО-1-ОЭО		Аморфный олигомер		Нет мезофаз	-
МФБО-2-ОЭО	15.4	1.27	16	N 101 I	1.66**
МФБО-3-ОЭО	6.3	1.22	-	N 122 I	2.52**
МФБО-4-ОЭО	-	-	-	N 109 I	-
МФБО-4.1-ОЭО*	15.0	1.15	32	S_c 105 N 127 I	2.87**
МФБО-4.2-ОЭО*	13.5	1.13	27	S_c 96 N 118 I	2.52**
МФБО-4.3-ОЭО*	11.8	1.11	21	S_c 50 N 115 I	2.09**
МФБО-4.4-ОЭО*	10.1	1.10	14	S_c - N 97 I	2.00**
МФБО-9-ОЭО	-	-	-	K - S_A 111 N 116 I	-
МФБО-9.1-ОЭО*	14.6	1.14	-	K (S_B) 67 S_A 116 N 123 I	11.10***
МФБО-9.2-ОЭО*	12.4	1.13	-	K (S_B) 52 S_A 108 N 116 I	8.25****; 4.46**
МФБО-9.3-ОЭО*	9.4	1.13	-	K (S_B) 20 S_A 89 N 98 I	5.70****; 3.20**

* Фракция олигомера МФБО-4-ОЭО и МФБО-9-ОЭО соответственно.

** $N \rightarrow I$.

*** $S_A \rightarrow N$ и $N \rightarrow I$.

**** $S_A \rightarrow N$.

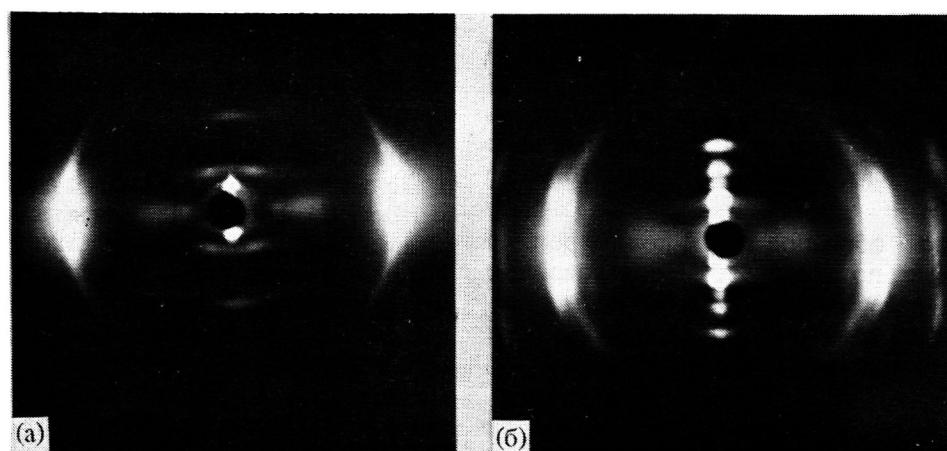


Рис. 1. Текстуррентгенограммы фракции олигомера МФБО-9.1-ОЭО: а – неотожженный образец (S_B -фаза), б – отожженный при 50°C образец (кристаллическая фаза). Рентгенограммы получены при комнатной температуре.

к олигомерным продуктам, свойства которых представлены в табл. 2 и 3. Олигомеры с $n = 1$ являются аморфными, а олигомеры с $n = 2 - 3$ образуют только нематическую фазу N . Для всех фракций олигомера МФБО-4-ОЭО характерно образование смектической S_C и нематической фаз. В то же время в олигомерах МФБО-9-ОЭО наряду с нематической фазой реализуется и смектическая фаза S_A типа. Однако при охлаждении образцов данных олигомеров из S_A -фазы образуется монотропная упорядоченная смектическая S_B -фаза, при отжиге переходящая в кристаллическую фазу (рис. 1). Фракции олигомера ЦБО-4-ОЭО обладают кристаллической и нематической фазами, в то время как для фракций олиго-

мера ЦБО-9-ОЭО характерны кристаллическая и S_A -фазы.

При использовании хелатного катализатора $\text{Et}_3\text{Al}/\text{H}_2\text{O}/\text{AcAc}$, работающего по координационно-ионному механизму, были получены полимеры, свойства которых представлены в табл. 4 и 5. Как свидетельствуют эти данные, у поли- α -оксиранов тенденция к образованию кристаллической фазы проявляется в большей степени, чем у соответствующих олигомеров. Все синтезированные полимеры, за исключением МФБО-1-ПЭО, являются кристаллическими, причем их температура плавления настолько высока (МФБО-3-ПЭО, ЦБО-{1, 3}-ПЭО), что исключает возможность проявления мезоморфизма.

Таблица 3. Характеристики олигомеров с циандифенильными мезогенными группами ЦБО- n -ОЭО ($n = 1 - 4, 9$)

ЦБО- n -ОЭО	\bar{P}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$T_c, ^\circ\text{C}$	Фазовые переходы, $^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
ЦБО-1-ОЭО		Аморфный олигомер		Нет мезофаз	–
ЦБО-2-ОЭО	4	1.26	54	N 133 I	4.3***
ЦБО-3-ОЭО	12	1.21	33	N 123 I	2.6***
ЦБО-4-ОЭО	–	–	–	N 157 I	–
ЦБО-4.1-ОЭО*	38	1.23	–	K 126 N 171 I	4.2***
ЦБО-4.2-ОЭО*	23	1.23	43	K 100 N 158 I	3.8***
ЦБО-4.3-ОЭО*	13	1.25	28	K ** – N 143 I	3.2***
ЦБО-9-ОЭО	–	–	–	K – S_A 122 I	–
ЦБО-9.1-ОЭО*	30	1.50	26	K (S_c 32) S_A 124 I	5.6****
ЦБО-9.2-ОЭО*	17	1.14	–	K 96 S_A 118 I	7.1****
ЦБО-9.3-ОЭО*	14	1.15	–	K 70 S_A 114 I	7.6****

* Фракция олигомера ЦБО-4-ОЭО и ЦБО-9-ОЭО соответственно.

** Кристаллизуется при растяжении.

*** $N \rightarrow I$.

**** $S_A \rightarrow I$.

Лишь для полимеров МФБО-2-ПЭО, ЦБО-2-ПЭО и МФБО-4-ПЭО характерны стабильные ЖК-фазы.

В ряде случаев кристаллизацию удавалось наблюдать лишь при длительном отжиге полимера при подходящей температуре. На рис. 2а, 2б представлены кривые ДСК полимера МФБО-4-ПЭО с различной предысторией. При быстром охлаждении до комнатной температуры в образце сохраняется смектическая С-фаза (рис. 2а, 2в). Лишь после отжига при 100°C можно калориметрически (рис. 2б) и рентгенографически (рис. 2г) наблюдать образование кристаллической фазы.

Кристалличность этих полимеров явилась, по-видимому, основной причиной того, что для большинства из них не удалось найти растворителя, растворяющего их при комнатной температуре. Это не позволило использовать метод ГПХ для определения молекулярной массы этих полимеров, и о ее высоких значениях пришлось судить по достаточно большим для гребнеобразных систем величинам характеристической вязкости.

Структура смектических мезофаз олиго- и поли- α -оксиранов характеризуется однослойной упаковкой мезогенных групп в слоях, при которой толщина смектического слоя близка к длине боковых групп полимера $L(S_{A_1})$. Такой же характер упорядочения сохраняется и в пределах слоевых образований ("субтактических групп"), существующих в нематической фазе. Соотношения между периодом идентичности d_i , соответствующим толщине слоевых образований ЖК-фазы, и числом n групп $-\text{CH}_2-$ развязки выражаются следующими уравнениями:

$$d_1 = 1.65n + 12.67; \quad r = 0.996 \text{ (для МФБО-} n\text{-ПЭО),}$$

$$d_1 = 1.48n + 12.84; \quad r = 0.995 \text{ (для ЦБО-} n\text{-ПЭО)}$$

(r – коэффициент корреляции).

Подобный однослойной характер упаковки отличает эти полимеры от соответствующих полиметакрилатов, полиакрилатов и полисилоксанов с *p*-метоксифенилбензоатными и 4-циандинфенильными мезогенными группами, для которых характерны двухслойная S_{A_2} -упаковка ($d = 2L$) [11] или "промежуточная" S_{A_d} -упаковка ($L < d < 2L$) [22, 23]. Это отличие определяется, по-видимому, особенностью химического строения полиоксиранов (три атома в мономерном звене) и связанной с этим возможностью размещения мезогенных групп по одну или по обе стороны относительно основной цепи (рис. 3). Разница в величине периода повторяемости (6.5 - 7.2 Å) вдоль цепи в моделях (в) и (г) связана с разными конформациями основной цепи при двустороннем и одностороннем расположении боковых фрагментов.

Соолиго- и сополи- α -оксираны

С целью изучения взаимодействия и взаимного влияния различных мезогенных групп в пределах одной макромолекулы методом катионной полимеризации (15 мол. % $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$) из мономеров МФБО-4-ПЭО и ЦБО-4-ПЭО были получены соолигомеры различного состава, имеющие узкое ММР (1.17 - 1.29) и близкие средние значения степени полимеризации \bar{P}_w , лежащие в интервале от 10.8 до 13.8.

Рентгенографический анализ показал, что при варьировании состава соолигомеров однослойный характер упаковки боковых групп в слоевых образованиях мезофаз практически не меняется.

Таблица 4. Характеристики гомополимеров типа МФБО- n -ПЭО ($n = 1 - 4, 9$)

Полимер	$[\eta]$ (N-метил-пирролидон, 60°C), дл/г	Фазовые переходы, °C	ΔH , Дж/г
МФБО-1-ПЭО	–	Аморфный полимер	–
МФБО-2-ПЭО	0.62	T_c 52 $K - N$ 158 I	2.5***
МФБО-3-ПЭО	0.68	K 192 I	14.5
МФБО-4-ПЭО*	0.47**	K 115 S_c 133 N 148 I	****
МФБО-9-ПЭО	0.57	K 159 I	–

* $\bar{P}_w = 620$; $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2.86$.

** $T = 30^\circ\text{C}$; растворитель – дихлорэтан.

*** $N \rightarrow I$.

**** $\Delta H(K \rightarrow S_c) = 10.2 \text{ Дж/г}, \Delta H(S_c \rightarrow N) = 3.0 \text{ Дж/г}, \Delta H(N \rightarrow I) = 0.65 \text{ Дж/г},$

Таблица 5. Характеристики гомополимеров типа ЦБО- n -ПЭО ($n = 1 - 4, 9$)

Полимер	$[\eta]$ (N-метил-пирролидон, 60°C), дл/г	T_c , °C	Фазовые переходы, °C	ΔH , Дж/г
ЦБО-1-ПЭО	0.11	–	K 205 I	–
ЦБО-2-ПЭО	0.48	–	$K^* - N^{**}$ 158 I	1.2***
ЦБО-3-ПЭО	0.29	65	K 235 I	16.4
ЦБО-4-ПЭО	0.51	56	K 168 I	9.9
ЦБО-9-ПЭО	0.36	–	K 170 I	–

* При длительном отжиге (150°C), скорость охлаждения после отжига 1 град/мин.

** При быстром охлаждении из изотропного расплава.

*** $N \rightarrow I$.

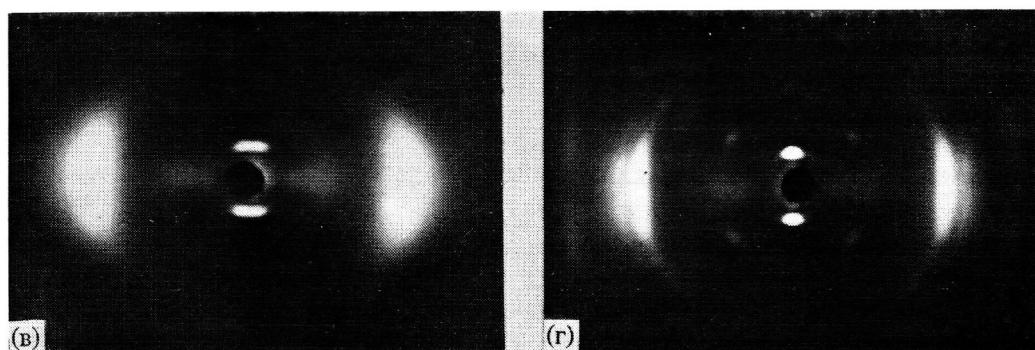
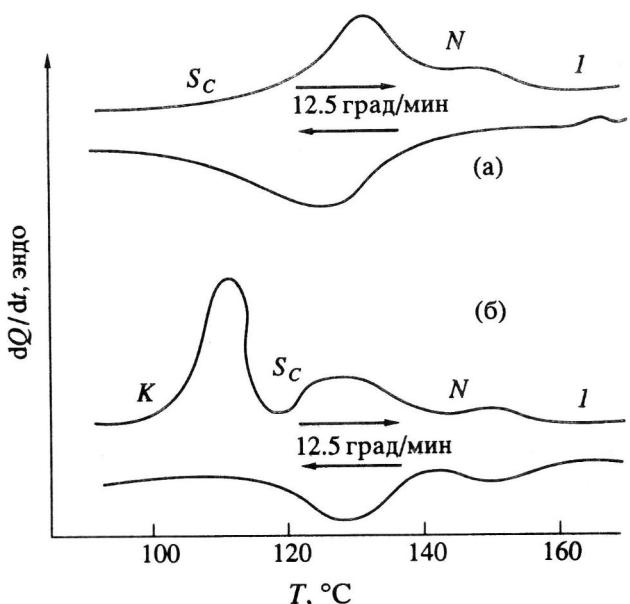


Рис. 2. Кривые ДСК (а, б) и текстуррентгенограммы (в, г) полимера МФБО-4-ПЭО: а – неотожженный образец; б – образец, отожженный при 100°C; в – ориентированный образец, охлажденный в магнитном поле от 120°C до комнатной температуры со скоростью 10 град/мин (S_C -фаза); г – ориентированный образец, отожженный при 100°C в магнитном поле и охлажденный до комнатной температуры (кристаллическая фаза).

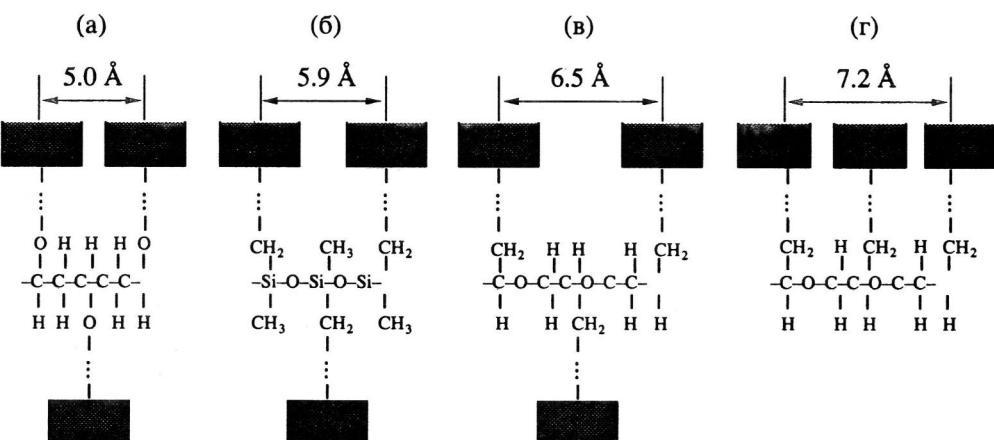


Рис. 3. Модели участка основной цепи некоторых ЖК-полимеров с боковыми мезогенными группами (фрагменты мезогенных групп заштрихованы): а – поливиниловый эфир, б – полисилоксан, в, г – поли- α -оксиран.

Однако существенные изменения претерпевают характер самих слоевых образований. Как показывает рис. 4, наличие в одной макромолекуле различных по полярности мезогенных групп, способных к донорно-акцепторному взаимодействию, стимулирует образование S_A -фазы, не характерной для соответствующих индивидуальных олигомеров МФБО-4-ОЭО и ЦБО-4-ОЭО. Таким образом, комбинируя определенным образом состав боковых мезогенных групп полимера, можно существенным образом влиять на характер проявляемого ими полиморфизма.

В случае высокомолекулярных образцов метод сополимеризации позволил решить иную проблему. Как свидетельствуют данные табл. 4 и 5, синтезированные в работе поли- α -оксираны не имеют стабильных ЖК-фаз, а в основном являются кристаллическими полимерами с высокими температурами плавления. С целью снижения температуры плавления полиоксирановых систем была предпринята сополимеризация трех пар различных мономеров, содержащих одинаковые мезогенные группы, но отличающихся длиной спейсера:



(молярное соотношение мономеров 1 : 1). Свойства полученных сополимеров представлены в табл. 6.

При сополимеризации двух мономеров, не сильно отличающихся друг от друга длиной спейсера (МФБО-3-ЭО и МФБО-4-ЭО), не удалось добиться значительного понижения температуры плавления кристаллической фазы. Другая ситуация наблюдается в случае сополимеризации мономеров, имеющих большую разницу в длинах спейсеров. В этом случае температура плавления сополимеров при молярном соотношении мономеров 1 : 1 оказалась заметно ниже температур плавления соответствующих гомополимеров, благодаря чему у сополимеров появилась ЖК-фаза (неупорядоченная смектическая фаза). Таким образом, путем введения в макромолекулу поли- α -оксиранов спейсеров различной длины оказалось возможным снизить температуру плавления кристаллической фазы и дать возможность сополимерам реализовать ЖК-свойства.

Влияние молекулярной массы на свойства ЖК-фаз

В настоящей работе удалось путем варьирования типа каталитических систем в сочетании с методом фракционирования получить образцы олиго- и поли- α -оксиранов с широким спектром ММ, что дало возможность установить определенные закономерности между молекулярной массой по-

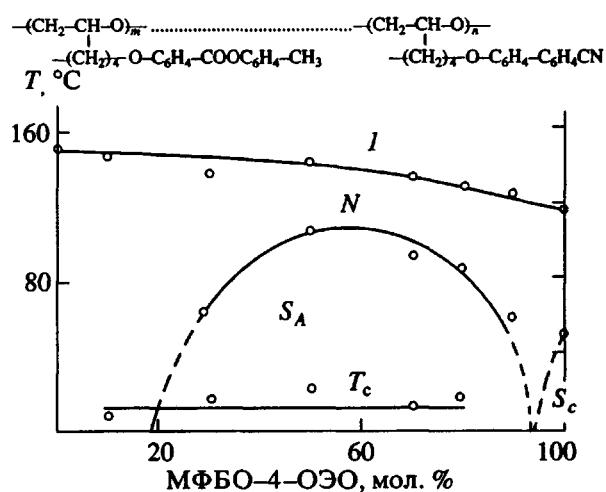


Рис. 4. Фазовая диаграмма соолигомеров $-(\text{МФБО-4-ОЭО})_m \dots (\text{ЦБО-4-ОЭО})_n$.

лученных полимеров и свойствами образуемых мезофаз. На рис. 5 приведены фазовые диаграммы четырех исследованных полимеров.

Для всех поли- α -оксиранов, как и для ранее изученных систем [8, 10, 11, 24, 25], независимо ни от длины спейсера, ни от типа мезогенных групп, проявляется общая тенденция увеличения температур переходов с ростом молекулярной массы, вплоть до достижения некоторой критической длины основной цепи ($P = 100 - 200$), после которой температура прояснения меняется лишь незначительно.

Особенностью всех фазовых диаграмм является существование наряду с кристаллической фазой мономера также области кристаллической фазы олигомеров и полимеров, между которыми реализуются различные типы ЖК-фаз.

На основании обобщения результатов, представленных в работе, а также литературных данных [8, 10, 11, 24, 25], можно проследить следующие тенденции в изменении типов мезофаз с ростом ММ.

1. Быстрое разрушение кристаллической фазы мономера при сохранении (до степени полимеризации $P \approx 10$) нематической фазы, свойственной мономеру.

Таблица 6. Свойства сополимеров МЗМ4, МЗМ9 и ЦЗЦ9

Сополимер	$[\eta]$ (N-метил-пирролидон, 60°C), дл/г	Фазовые переходы, °C	ΔH , Дж/г
МЗМ4	0.60	K 148.8 I	7.98
МЗМ9	—	K 130 S* 149.5 I	6.94; 2.18
ЦЗЦ9	0.93	K 125 S* 168.2 I	4.40; 4.12

* Sc или SA.

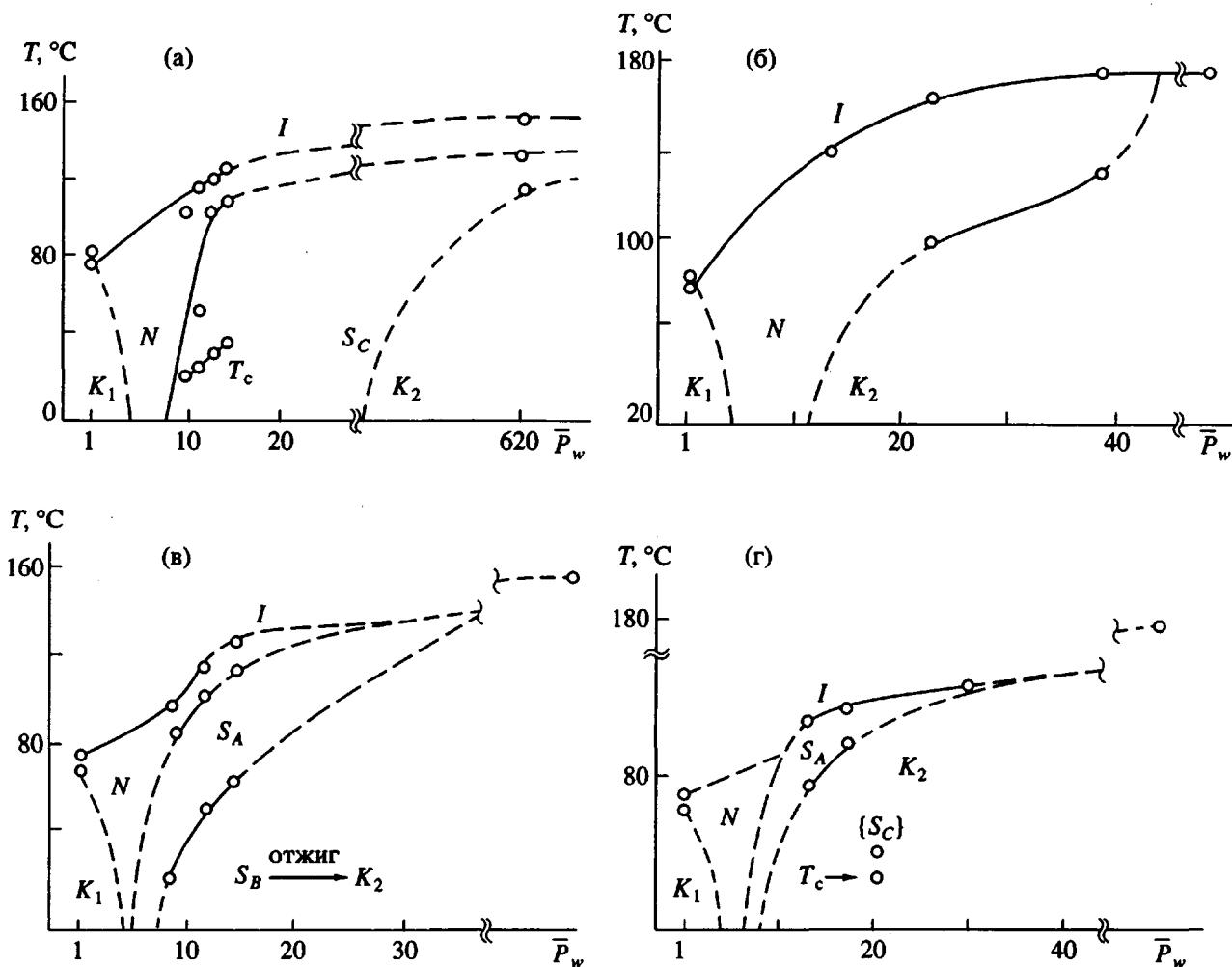


Рис. 5. Зависимость температур фазовых переходов от степени полимеризации в ряду мономер-олигомеры-полимер для систем МФБО-4-(ЭО, ОЭО, ПЭО) (а), ЦБО-4-(ЭО, ОЭО, ПЭО) (б), МФБО-9-(ЭО, ОЭО, ПЭО) (в) и ЦБО-9-(ЭО, ОЭО, ПЭО) (г).

2. При $P > 10$ могут возникать более упорядоченные S_A или S_C фазы. Это значение степени полимеризации можно рассматривать как границу, отделяющую область низкомолекулярных жидкокристаллов от области ЖК-олигомеров. В области олигомеров наряду с новой, нехарактерной для мономера мезофазой могут появиться и "зародыши" кристаллической полимерной фазы, температура плавления которой, как и температуры остальных фазовых переходов, возрастает в этой области с ростом степени полимеризации.

3. При степени полимеризации, превышающей 100 - 200 мономерных звеньев, температуры фазовых переходов и фазовый набор стабилизируются. В случае большинства поли- α -оксиранов формируется кристаллическая фаза с температурой плавления, превышающей температурную область существования мезофаз.

Таким образом, всю шкалу молекулярных масс можно условно разделить на три области:

мономерную (или область низкомолекулярных жидкокристаллов) область ЖК-олигомеров и область полимеров. При этом наиболее интересным представляется случай полимеров МФБО-9-ПЭО и ЦБО-9-ПЭО, для которых все три области характеризуются различными по структуре фазами.

Представленные данные позволили не только уточнить границы этих областей, но и показать, что между этими областями могут существовать не только количественные (температуры фазовых переходов), но и качественные различия (типы мезофаз).

Влияние химической структуры основной цепи гребнеобразных ЖК-полимеров на свойства образуемых фаз

В заключение сопоставим свойства поли- α -оксиранов и ранее исследованных ЖК-полимеров, имеющих иное химическое строение основной цепи. При этом важно подчеркнуть, что коррект-

ное сравнение свойств гребнеобразных ЖК-полимеров, различающихся природой основной цепи, возможно лишь в том случае, если эти полимеры имеют одинаковые мезогенные группы, длину связки и близкие значения степени полимеризации.

Исходя из этого мы попытались провести по-добрый анализ отдельно для "олигомерной" и "полимерной" области молекулярных масс гребнеобразных полимеров с циандифенильными [7, 10, 12, 22, 24 - 26] и метоксифенилбензоатными [8, 9, 11, 27 - 31] мезогенными группами, имеющими различные основные цепи: полиметакрилатную [7, 8, 11, 22, 27, 30], полиакрилатную [7, 8, 10, 11, 22, 24, 28, 30], полисилоксановую [8, 9, 12, 26, 29 - 31], а также простые поливиниловые эфиры [25] и поли- α -оксираны.

Сделать сопоставления в олигомерной области оказалось чрезвычайно трудно. Дело в том, что эта область характеризуется наиболее "крутоей" зависимостью температур фазовых переходов от молекулярной массы, а средние значения молекулярных масс и величины ММР, известные из литературы, как правило, различаются (если они вообще приводятся). Вместе с тем можно отметить, что независимо от природы основной цепи олигомеры с короткими спейсерами ($n = 1 - 3$) либо не образуют мезофазу, либо образуют наименее упорядоченную мезофазу нематического типа. С увеличением длины связки ($n = 4 - 11$) появляются более упорядоченные мезофазы смектического типа, а у олигомеров с гибкими основными цепями (полисилоксаны, поли- α -оксираны) появляются элементы кристаллической фазы, при этом температура плавления закономерно увеличивается с ростом ММ.

С большей надежностью можно проводить сопоставление в "полимерной" области, где температуры фазовых переходов слабо зависят от молекулярной массы.

Оказалось, что и у полимеров с метоксифенилбензоатными и у полимеров с циандифенильными мезогенными группами при переходе от полиметакрилатной к полиакрилатной и затем к полиэтиленоксидной основной цепи уменьшается температура стеклования и растет температура просветления. Если не принимать во внимание образование кристаллической фазы у поли- α -оксиранов, а рассматривать влияние основной цепи лишь на мезоморфное упорядочение, то можно заключить, что увеличение гибкости полимерной цепи приводит к росту термостабильности мезофазы (рис. 6). Однако тенденция к кристаллизации, появляющаяся уже для полисилоксанов, и в значительно большей степени реализующаяся для поли- α -оксиранов, сводит на нет преимущества, связанные с увеличением термостабильности мезофаз. Кристаллизация боковых групп гибкоцепных гребнеобразных полимеров существенно ограничивает температурный интервал

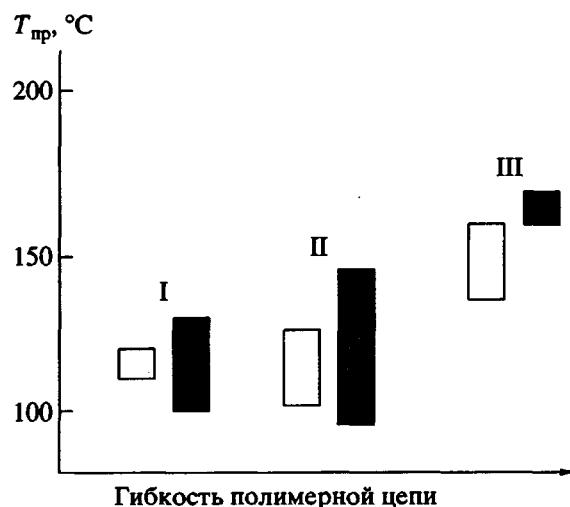


Рис. 6. Диаграмма, иллюстрирующая влияние гибкости основной цепи на температуры прояснения гребнеобразных полимеров с метоксифенилбензоатными (открытый контур) и циандифенильными (заштрихованный контур) мезогенными группами. Контуры охватывают температуры прояснения всех известных к настоящему времени ЖК-гомологов соответствующего ряда полиметакрилатов (I), полиакрилатов (II) и поли- α -оксиранов (III) с длинами спейсеров от 2 до 11 метиленовых звеньев.

мезофазы, а зачастую и вообще делает невозможным существование стабильных ЖК-фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
2. Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by Shibaev V.P., Lui Lam. New York: Springer Verlag, 1994. P. 320.
3. Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by McArdle C.B. Glasgow; London: Blackie, 1989. P. 448.
4. Шибаев В.П., Беляев С.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2384.
5. Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 923.
6. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
7. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Plate N.A. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. № 5. P. 651.
8. Finkelmann H. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 61/62. P. 99.
9. Krücke B., Schlossarek M., Zaschke H. // Acta Polym. 1988. B. 39 № 11. S. 607.
10. Kostromin S.G., Talroze R.V., Shibaev V.P., Plate N.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 11. P. 803.
11. Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 934.

12. Костромин С.Г., Иванова Н.С., Соболевский М.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1115.
13. Percec V., Tomazos D. // Polym. Bull. 1987. V. 18. P. 239.
14. Shin J.S., Brandt J.F., Zussman M.P., Tirrel D.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 10. P. 2839.
15. Kondo Takeshi, Saegusa Takeo, Vogl O. // Polym. Bull. 1982. V. 7. № 11/12. P. 513.
16. Vandenberg E.J. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. P. 525.
17. Inoue S. // Polym. Prepr. 1990. V. 31. № 1. P. 70.
18. Pham Anh Tuan, Kostromin S.G., Shibaev V.P. // Polym. Bull. 1992. V. 29. P. 49; 1993. V. 30. P. 249.
19. The Molecular Physics of Liquid Crystals / Ed. by Luckhurst G.R., Gray G.W. London: Acad. Press, 1979. P. 23.
20. Жидкие кристаллы / Под ред. Жданова С.И. М.: Химия, 1979. С. 317.
21. Demus D., Demus H., Zaschke H. Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974. S. 66.
22. Костромин С.Г., Синицын В.В., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 335.
23. Kostromin S.G., Shibaev V.P., Diele S. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 11. S. 2521.
24. Gubina T.I., Kiese S., Kostromin S.G., Talroze R.V., Shibaev V.P., Plate N.A. // Liquid Cryst. 1989. V. 4. № 2. P. 197.
25. Kostromin S.G., Ngo Duy Cuong, Garina E.S., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1990. V. 193. P. 177.
26. Gemmel P.A., Gray G.W., Lacey D. // Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 2. P. 253.
27. Finkelmann H., Ringsdorf H., Wendorff H.-J. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. № 1. S. 273.
28. Portugall M., Ringsdorf H., Zentel R. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 10. S. 2311.
29. Finkelmann H., Rehage G. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1980. V. 1. № 1. P. 31.
30. Ringsdorf H., Schneller A. // Brit. Polym. J. 1981. V. 13. № 2. P. 43.
31. Zugenmaier P., Mugge J. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1984. V. 5. № 1. P. 11.

Liquid Crystal Poly(α -oxiranes) with Mesogenic Side Groups

S. G. Kostromin, Pham Anh Tuan, and V. P. Shibaev

Moscow State University, Lenin Hills, Moscow, 119899 Russia

Abstract – The paper reports the synthesis of new LC monomers, namely, of α -oxiranes containing *p*-methoxyphenylbenzoate and 4-cyanobiphenyl mesogenic groups linked to α -oxirane ring via aliphatic spacers of different length ($n = 1 - 4, 9$). The corresponding oligomers and polymers with a widely varying degree of polymerization were synthesized by ionic polymerization [$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{H}_2\text{O}/\text{AcAc}$ were used as catalysts]. The effects of the degree of polymerization, spacer length, and the type of mesogenic group on the phase transitions and the structure of the synthesized oligo- and poly(α -oxiranes) were studied. All oligomers with the spacer not less than two-methylene-groups-long were found to form LC phases; for higher homologs, the degree of order in these phases was higher. Most of the corresponding polymers formed a crystalline phase. Copolymerization of the monomers with spacers of different length reduced the melting temperature of the crystalline phase, so that the resultant copolymers could form thermodynamically stable LC phases. The thermal properties and the structure of the formed phases as controlled by the chemical structure of the main chain in comb-shaped LC polymers were examined.