

УДК 541.64:539.2

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ОЛИГОАКРИЛАТЫ И ОЛИГОМЕТАКРИЛАТЫ С 4-ЦИАНАЗОБЕНЗОЛЬНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ<sup>1</sup>

© 1996 г. С. Г. Костромин, А. И. Стаханов, В. П. Шибаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 30.10.95 г.

Синтезированы два гомологических ряда акриловых и метакриловых мономеров с 4-цианазобензольными мезогенными группами и спейсер-фрагментами, содержащими от 2 до 11 углеродных атомов в алифатической цепочке. Из этих мономеров радикальной полимеризацией получены ЖК-олигомеры со степенью полимеризации от 10 до 100. Проведено исследование свойств ЖК-фаз олигомеров, изучены закономерности формирования мезофаз при изменении длины спейсера в зависимости от различной по химическому строению основной цепи. Предложена модель упаковки макромолекул акриловых и метакриловых олигомеров в ЖК-фазе.

### ВВЕДЕНИЕ

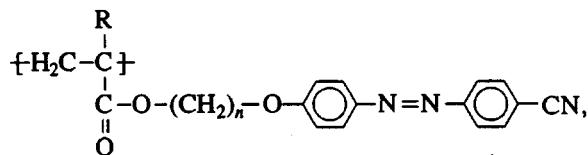
В последние годы значительный интерес проявляется к синтезу и исследованию полимеров, содержащих фрагменты азокрасителей как в основной полимерной цепи, так и в составе боковых ответвлений. В первых подобных работах использовали в основном азобензольные диокрические красители, которые вводили в состав макромолекул полимеров для создания на их основе пленочных фильтров и поляроидов [1, 2]. Новый импульс эти исследования получили после обнаружения того факта [3], что в азосодержащих гребнеобразных ЖК-полимерах проявляется явление фотоиндуцированного ДЛП, обусловленное *цик-транс*-изомеризацией азобензольных фрагментов с последующей структурной перестройкой полимерной матрицы.

В последовавшей за этим серии публикаций у нас в стране [4] и за рубежом [5–8] была убедительно показана пригодность таких полимеров для обратимой оптической записи информации высокой плотности, проведены углубленные исследования механизма указанного явления. Однако области потенциального практического применения полимеров с фрагментами азокрасителей не ограничились только этим. Сейчас успешно разрабатываются подходы к использованию гребнеобразных полимеров данной группы в качестве "командных" поверхностей, позволяющих с помощью света регулировать ориентацию низкомолекулярного жидкого кристалла в

электрооптической ячейке [9], а также в качестве нелинейных оптических сред [10].

Все это не могло не стимулировать работы по синтезу полимерных азосодержащих систем различной химической структуры, в которых был использован широкий круг методов, таких как поликонденсация, полимеризация, полимераналогичные реакции, применявшихся ранее для синтеза ЖК-полимеров. Значительно меньшее внимание уделялось исследованию особенностей фазового состояния и структурной организации таких полимеров, без знания которых невозможно дальнейшее продвижение в понимании происходящих в этих полимерах фотооптических превращений.

В настоящей работе нами была предпринята попытка синтеза и систематического изучения ЖК-фаз олигомеров двух гомологических рядов – акрилового (ОА) и метакрилового (ОМ), содержащих в составе макромолекул фрагменты азокрасителя и полярную цианазобензольную группу (ЦАБО) присоединенную к основной цепи с помощью алифатических "развязок" разной длины, общей формулы



где R = H (ЦАБО-*n*-ОА), n = 2–11; R = CH<sub>3</sub> (ЦАБО-*n*-ОМ).

Получение олигомеров привлекательно с двух точек зрения. С одной стороны, эти соединения, обладая достаточно низкой вязкостью, обычно характеризуются малыми временами отклика на

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33820), Программы "Университеты России" и научного соглашения с фирмой "Bayer" (Германия).

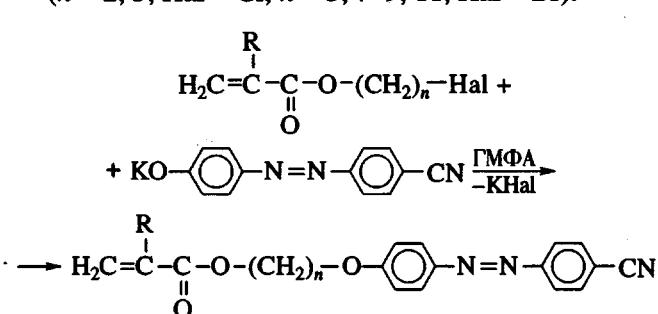
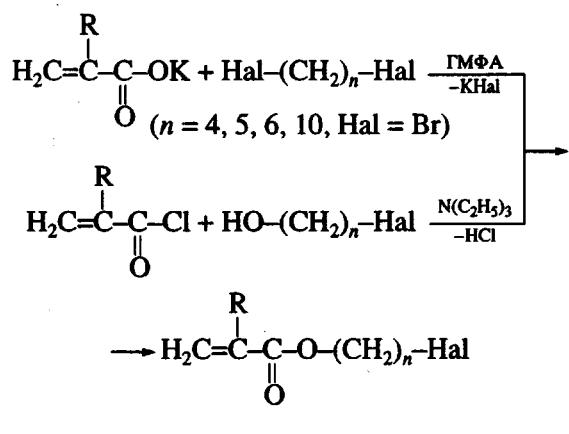
воздействие внешних полей. С другой стороны, олигомеры уже при малых степенях полимеризации как правило теряют способность кристаллизоваться и образуют ЖК-фазы, которые, легко ориентируясь под действием внешних полей, способны сохранять заданную полем структуру в стеклообразном состоянии.

Наличие в боковой цепи олигомеров фрагментов азокрасителя, способного к конфигурационным *транс*-*цик*-переходам, предполагает в дальнейшем изучение фотооптических и структурных превращений, происходящих в этих соединениях под действием света.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез мономеров

Акрилаты и метакрилаты с 4-цианазобензольными мезогенными группами синтезировали в соответствии со схемой



Синтез  $\omega$ -галогеналкилакрилатов и  $\omega$ -галогеналкилметакрилатов в зависимости от наличия исходных веществ проводили одним из двух способов.

В синтезе с участием дигалогенидов тщательно высушенные и свежеперегнанные исходные вещества (мольное соотношение 1 : 1) перемешивали в течение 1 суток при комнатной температуре в высушенному и свежеперегнанному гексаметаполе, взятом в количестве, равном сумме навесок участвующих в реакции веществ. После этого реакционную смесь переносили в делительную во-

ронку, добавляли пятикратные количества хлороформа и воды, встряхивали. Водный слой экстрагировали 2 раза небольшими порциями хлороформа. Объединенные органические вытяжки 3 раза промывали небольшими порциями воды, сушили  $\text{MgSO}_4$ . После удаления растворителя из полученной смеси, содержащей также непрореагировавший  $\alpha$ ,  $\omega$  — дигромид и  $\alpha$ ,  $\omega$  — дизифир, методом колоночной хроматографии (Silicagel 60 "Fluka", бензол) выделяли  $\omega$  — бромалкилакрилат или метакрилат. После удаления бензола хроматографически чистый продукт использовали для последующего синтеза. Выход 45% от теории.

В синтезе, осуществленном по второму способу, галогенспирт растворяли в абсолютном бензоле, добавляли к смеси безводный триэтиламин (50%-ный избыток) и при перемешивании по каплям добавляли к полученной смеси хлорангидрид акриловой или метакриловой кислоты (20%-ный избыток), растворенный предварительно в трехкратном количестве абсолютного бензола. После окончания прибавления перемешивали реакционную смесь 1 сутки при комнатной температуре. Выделение продукта проводили, как и в предыдущей методике. Исключением является лишь то, что в этом случае не образуются трудноотделимые побочные продукты; хроматографическая очистка от непрореагировавшего галогенспирта не представляла существенных трудностей. Выход 70% от теории.

Получение мономеров 4-[ $\omega$ -(метакриоил... и 4-[ $\omega$ (акриоилокси) алкилокси]-4'-цианазобензолов проводили следующим образом. Соответствующий  $\omega$ -галогеналкил акрилат (метакрилат) растворяли в пятикратном количестве высушенного  $\text{CaO}$  и свежеперегнанного гексаметапола. При перемешивании добавляли порциями эквимолярное количество тщательно высушенной и измельченной калиевой соли 4-гидрокси-4'-цианазобензола, полученной по методике, описанной ранее [2]. Перемешивали 1 сутки при комнатной температуре, после чего еще 2 ч при 70°C. Как правило реакция с участием хлоралкилэфиров требовала более длительного нагревания. Ход реакции контролировали методом ТСХ. После ее завершения реакционную смесь переносили в делительную воронку и обрабатывали так, как это было описано выше. Окончательную очистку мономеров от непрореагировавших исходных веществ проводили с использованием хроматографической колонки (Silicagel 60, "Fluka") в хлороформе с последующей перекристаллизацией из этанола. Полученные красно-оранжевые кристаллы сушили в вакууме.

Выход: 70–84% от теории. Температура фазовых переходов мономеров приведена в табл. 1.

**Таблица 1. Свойства мономеров:**  $H_2C=C-\overset{R}{C}(=O)-O-(CH_2)_n-O-\text{C}_6\text{H}_4-N=N-\text{C}_6\text{H}_4-CN$

n	Мономер	R	Фазы и фазовые переходы	$\Delta H_{K \rightarrow I}$ , Дж/г
2	ЦАБО-2-А	H	K 133.7 I	147.2
3	ЦАБО-3-А	H	K 116.8 (N 95.0) I	88.6
4	ЦАБО-4-А	H	K 97.6 (N 77.8) I	113.4
5	ЦАБО-5-А	H	K <sub>1</sub> 83.6 K <sub>2</sub> 95.9 (N 78.3) I	25.2; 56.4
6	ЦАБО-6-А	H	K 83.7 (N 71.8) I	89.8
7	ЦАБО-7-А	H	K 101.2 (N 89.3) I	107.9
8	ЦАБО-8-А	H	K 96.3 (N 74.0) I	128.6
9	ЦАБО-9-А	H	K 84.4 (N 81.0) I	129.9
10	ЦАБО-10-А	H	K 88.2 (N 78.4) I	126.8
11	ЦАБО-11-А	H	K 99.8 (N 82.0) I	148.0
2	ЦАБО-2-М	CH <sub>3</sub>	K 141.8 I	137.4
3	ЦАБО-3-М	CH <sub>3</sub>	K 113.6 (N 81.3) I	125.9
4	ЦАБО-4-М	CH <sub>3</sub>	K 103.7 (N 65.0) I	104.7
5	ЦАБО-5-М	CH <sub>3</sub>	K 87.4 (N 66.8) I	118.7
6	ЦАБО-6-М	CH <sub>3</sub>	K 93.3 (N 78.6) I	114.5
7	ЦАБО-7-М	CH <sub>3</sub>	K 93.3 (N 70.4) I	119.7
8	ЦАБО-8-М	CH <sub>3</sub>	K 99.0 (N 68.3) I	119.2
9	ЦАБО-9-М	CH <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> 80.9 K <sub>2</sub> 88.2 (N 72) I	30.0; 80.0
10	ЦАБО-10-М	CH <sub>3</sub>	K 92.0 (N 67.5) I	121.7
11	ЦАБО-11-М	CH <sub>3</sub>	K 89.5 (N 69.8) I	127.3

Примечание. Скобки соответствуют образованию монотропной нематической фазы.

### Получение полимеров

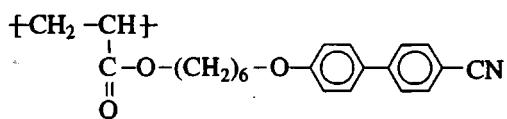
Полимеризацию соответствующих акриловых и метакриловых мономеров проводили в среде абсолютного бензола в атмосфере аргона при 60°C в течение 50 ч. В качестве инициатора использовали ДАК в концентрации 2. (метакрилаты) и 5 мас. % (акрилаты) относительно мономера<sup>2</sup>.

В случае полимеризации мономеров ЦАБО-6-М было проведено несколько опытов с различной концентрацией инициатора. После окончания полимеризации бензол удаляли на роторном испарителе, а оставшийся продукт с целью удаления непрореагировавшего мономера обрабатывали кипящим этанолом, после чего олигомер перекись из хлористого метилена в этанол и сушили в вакууме ( $10^{-2}$  мм рт. ст., 120°C) до постоянной массы.

<sup>2</sup> Концентрация инициатора была выбрана таким образом, чтобы обеспечить высокий выход продуктов полимеризации. Уменьшение концентрации инициатора приводит к заметному снижению выхода.

### Методы исследования

ММ и ММР полимерных продуктов определяли методом ГПХ в ТГФ (с использованием хроматографа "Waters", оснащенного системой из трех колонок ( $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  Å, Ultradex) и рефрактометрическим детектором. Калибровку осуществляли, как это уже было описано [11, 12], по четырем узким фракциям близкого по структуре полимера



охарактеризованным предварительно методом светорассеяния.<sup>3</sup>

Мономеры и полимерные продукты были охарактеризованы по ИК-спектрам (спектрометр UR-20), структура ряда мономеров была подтверждена данными элементного микроанализа.

<sup>3</sup> Использование ПС-стандартов приводит к существенно заниженным (в ~2 раза) значениям ММ изучаемых в работе полимеров.

Оптические наблюдения текстур и определения температур фазовых переходов мономеров и полимеров проводили с помощью поляризационного микроскопа "Polam P-221", снабженного термосистемой "Mettler FP-800".

Температуру стеклования полимеров, теплоту фазовых переходов мономеров и полимеров определяли с помощью калориметра "Mettler TA-3000". Рентгенографические исследования проводили на приборе УРС-55 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Ориентацию полимеров для рентгенографических исследований проводили медленным (1 град/мин) охлаждением образцов из изотропного расплава до комнатной температуры в магнитном поле ЯМР-спектрометра (2.5 Тл).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем рассматривать свойства полимерных продуктов, обратимся к свойствам мономеров (табл. 1, рис. 1). Все соединения являются кристаллическими веществами с температурами плавления в интервале 80–140°C. Для мономеров с  $n \geq 3$  в области переохлажденного расплава удалось наблюдать обратимые переходы нематик–изотропная жидкость. Температуры плавления монотропной нематической фазы показывают четкую тенденцию чет–нечетного альтернирования в пределах гомологического ряда. Важным для дальнейшего сопоставления со свойствами олигомеров является тот факт, что температуры плавления монотропной нематической фазы для нечетных гомологов обоих гомологических рядов лежат выше, чем для четных<sup>4</sup>. При этом акрилаты имеют более высокие температуры этого перехода, чем метакрилаты. Подобный эффект может быть объяснен стерическим влиянием метильного заместителя метакрилатной группы, ухудшающим упаковку мезогенных молекул в нематической мезофазе.

Радикальная полимеризация полученных мономеров приводила лишь к олигомерным продуктам со степенью полимеризации, редко превышающей 40–50 мономерных звеньев. При этом, чтобы получить хороший выход продуктов полимеризации, приходилось увеличивать концентрацию инициатора, что также сказывалось на средней ММ (табл. 2, 3). Относительно природы ингибирующего действия ароматических азо-соединений в литературе нет единой точки зрения [13], однако многочисленные неудачные попытки получения из азосодержащих мономеров высокомолекулярных продуктов не оставляют сомнений в ингибирующей способности этих соединений. В большей степени ингибирующее действие проявляется при полимеризации акрило-

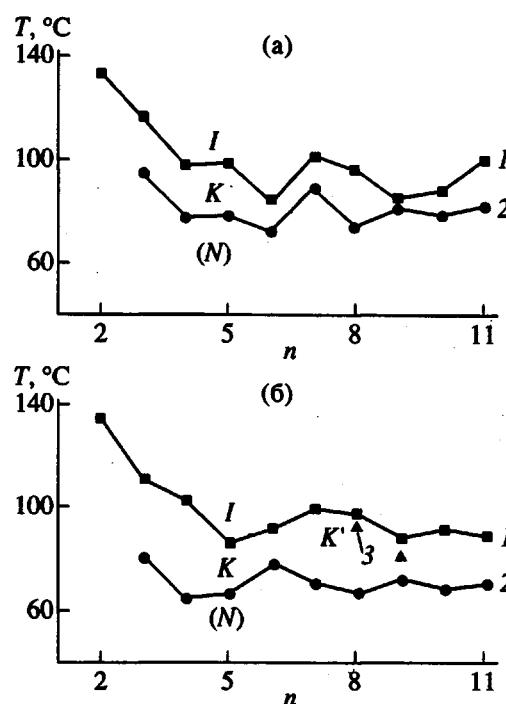


Рис. 1. Температуры плавления кристаллической фазы  $K$  в изотропный расплав (1), а также температуры перехода монотропной нематической фазы  $N$  в изотропный расплав (2) синтезированных в работе акриловых (а) и метакриловых (б) мономеров; 3 – соответствует переходу кристалл–кристалл ( $K \rightarrow K'$ ).

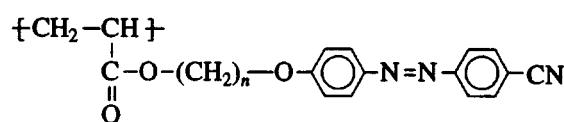
вых мономеров: степень полимеризации, а также выход олигометакрилатов заметно ниже, чем у метакриловых производных. Подобное различие позволяет предположить, что в основе процесса ингибирования лежит взаимодействие азогруппы с растущим радикалом, активность которого (более высокая у акрилатов) и определяет эффективность этого взаимодействия.

Комплексное исследование полученных олигомеров методами оптической поляризационной микроскопии, ДСК и рентгенографии показало, что все они обладают ЖК-фазами, структура и температурные границы существования которых зависят как от длины спейсер-группы, так и от природы основной цепи олигомера (табл. 2 и 3).

Олигоакрилат и олигометакрилат со спейсером  $n = 2$ , а также олигоакрилаты со спейсер-группами  $n = 4$  и 6 образуют нематическую мезофазу. Для нее характерна мраморная оптическая текстура. Плавление этой мезофазы проявляется на кривых ДСК (рис. 2) в виде очень небольших эндотермических пиков, которым соответствуют скрытые теплоты 0.9–1.7 Дж/г (олигоакрилаты, табл. 2) и 2.8 Дж/г (олигометакрилат, табл. 3). Текстуррентгенограмма этой фазы представлена на рис. 3а. Отсутствие четких слоевых рефлексов

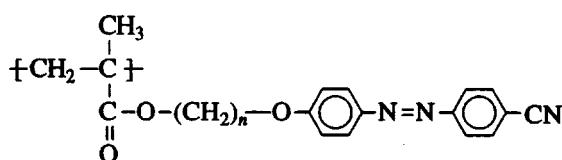
<sup>4</sup> Исключением является лишь температура плавления ( $N$ ) фазы для мономера ЦАБО-6-М.

Таблица 2. Свойства олигоакрилатов



<i>n</i>	Олигомер	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	$P_w$	$M_w/M_n$	$T_c, ^\circ\text{C}$	Фазы и фазовые переходы	$\Delta H_{\text{пр}}, \text{Дж/г}$
2	ЦАБО-2-ОА	45.5	4.1	12.6	1.7	85	<i>N</i> 115 <i>I</i>	0.9
3	ЦАБО-3-ОА	55.7	3.5	10.5	1.9	62	<i>S<sub>A</sub></i> 106 <i>I</i>	1.4
4	ЦАБО-4-ОА	52.1	4.4	12.6	2.1	53	<i>S<sub>A</sub></i> 91 <i>N</i> 129 <i>I</i>	1.0
5	ЦАБО-5-ОА	54.2	9.4	26.0	1.8	39	<i>S<sub>A</sub></i> 102 <i>I</i>	2.3
6	ЦАБО-6-ОА	44.8	2.5	6.6	1.6	33	<i>S<sub>A</sub></i> 99 <i>N</i> 110 <i>I</i>	1.7
7	ЦАБО-7-ОА	57.5	2.6	6.6	1.5	31	<i>S<sub>A</sub></i> 111 <i>I</i>	4.1
8	ЦАБО-8-ОА	65.5	5.9	14.6	1.9	25	<i>S<sub>A</sub></i> 121 <i>I</i>	3.6
9	ЦАБО-9-ОА	65.2	3.4	8.2	1.7	26	<i>S<sub>A</sub></i> 118 <i>I</i>	3.7
10	ЦАБО-10-ОА	50.5	4.7	10.9	1.6	29	<i>S<sub>A</sub></i> 122 <i>I</i>	4.2
11	ЦАБО-11-ОА	63.6	11.8	26.3	1.6	29	<i>S<sub>A</sub></i> 114 <i>I</i>	4.4

Таблица 3. Свойства олигометакрилатов



<i>n</i>	Олигомер	Выход, %	$M_w \times 10^{-3}$	$P_w$	$M_w/M_n$	$T_c, ^\circ\text{C}$	Фазы и фазовые переходы	$\Delta H_{\text{пр}}, \text{Дж/г}$
2	ЦАБО-2-ОМ	70.2	20.94	62.5	3.4	108	<i>N</i> 158 <i>I</i>	2.8
3	ЦАБО-3-ОМ	76.3	68.2	196.0	6.7	93	<i>S<sub>A</sub></i> 156 <i>I</i>	2.9
4	ЦАБО-4-ОМ	65.6	9.5	26.2	3.0	58	<i>S<sub>A</sub></i> 151 <i>I</i>	2.1
5	ЦАБО-5-ОМ	82.7	13.0	34.6	2.8	58	<i>S<sub>A</sub></i> 173 <i>I</i>	5.7
6	ЦАБО-6-ОМ	72.2	18.1	46.4	3.8	48	<i>S<sub>A</sub></i> 159 <i>I</i>	4.7
6	ЦАБО-6-ОМ*	7.0	34.7	89.0	3.1	50	<i>S<sub>A</sub></i> 163 <i>I</i>	4.8
6	ЦАБО-6-ОМ*	69.6	12.2	31.3	3.4	48	<i>S<sub>A</sub></i> 154 <i>I</i>	4.4
7	ЦАБО-7-ОМ	85.9	10.1	25.0	2.6	42	<i>S<sub>A</sub></i> 168 <i>I</i>	7.0
8	ЦАБО-8-ОМ	82.5	16.9	40.2	3.0	37	<i>S<sub>A</sub></i> 161 <i>I</i>	6.8
9	ЦАБО-9-ОМ	80.0	18.2	42.0	4.5	37	<i>S<sub>A</sub></i> 164 <i>I</i>	7.5
10	ЦАБО-10-ОМ	53.2	23.2	51.8	4.3	41	<i>S<sub>A</sub></i> 161 <i>I</i>	8.5
11	ЦАБО-11-ОМ	84.5	60.0	130.0	5.0	49	<i>S<sub>A</sub></i> 159 <i>I</i>	9.1

\* Концентрация инициатора 0.5 и 5% соответственно.

в малых углах рассеяния подтверждает образование нематической упаковки мезогенных групп в данной фазе.

В процессе охлаждения олигомеров ЦАБО-4-ОА и ЦАБО-6-ОА при определенной для каждого вещества температуре нематическая фаза сменяется смектической *A*-фазой. Это превращение проявляется в изменении характера оптической текстуры: на смену мраморной приходит так называемая веерная текстура, характерная для *S<sub>A</sub>*-фазы. Существенно меняется характер мало-

углового рентгеновского рассеяния – появляются точечные слоевые рефлексы (типичная текстур-рентгенограмма показана на рис. 3б). В то же время этот переход практически не проявляется на ДСК-кривых (рис. 2а), что, видимо, связано с его особым характером<sup>5</sup>.

В отличие от рассмотренных выше все остальные олигомеры образуют смектическую *A*-фазу

<sup>5</sup> В теоретических работах этот переход иногда рассматривают как слабый переход первого рода, однако чаще как переход второго рода [14, 15].

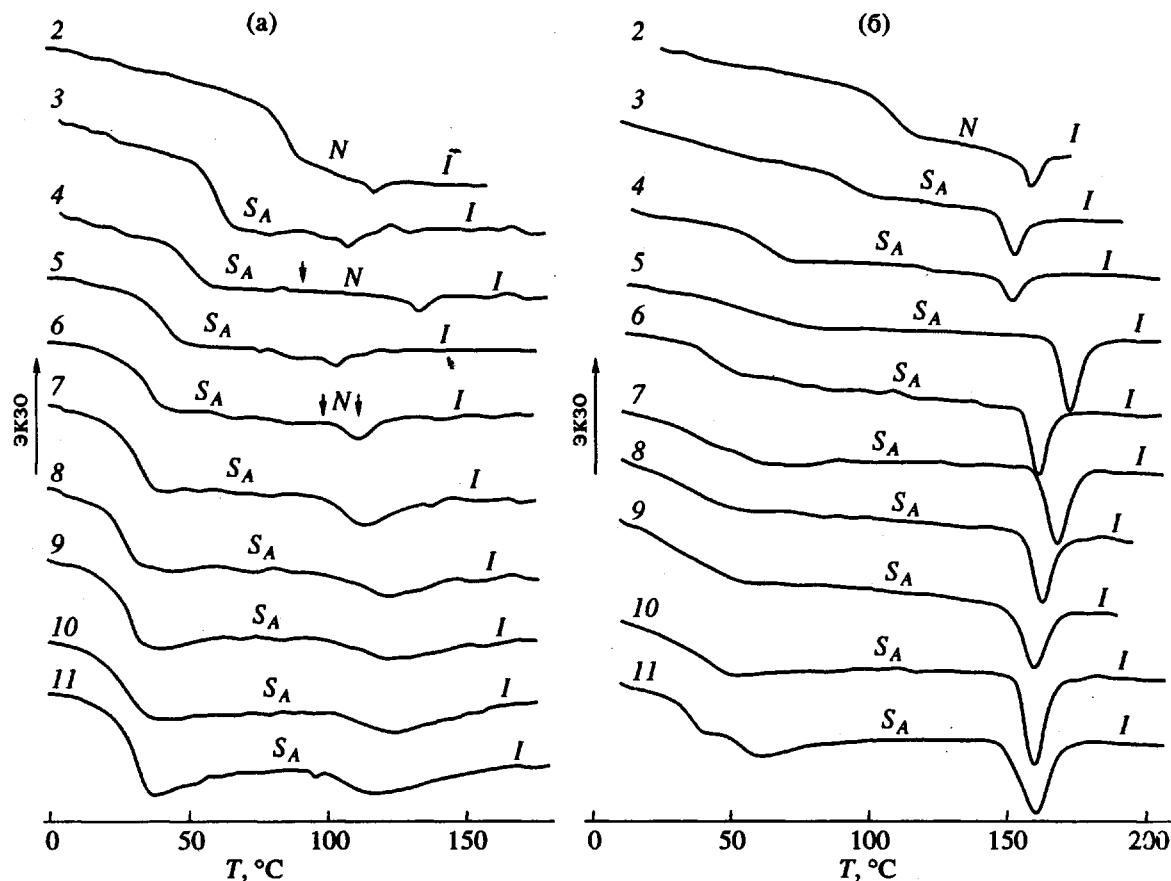


Рис. 2. Кривые ДСК (скорость нагревания 20 град/мин) для исследованных в работе акриловых (а) и метакриловых (б) олигомеров. Цифры у кривых соответствуют значениям  $n$ .

сразу при охлаждении из изотропного расплава. Как показывают оптические наблюдения и подтверждают рентгеновские и ДСК-эксперименты,  $S_A$ -фаза сохраняется в этих олигомерах до температуры стеклования и фиксируется в стеклообразном состоянии.

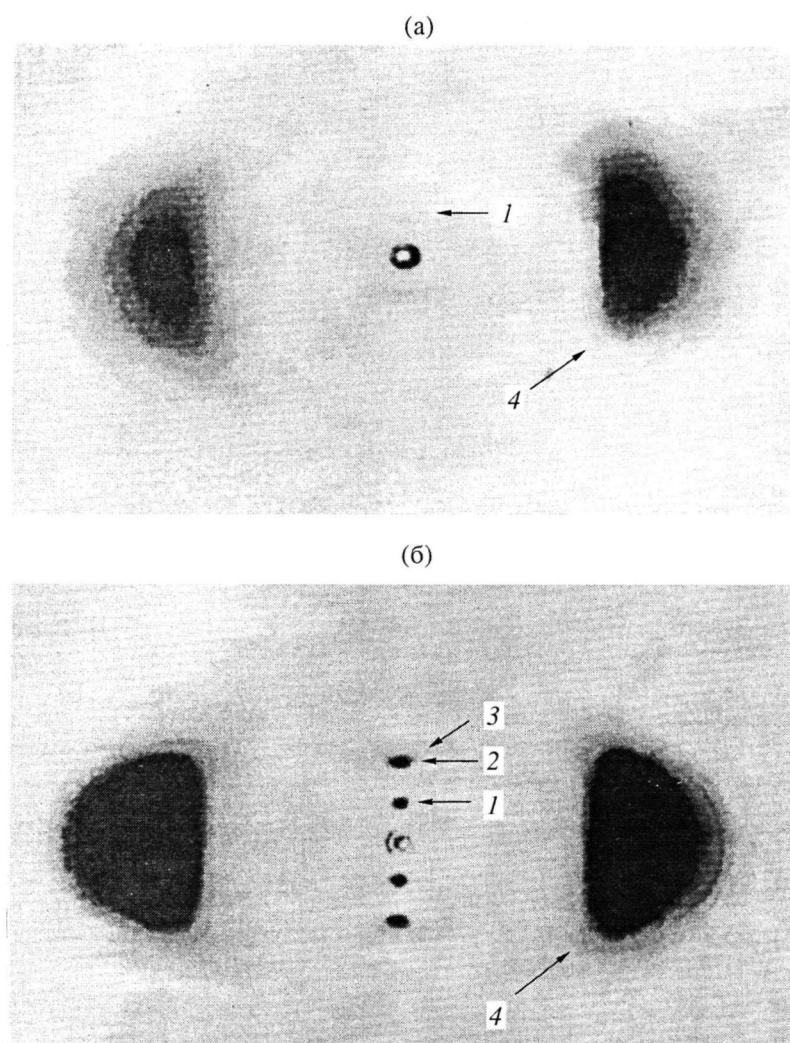
Зависимости температуры фазовых переходов и температуры стеклования от  $n$  представлены для исследованных гомологических рядов на фазовых диаграммах (рис. 4). Температуры плавления ЖК-фаз альтернируют при переходе от четного к нечетному гомологу. Однако если для четных гомологов олигоакрилатов эти температуры выше, чем у нечетных, то у олигометакрилатов отмечается обратная картина. У олигоакрилатов чет-нечетному альтернированию подвержен и набор мезофаз: для четных гомологов с  $n = 2, 4$  и 6 характерна нематическая фаза, в то время как нечетные гомологии образуют лишь  $S_A$ -фазу. В то же время у всех олигометакрилатов, за исключением лишь гомолога с самой короткой спейсер-группой  $n = 2$ , была обнаружена только  $S_A$ -фаза.

Подобный характер зависимости фазового набора от длины спейсер-группы был отмечен ранее [16–18] для полиакрилатов и полиметакри-

латов с 4-цианодифенильными мезогенными группами. Аналогии в закономерностях ЖК-упорядочения этих двух близких групп гребнеобразных ЖК-полимеров, содержащих цианзамещенные мезогенные фрагменты, по-видимому, не случайны. Они – отражение того значительного влияния, которое оказывает основная полимерная цепь, ее химическое строение на структуру мезофаз, образуемых полярными мезогенными группами.

Сила взаимодействия боковых групп, характер их ЖК-упорядочения отражаются в свою очередь и на основной цепи. Иллюстрацией этого может служить рассмотрение зависимости температуры стеклования исследованных олигомеров от  $n$ . Видно (особенно отчетливо в области малых  $n$ ), что на хорошо известную для гребнеобразных систем кривую “падения”  $T_c$  с ростом длины бокового заместителя накладываются чет-нечетные эффекты. Все эти особенности показывают, что в гребнеобразных ЖК-полимерах релаксационные переходы и термодинамические параметры мезофаз хорошо коррелируют между собой.

Мерой межмолекулярного взаимодействия молекул в мезофазе, мерой совершенства самой



**Рис. 3.** Текстуррентгенограммы нематической фазы олигомера ЦАБО-2-ОМ (а) и смектической А-фазы олигомера ЦАБО-3-ОМ (б). Направление использованного для ориентации магнитного поля вертикально, 1–4 – обозначения рефлексов.

мезофазы может служить величина теплового эффекта ее плавления. На рис. 5 представлены зависимости энталпии переходов из ЖК-фаз в изотропный расплав для двух исследованных в работе гомологических рядов. Для обеих зависимостей характерно чет-нечетное альтернирование, однако у полиметакрилатов оно выражено значительно сильнее. Направленность чередования противоположна у полиакриловых и метакриловых производных и соответствует характеру чередования температур плавления мезофаз. Таким образом, каждая четная группа  $\text{CH}_2$  в спейсере олигоакрилатов и каждая нечетная у олигометакрилатов приводит к совершенствованию упаковки боковых групп, что сказывается на энергии их взаимодействия и увеличивает термостабильность мезофазы.

Как можно заметить (рис. 5), чет-нечетные эффекты разыгрываются на фоне общего роста

энталпии плавления с ростом длины спейсера-группы. Особенно резко (у олигоакрилатов – в виде скачка) этот рост происходит в области  $n = 5–6$ . Столь резкое изменение  $\Delta H$  может быть объяснено с учетом закономерностей формирования ЖК-фаз в гомологических рядах низкомолекулярных жидкких кристаллов.

Длина алифатического заместителя в пять–шесть метиленовых фрагментов является для большинства цианзамещенных низкомолекулярных ЖК-веществ той критической минимальной длиной, которая необходима, чтобы соединение смогло образовать ЖК-фазу. Низкомолекулярные гомологии с более короткими заместителями ( $n = 2–4$ ) как правило не способны к формированию мезофаз. Те же молекулы, но присоединенные к полимерной цепи в качестве боковых заместителей, получают эту возможность. Как свидетельствуют более ранние публикации [19, 20], а

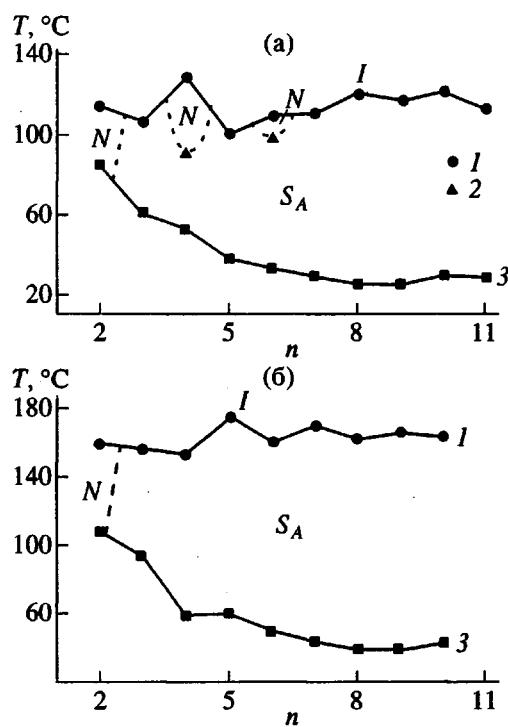


Рис. 4. Температуры фазовых переходов (1, 2) и температур стеклования (3) для исследованных в работе олигоакрилатов (а) и олигометакрилатов (б). 1 — температура просветления, 2 — переход  $S_A \rightarrow N$ .

также данные настоящей работы, полимеры и олигомеры с короткими спейсер-группами  $n = 2-4$  в большинстве своем образуют ЖК-фазы. Подобное сопоставление позволяет сделать заключение о том, что формирование мезофаз этими соединениями "обязано" основным целям, которые являются как бы дополнительным структурным фактором, усиливающим взаимодействие боковых групп, даже при наличии короткого спейсера. При  $n > 5-6$  боковые группы могут образовать мезофазу сами по себе, давая собственный вклад в величину  $\Delta H$ . Этот вклад боковых групп, появляющийся при определенной длине спейсер-фрагмента, собственно и является, на наш взгляд, причиной скачка на кривых зависимостей  $\Delta H$  от  $n$ . Дополнительным аргументом в пользу представленных соображений является близость величин такого скачка (3.5–4.0 Дж/г) для исследованных в работе олигоакрилатов и олигометакрилатов, имеющих одинаковые боковые группы.

Абсолютные величины  $\Delta H$  для олигометакрилатов во всем исследованном интервале  $n$  оказываются заметно выше, чем у олигоакрилатов (табл. 2, 3; рис. 5). Это различие, вероятнее всего, не связано с тем, что полученные в работе олигометакрилаты имеют в среднем большую ММ, чем олигоакрилаты, а отражает влияние основ-

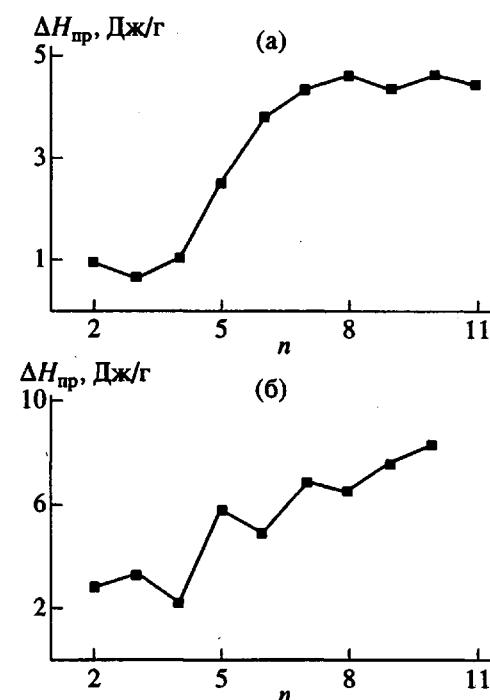


Рис. 5. Энталпия плавления ЖК-фазы в изотропный расплав для серии олигоакрилатов (а) и олигометакрилатов (б).

ной цепи полимера. Подобное различие в величинах  $\Delta H$  вне зависимости от ММ имеют и циан-бифенилодержащие акриловые и метакриловые полимеры [21]. Для объяснения этого различия необходимо привлечь полученные в работе структурные данные.

Зависимость рассчитанных из текстуррентграмм (рис. 3) периодов идентичности структуры мезофаз для олигомеров акрилового и метакрилового рядов представлены на рис. 6. Характер этих зависимостей, а также сопоставление периода идентичности  $d_1$  с длиной боковых групп полимеров показали, что полученные в работе олигоакрилаты и олигометакрилаты образуют слоевые структуры по  $S_{Ad}$ -типу [22] за счет перекрывания несущих сильные диполи мезогенных групп соседних макромолекул. Структурная организация этих полимерных систем полностью аналогична структуре полимеров с циандифенильными мезогенными группами [16, 18, 23, 24]. В связи с этим в рамках настоящей публикации нет необходимости подробного описания такой структуры (рефлексы  $d_2-d_4$ ). Вместе с тем своеобразие упаковки акриловой и метакриловой основных цепей в рамках этой слоевой структуры заслуживает особого рассмотрения (рис. 7).

Построение модели участка полиакриловой цепи гребнеобразного ЖК-полимера показало,

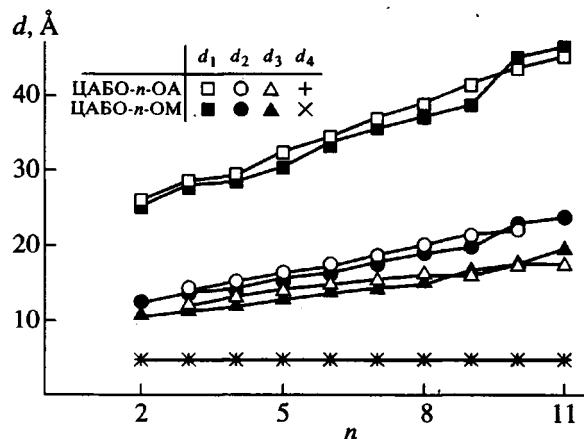


Рис. 6. Периоды идентичности структуры  $d_1$ - $d_4$  (соответствуют рефлексам, обозначенным цифрами 1-4 на рис. 3б) олигоакрилатов и олигометакрилатов.

что цепь не испытывает серьезных ограничений вращения вокруг ее связей С-С и может принимать конформацию, задаваемую упаковкой боковых групп, в том числе и конформацию плоского зигзага, сечение которого показано на рис. 7. Эта форма участка цепи не требует конформационных искажений спайсер-группы, что и определяет чет-нечетное альтернирование  $T_{\text{пр}}$  и  $\Delta H_{\text{пр}}$  такое же, как и у соответствующих этим олигомерам мономеров. Основная цепь в этом случае достаточно компактно уложена в смектической структуре, расстояние между участками полиакриловых цепей в рамках ЖК-домена достаточно велико — порядка расстояния между соседними спайсер-группами. Дополнительный энергетический выигрыш от реализации такого взаимодействия, который может быть представлен в виде вклада основной цепи в  $\Delta H_{\text{пр}}$ , можно считать достаточно умеренным.

Иная ситуация реализуется в случае полиметакрилатной основной цепи. Из-за  $\text{CH}_3$ -заместителя вращение вокруг связей С-С основной цепи в значительной степени затруднено, и вероятнее всего, конформация основной цепи отлична от плоского транс-зигзага. В случае атактического полимера трудно говорить о существовании идеальной спиральной конформации, характерной для стереорегулярных полиметакрилатов, однако некое подобие такой конформации скорее всего имеет место. Важными в этом случае являются следующие обстоятельства. Соседние по цепи группы СОО (места крепления боковых фрагментов) не могут одновременно находиться в пло-

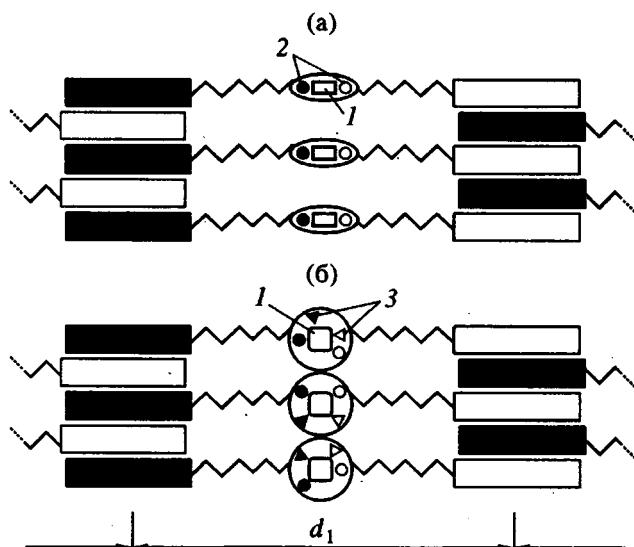


Рис. 7. Модели упаковок участков макромолекул олигоакрилата (а) и олигометакрилата (б) в слоевой структуре с периодом  $d_1$ . 1 — углерод-углеродный скелет основной цепи, 2 — группа СОО, 3 — группа  $\text{CH}_3$ .

скости упаковки мезогенных групп и спайсеров. Чтобы сохранить эту плоскость упаковки, боковым группам приходится “пожертвовать” выгодной транс-конформацией одного звена  $\text{CH}_2$  спайсер-группы. В этом, вероятно, причина изменения у олигометакрилатов характера чет-нечетного альтернирования  $T_{\text{пр}}$  и  $\Delta H_{\text{пр}}$  на противоположный относительно акриловых систем и мономеров. Стерически вынужденное расположение заместителей СОО и  $\text{CH}_3$  оказывается и на эффективном сечении полиметакриловой основной цепи. Оно больше, чем у полиакрилатов, что увеличивает взаимодействие участков основных цепей в пределах ЖК-домена и выражается в существенном возрастании энталпии плавления мезофазы по отношению к полиакрилатам.

Таким образом, синтез и исследование ЖК-олигомеров двух гомологических рядов (олигоакрилатов и олигометакрилатов с цианазобензольными мезогенными группами) позволили рассмотреть закономерности формирования ЖК-фазы при изменении длины спайсер-группы в зависимости от различной по химическому строению основной цепи, показать единство и взаимозависимость всех структурных элементов подобных гребнеобразных систем, каждый из которых вносит свой вклад в формирование как термодинамических, так и релаксационных параметров этих перспективных материалов.

Авторы выражают глубокую признательность Е.С. Гариной за хроматографические исследования и Т.Е. Гроховской за проведение термографических измерений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шибаев В.П., Беляев С.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2266.
2. Беляев С.В., Зверкова Т.И., Панарин Ю.П., Костромин С.Г., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 789.
3. Eich M., Wendorff J., Reck B., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1987. V. 8. № 1. P. 59.
4. Шибаев В.П., Яковлев И.И., Костромин С.Г., Иванов С.А., Зверкова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1552.
5. Eich M., Wendorff J. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1987. V. 8. № 9. P. 467.
6. Wiesner U., Antonetti, Boeffel Chr., Spies H.W. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 10. S. 2133.
7. Xie S., Natansohn A., Rochon P. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 8. P. 2268; № 20. P. 5531.
8. Lasker L., Fischer T., Stumpe J., Kostromin S., Ivanov S., Shibaev V., Ruhmann R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 246. P. 347.
9. Ichimura K., Suzuki Y., Seki T., Hosoki A., Aoki K. // Langmuir. 1988. V. 4. № 5. P. 1214.
10. Мюльман Г., Ван-дер-Ворст Дж. // Жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами. М.: Мир, 1992. С. 421.
11. Kostromin S.G., Cuong N.D., Garina E.S., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. V. 193. № 2. P. 177.
12. Костромин С.Г., Шибаев В.П., Geßner U., Cackovic H., Springer J. // Высокомолек. соед. 1996. Т. 38. № 9. С. 1566.
13. Nuyken O., Weidner R., Schuster R.H. // Makromol. Chem. 1989. V. 190. № 3. P. 459, 469.
14. Чандрасекар С. // Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. С. 324.
15. Пикин С.А. // Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981. С. 46.
16. Костромин С.Г., Синицын В.В., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 335.
17. Gubina T.I., Kiese S., Kostromin S.G., Talroze R.V., Shibaev V.P., Plate N.A. // Liq. Cryst. 1989. V. 4. № 2. P. 197.
18. Shibaev V.P. // Mol. Cryst., Liq. Cryst. 1994. V. 243. P. 201.
19. Finkelmann H., Rehage G. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60/61. P. 99.
20. Shibaev V.P., Plate N.A. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60/61. P. 171.
21. Kostromin S.G., Shibaev V.P., Plate N.A. // Liq. Cryst. 1988. V. 2. № 2. P. 195; Eur. Polym. J. 1982. V. 18. № 5. P. 651.
22. Leadbetter A.J. // Thermotropic Liquid Crystals // Ed. by Cray G.W. New York: Wiley, 1987.
23. Kostromin S.G., Sinitzyn V.V., Talroze R.V., Shibaev V.P., Plate N.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 10. P. 809.
24. Kostromin S.G., Shibaev V.P., Diele S. // Makromol. Chem. 1990. V. 191. № 11. P. 2521.

## Liquid-Crystalline Comb-Shaped Oligoacrylates and Oligomethacrylates with 4-Cyanoazobenzene Mesogenic Groups

S. G. Kostromin, A. I. Stakhanov, and V. P. Shibaev

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

**Abstract**—Two homologous series of acrylic and methacrylic monomers with 4-cyanoazobenzene mesogenic groups were synthesized. Members of each series contained a different number of carbon atoms (from two to eleven) in the aliphatic chain of the spacers between the mesogenic groups. LC oligomers with the degree of polymerization ranging from 10 to 100 were prepared from these monomers by radical polymerization. Properties of the LC phases of the oligomers were investigated, and regularities that control the formation of mesophases as the length of spacer is varied were studied for chemically different main chains. A model that describes the arrangement of the macromolecules of acrylic and methacrylic oligomers in the LC phase was suggested.