

УДК 541.64.539.2

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИАКРИЛАТЫ С АЛКОКСИЦИАНБИФЕНИЛЬНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ. ОПИСАНИЕ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА

© 1999 г. С. Г. Костромин<sup>1</sup>, В. П. Шибаев

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

Поступила в редакцию 20.12.98 г.  
Принята в печать 07.07.99 г.

Рассмотрены свойства гомологического ряда ЖК-полиакрилатов с алcoxсицианбифенильными боковыми группами, в которых длина алифатического спейсера варьируется от 2 до 11 метиленовых звеньев. Эти полимеры отличает чет-нечетное чередование типов мезофаз: четные гомологии склонны к нематическому упорядочению, в то время как нечетные гомологии образуют смектическую  $A$ -фазу. Нематическая фаза гомологов с  $n = 2$  и 4 по своим структурным и оптическим проявлениям родственна низкотемпературной возвратной (реентрантной)  $N$ -фазе полимера с  $n = 6$ . Подобная фаза обнаружена и у полимера с  $n = 8$ . Для полимеров с четными  $n$  образование этой фазы отвечает, по-видимому, идеальной транс-конформации спейсер-группы, определяющей преимущественное наклонное расположение мезогенных фрагментов относительно основной цепи. Для нечетных гомологов транс-конформация спейсера обеспечивает ортогональное расположение боковых групп относительно основной цепи, благоприятствующее образованию  $S_A$ -фазы. Ортогональную  $S_A$ -фазу могут образовывать и четные гомологии, начиная с  $n = 6$ .  $S_A$ -фаза образована в этом случае за счет конформационных искажений спейсера и является менее стабильной термодинамически, что и предопределяет возможность ее перехода при охлаждении в возвратную нематическую фазу. Полимер с  $n = 6$  обладает также довольно редкой в данном гомологическом ряду "обычной" высокотемпературной нематической  $N$ -фазой с ортогонально организованными сиботактическими группами. Приведены также свойства цианбифенилодержащих полиметакрилатов, имеющих спейсер-группы, состоящие из 2, 4, 5, 6, 11 углеродных атомов. Эти полимеры, начиная с  $n = 4$ , показывают  $S_{Ad}$ -фазу, структурно подобную аналогичной фазе поликарбонатов. Несмотря на структурное подобие,  $S_A$ -фаза полиметакрилатов оказывается термодинамически значительно более стабильной: тепловые эффекты ее плавления превышают соответствующие значения для поликарбонатов на 4–5 Дж/г. Причиной этой дополнительной стабилизации является, по-видимому, взаимодействие участков полиметакриловых цепей, расположенных параллельно друг другу в смектическом слое.

Алкил- и алcoxсицианбифенилы, впервые синтезированные Gray [1], являются сейчас наиболее известными жидкими кристаллами "работающими" практически во всех ЖК-индикаторах и дисплеях. Молекулы с четко выраженным дипольным характером этих соединений обладают высокой химической и электрохимической стабильностью, что в сочетании с достаточно хорошими диэлектрическими и вязкостными параметрами образуемых ими мезофаз, существующих в дополнение

ко всему в благоприятном температурном интервале, обеспечило указанным ЖК-веществам широчайшее применение в качестве электрооптических материалов.

Этот уникальный комплекс свойств явился несомненно основной причиной того, что, начиная работы по синтезу ЖК-полиакрилатов и полиметакрилатов, способных к ориентации в электрическом поле, мы выбрали в качестве мезогенной основы именно цианбифенильные фрагменты [2–5]. Подобным системам впоследствии был

<sup>1</sup>Временный адрес: Bayer AG, Q18, 51368, Leverkusen, BRD.

посвящен также ряд публикаций зарубежных авторов [6–10].

Исследование данных объектов позволило наблюдать новые для полимерных жидкокристаллов явления. Под действием переменного электрического поля из этих полимеров были получены ориентированные пленки со свойствами одноосного монокристалла [3, 4], на которых в дальнейшем была осуществлена оптическая запись информации [11–14], впервые для полимеров были обнаружены смектическая С и реентрантная нематическая фазы [15–17], были детально исследованы закономерности перехода от низкомолекулярных жидкокристаллов через олигомерную область к ЖК-полимерам [18–20].

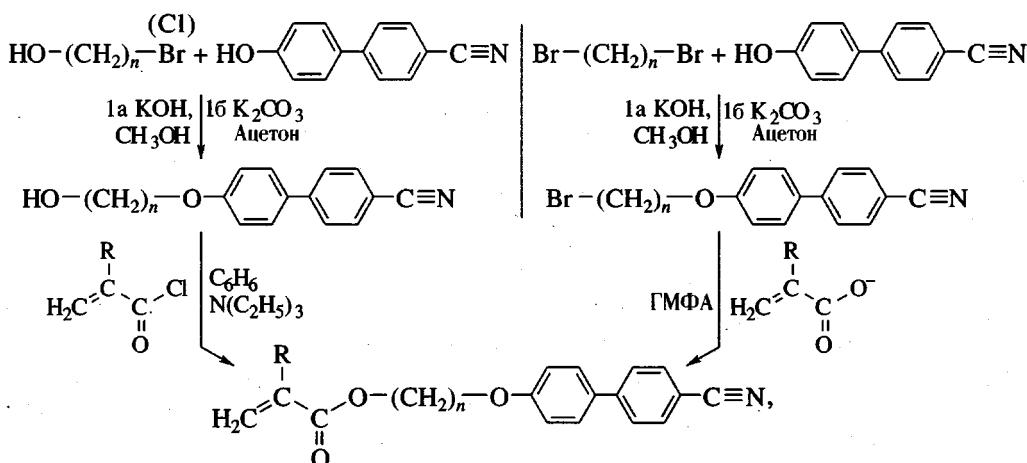
Последующие работы в этом направлении привели к появлению цианбифенилсодержащих

полимеров с основной цепью иного химического строения: полисилоксанов [21–23], поливиниловых эфиров [24], поли- $\alpha$ -оксиранов [25]. Были синтезированы и детально исследованы полимеры с близкими по строению цианзамещенными сильнополярными мезогенными группами: цианазобензольной [26] и цианфенилпиримидиновой [27].

Вместе с тем до сих пор мы не описали свойства гомологического ряда поликарбонатов с циандифенильными мезогенными группами, положившего начало всем дальнейшим исследованиям. Настоящая публикация призвана восполнить этот пробел.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров проводили по методикам [5, 28]



где  $R = H, CH_3, n = 2-11$ .

Большинство мономеров получали из 4-( $\omega$ -гидроксиалкилокси)-4'-цианодифенилов (**ЦБО- $n$ -ОН**) и хлорангидрида акриловой (метакриловой) кислоты. Синтез многих мономеров осуществляли многократно как по первому, так и по второму пути. Температуры фазовых переходов промежуточных веществ и мономеров представлены в табл. 1.

Полимеры получали радикальной полимеризацией мономеров в бензоле в атмосфере аргона при 60–70°C в течение 48 ч в присутствии ДАК. В настоящей работе изучали многократно пересажденные нефракционные образцы. Для полимеров с  $n = 3-6$  проводили детальное фракционирование. Релаксационные и фазовые переходы изучали с использованием термосистем “Mettler TA3000” (ДСК), а также методом поляризационной оптической микроскопии (микроскоп ПОЛАМ-Р-211 с на-

гревательной системой “Mettler TP-800”). Рентгенографические исследования выполняли на аппарате УРС-55, а также с использованием ряда других аппаратов и методик [20, 29].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего остановимся на том, какие фазы и фазовые переходы удалось наблюдать для мономеров и промежуточных веществ. Рисунок 1 позволяет сопоставить свойства синтезированных соединений со свойствами классических жидкокристаллов – 4'-алкокси-4-циандифенилов (**ЦБО- $n$** ). Факт, заслуживающий особого внимания, – неожиданно высокая склонность к образованию мезофаз у ЦБО- $n$ -ОН (рис. 1б). Температуры просветления (переход мезофазы в изотропный расплав) лежат у этих соединений в интервале 100–120°C, в то время как у ЦБО- $n$  – в области 60–70°C. Это весьма значительное увеличение термостабильности

Таблица 1. Фазы и фазовые переходы ( $^{\circ}\text{C}$ ) мономеров-акрилатов и промежуточных соединений с цианбифенильными мезогенными группами

$n$	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{N}$
2	$K$ 122 $N$ 126 $I$	$K$ 96 $I$
3	$K$ 85 $N$ 113 $I$	$K$ 71 ( $N$ 37) $I$
4	$K$ 133 ( $N$ 123) $I$	$K$ 91 ( $N$ 50) $I$
5	$K$ 91 $N$ 107 $I$	$K$ 77 ( $N$ 57) $I$
6	$K$ 97 $N$ 112 $I$	$K$ 73 ( $N$ 50) $I$
7	$K$ 78 $N$ 97 $I$	$K$ 77 ( $N$ 60) $I$
8	$K$ 91 $N$ 103.5 $I$	$K$ 78 ( $N$ 53) $I$
9	$K$ 91 $N$ 97.2 $I$	$K$ 80 ( $N$ 58) $I$
10	-	$K$ 82 ( $N$ 55) $I$
11	$K$ 91 ( $S_A$ 80) $N$ 94 $I$	$K$ 94 $I$

Примечание.  $K$ ,  $S_A$ ,  $N$  и  $I$  – кристаллическая, смектическая  $A$ , нематическая и изотропная фазы соответственно. В скобках показаны метастабильные (монотропные) фазы.

мезофазы у ЦБО- $n$ -ОН, очевидно, обусловлено образованием сетки водородных связей, исключительно удачно вписанной в нематическую структуру. То, что сетка водородных связей стабилизирует именно нематическую фазу, доказывает тот факт, что ЦБО- $n$ -ОН с  $n = 8, 9$  имеют лишь эту фазу.  $S_A$ -фаза не появляется даже при глубоком переохлаждении. В то же время в ряду ЦБО- $n$  фаза  $S_A$  появляется, начиная с  $n = 8$ , и с  $n = 9$

полностью вытесняет нематическую фазу. Особенно заметно влияние групп OH также и для соединений с короткими спейсер-группами (малыми  $n$ ). Образование энантиотропной (термодинамически стабильной) нематической мезофазы для низкомолекулярных жидкых кристаллов с алифатическим заместителем в два и три углеводородных звена, как это наблюдается для ЦБО-2-ОН и ЦБО-3-ОН, явление довольно редкое. В какой-то

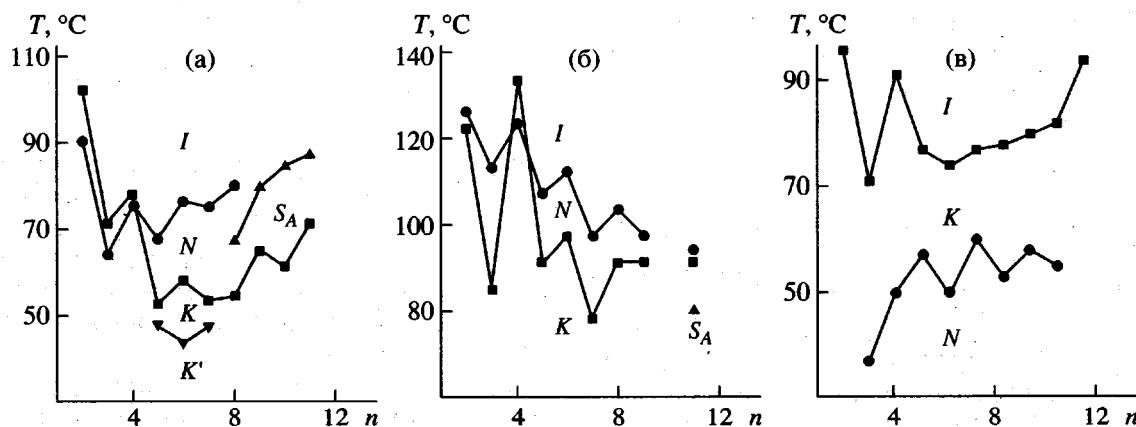
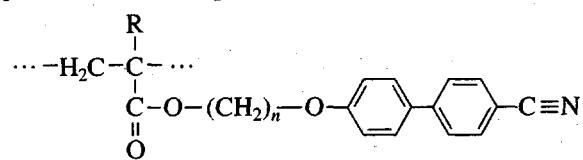


Рис. 1. Фазы и фазовые переходы низкомолекулярных соединений: ЦБО- $n$  (а), ЦБО- $n$ -ОН (б) и  $\omega$ -(акрилоилокси)алкоксициандифенилов (ЦБО- $n$ -А) (в).

**Таблица 2.** Температуры стеклования, фазы и фазовые переходы гребнеобразных полиакрилатов и полиметакрилатов с цианобифенильными мезогенными группами



Полимер	R	n	T <sub>c</sub> , °C	Фазы и фазовые переходы, °C				ΔH <sub>пр</sub> , Дж/г			
ЦБО-2-ПА	-H	2	85	N <sub>r</sub>	112	I		0.9			
ЦБО-3-ПА	-H	3	60	S <sub>A</sub>	94.5	I		0.4			
ЦБО-4-ПА	-H	4	47	N <sub>r</sub>	124	I		1.7			
ЦБО-5-ПА	-H	5	39	S <sub>A</sub>	123	I		1.9			
ЦБО-6-ПА	-H	6	39	N <sub>r</sub>	83	S <sub>A</sub>	118	N	132	I	2.1*
ЦБО-7-ПА	-H	7	21	S <sub>A</sub>	141	I		4.0			
ЦБО-8-ПА	-H	8	23	N <sub>r</sub>	47	S <sub>A</sub>	147	I		4.4	
ЦБО-9-ПА	-H	9	16	S <sub>A</sub>	141	I		6.0			
ЦБО-10-ПА	-H	10	16	S <sub>A</sub>	138	I		6.4			
ЦБО-11-ПА	-H	11	15	S <sub>C</sub>	30	S <sub>A</sub>	145	I		6.5	
ЦБО-2-ПМ	-CH <sub>3</sub>	2	110		I			-			
ЦБО-4-ПМ	-CH <sub>3</sub>	4	83	S <sub>A</sub>	118	I		1.2			
ЦБО-5-ПМ	-CH <sub>3</sub>	5	60	S <sub>A</sub>	129	I		6.8			
ЦБО-6-ПМ	-CH <sub>3</sub>	6	49	S <sub>A</sub>	109	N	111	I	5.3*		
ЦБО-11-ПМ	-CH <sub>3</sub>	11	40	S <sub>A</sub>	121	I		10.0			

\* Сумма тепловых эффектов переходов S<sub>A</sub>-N и N-I.

степени физическое взаимодействие концов алифатических заместителей через группы OH оказывает тот же эффект, что и ковалентное соединение этих молекул полимерной цепью в гребнеобразную макромолекулу. В обоих случаях происходит увеличение термостабильности мезофазы. Однако соединение молекул полимерной цепью приводит к их более жесткой пространственной фиксации. Это в большей степени благоприятствует смектической организации мезофазы, а также способствует усилению чет-нечетных эффектов.

Перейдем к рассмотрению свойств полимеров (табл. 2). Графическое представление фазовых границ для полиакрилатов дает рис. 2. На этом рисунке представлены не только свойства гомо-

полимеров. Фазовые границы в области между n = 2 и 6 определены при изучении сополимеров, полученных из соседних мономеромологов [30]. Пример такой фазовой диаграммы для сополимеров различного состава, образованных из мономеров с n = 4 и 5, приведен на рис. 3. Здесь по оси абсцисс отложен состав сополимеров, который мы представили в виде средней длины спейсер-группы. В таком представлении n может принимать не только целые, но и любые промежуточные значения. С помощью этого подхода создан рис. 2, который можно рассматривать как обобщенную фазовую диаграмму всего гомологического ряда.

Наиболее интересные явления, проявляющиеся в этом ряду – это, безусловно, чет-нечетное че-

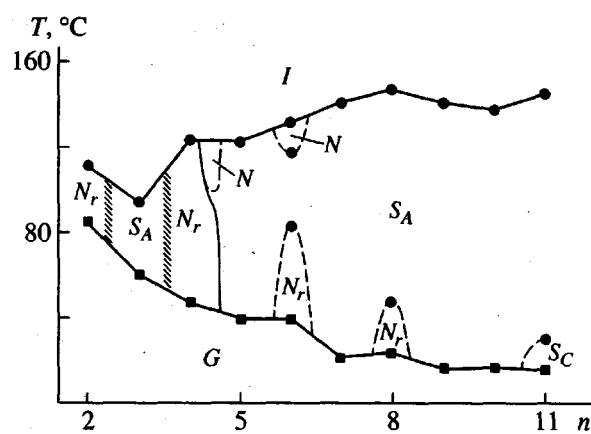


Рис. 2. Обобщенная фазовая диаграмма гомологического ряда полиакрилатов с цианбифенильными мезогенными группами (ЦБО-*n*-ПА).

редование типов мезофаз, а также реентрантный нематический полиморфизм.

Структура отдельных представителей данного ряда изучалась и не раз публиковалась нами [15, 20, 29, 31–33], а также рядом зарубежных исследователей [6–9]. Наиболее полно структурная

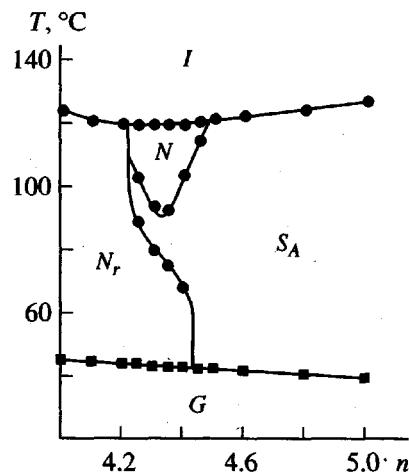


Рис. 3. Фазовая диаграмма сополимеров-полиакрилатов, полученных из мономеров ЦБО-4-А и ЦБО-5-А; *n* – состав сополимеров, представленный как средняя длина спейсер-группы.

идентификация всех представленных на этой фазовой диаграмме мезофаз представлена в работах [29, 31, 32]. В настоящей публикации мы впервые приводим текстуррентгенограммы для полимера ЦБО-8-ПА (рис. 4), а также обобщенные данные для всего ряда (табл. 3). Дадим краткую характеристику обнаруженным мезофазам.

Таблица 3. Структурные параметры мезофаз исследованных полимеров при комнатной и повышенных температурах

Полимер	R	<i>n</i>	Фаза	Период идентичности, Å			
				<i>d</i> <sub>1</sub>	<i>d</i> <sub>2</sub>	<i>d</i> <sub>3</sub>	<i>d</i> <sub>diff</sub>
ЦБО-2-ПА	–H	2	<i>N</i> <sub>r</sub>	–	–	–	4.6
ЦБО-3-ПА	–H	3	<i>S</i> <sub>A</sub>	26.5	–	9.9	4.4
ЦБО-4-ПА	–H	4	<i>N</i> <sub>r</sub>	–	–	10.1	4.4
ЦБО-5-ПА	–H	5	<i>S</i> <sub>A</sub>	30.0	15.0	12.0	4.4
			<i>N</i> <sub>r</sub>	–	–	13.3	4.35
ЦБО-6-ПА	–H	6	<i>S</i> <sub>A</sub> (85) <i>N</i> (108)	32.8 32.8	16.4 16.4	13.3	4.47 4.56
ЦБО-7-ПА	–H	7	<i>S</i> <sub>A</sub>	35.0	17.5	13.7	4.37
ЦБО-8-ПА	–H	8	<i>N</i> <sub>r</sub>	–	–	14.2	4.34
			<i>S</i> <sub>A</sub> (100)	35.2	13.8	14.3	4.47
ЦБО-9-ПА	–H	9	<i>S</i> <sub>A</sub>	39.7	19.9	15.2	4.4
ЦБО-10-ПА	–H	10	<i>S</i> <sub>A</sub>	41.7	20.9	15.7	4.37
ЦБО-11-ПА	–H	11	<i>S</i> <sub>A</sub> (100) <i>S</i> <sub>C</sub>	44.0 39.0	22.0 19.7	16.1 16.6	4.4 4.2
ЦБО-2-ПМ	–CH <sub>3</sub>	2	<i>I</i>	–	–	–	4.8
ЦБО-4-ПМ	–CH <sub>3</sub>	4	<i>S</i> <sub>A</sub>	28.3	–	10.7	4.6
ЦБО-5-ПМ	–CH <sub>3</sub>	5	<i>S</i> <sub>A</sub>	30.0	15.2	11.4	4.6
ЦБО-6-ПМ	–CH <sub>3</sub>	6	<i>S</i> <sub>A</sub>	34.6	17.2	11.6	4.6
ЦБО-11-ПМ	–CH <sub>3</sub>	11	<i>S</i> <sub>A</sub>	44.0	22.0	16.6	4.4

Самой распространенной является смектическая  $S_A$ -фаза. Ее типичная рентгенограмма представлена на рис. 4в (ЦБО-8-ПА, 55°C). Диффузный рефлекс  $d_{dif}$  в больших углах рассеяния на экваторе и ряд меридиональных малоугловых рефлексов  $d_1-d_3$  – характерные признаки этой мезофазы. Сопоставление длины боковой группы  $l$  и периода идентичности смектической упаковки (рефлекс  $d_1$ ) дает соотношение  $d : l \approx 1.4$ , т.е. слой в данном случае образован перекрыванием полярных мезогенных групп, и смектическую мезофазу можно обозначить как  $S_{Ad}$ .

“Обычная” нематическая фаза  $N$ , фаза, лежащая выше  $S_A$ -фазы по температурной шкале и образующаяся при ее плавлении, – явление редкое в рассматриваемом полимер-гомологическом ряду. Оно наблюдается в двух довольно узких областях по шкале  $n$ : в области, примыкающей к гомополимеру ЦБО-6-ПА, и в области сополимеров со средним  $n \approx 4.2-4.5$  (рис. 2, 3). Для этой фазы характерны все структурные и оптические признаки мезофаз обычных низкомолекулярных нематиков. Так, в малых углах рассеяния на месте смектических точечных рефлексов  $d_1$  и  $d_2$  появляются диффузные рефлексы, связанные с сиботактическими группами, полученными при разрушении протяженных смектических слоев<sup>2</sup>.

Две фазы ( $N$  и  $S_A$ ) роднит не только сходная структурная организация их слоевых образований (сиботактических групп и смектических слоев), но и поведение при ориентации в электрическом поле, а кроме того – характер анизометрии их макромолекул относительно оси ориентации мезогенных групп. При ориентации в электрическом поле [3, 4, 30] обе фазы образуют гомеотропную одноосную текстуру, характеризующуюся отсутствием двулучепреломления вдоль оси ориентации (направление силовых линий электрического поля). В этом смысле указанные полимерные фазы ничем не отличаются от соответствующих мезофаз низкомолекулярных жидкокристаллов.

Исследование молекулярных параметров полимера ЦБО-6-ПА в ориентированном состоянии [9], проведенное методом нейтронного рассеяния, показало, что в обеих фазах макромолекулы можно описать эллипсоидом вращения, сплющенным вдоль оси ориентации. Отношение полуосей эллипса  $R$  вдоль ( $\parallel$ ) и поперек ( $\perp$ ) оси ориентации (направление ориентации мезогенных групп полимера) составляет 0.98 для  $N$ -фазы и 0.63 для  $S_A$ -фазы.

<sup>2</sup> Текстуррентгенограммы этой мезофазы для полимера ЦБО-6-ПА опубликованы в работе [29].

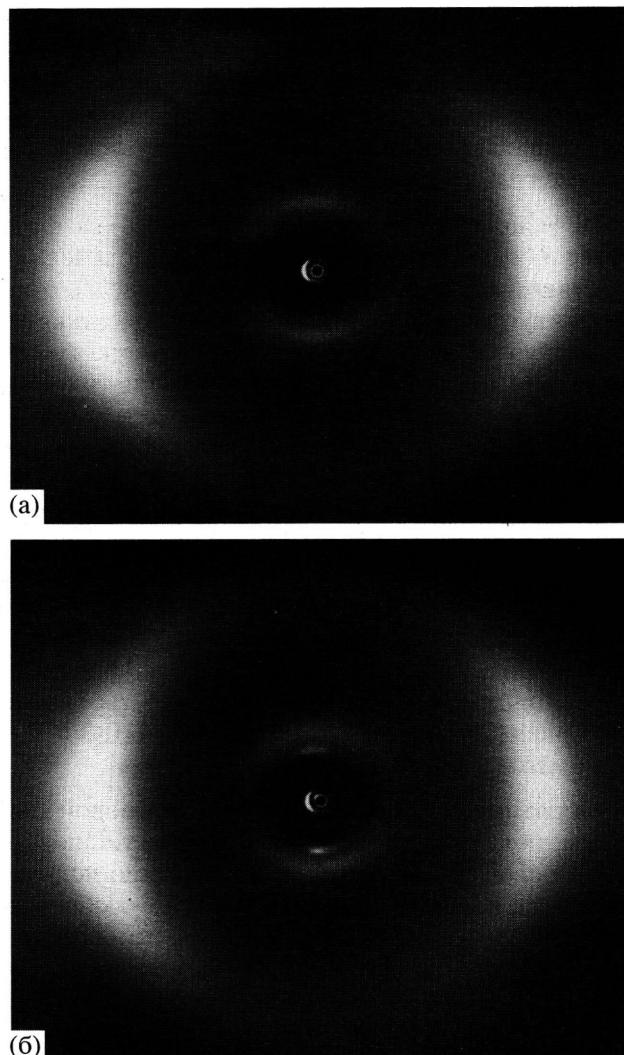


Рис. 4. Текстуррентгенограммы полимера ЦБО-8-ПА в возвратной нематической  $N_r$ -фазе при 20°C (а) и в смектической  $S_{Ad}$ -фазе при 55°C (б). Направление ориентирующего магнитного поля – вертикальное.

От этих двух фаз существенным образом отличается нематическая фаза, которая впервые была обнаружена нами [16, 17] у полимера ЦБО-6-ПА при охлаждении  $S_A$ -фазы и названная в соответствии с традиционной классификацией низкомолекулярных мезофаз возвратной (реентрантной) нематической фазой  $N_r$ . В структурном плане при переходе из  $S_A$  в  $N_r$  происходит следующее. Рефлексы  $d_1$  и  $d_2$  не просто размываются, как в  $N$ -фазе, а практически полностью исчезают ([29], рис. 4а). Таким образом, эта фаза характеризуется отсутствием слоевых образований по типу  $S_{Ad}$ -фазы. На меридиане в области средних углов рассеяния остается лишь диффузный

рефлекс  $d_3$ , который присутствует во всех мезофазах полимеров данного ряда<sup>3</sup>, (табл. 3) и происхождение которого связано с модуляцией электронной плотности вдоль оси ориентации образца, вызванной одноосной упаковкой жестких мезогенных фрагментов в мезофазе [9, 29].

Исчезновение слоевых структур в этой фазе имеет и оптические проявления. Так, полученная действием электрического поля в  $N$ -фазе и сохранившаяся в  $S_A$ -фазе гомеотропная одноосная текстура сменяется двулучепреломляющей текстурой. При этом, однако, мезогенные группы никоим образом не изменяют направление своей ориентации вдоль направления действия электрического поля (ср. рефлексы в больших углах на рис. 4а и 4б). Таким образом, текстура, характеризующаяся единственным направлением ориентации мезогенных групп, в  $N$ -фазе перестает быть одноосной вдоль этого направления. Радикальным образом меняется и характер молекулярной анизометрии [9]. Макромолекулы в данной фазе аппроксимируются эллипсоидом вращения, вытянутым вдоль оси ориентации.  $R_{\parallel}/R_{\perp}$  для полимера ЦБО-6-ПА становится равным 1.53 [9]!

Обратимся теперь к обобщенной фазовой диаграмме полимеромологического ряда и установим, какие полимеры имеют  $N$ -фазу. Помимо полимеров с  $n = 6$  и 8 всеми описанными выше особенностями обладают нематические фазы гомополимеров с  $n = 2$  и 4 и сополимеров, примыкающих по своему составу к этим гомополимерам. При этом если у полимера ЦБО-6-ПА и сополимеров с  $n = 4.25-4.50$  (рис. 3) данная фаза возникает при охлаждении  $S_A$ -фазы как истинно возвратная, то в области полимеров ЦБО-2-ПА и ЦБО-4-ПА она образуется непосредственно при охлаждении изотропного расплава. Как будет видно из дальнейшего рассмотрения, эта фаза может образоваться и при охлаждении "обычной"  $N$ -фазы.

Структурное и оптическое исследование полимера ЦБО-8-ПА показало, что в области 47°C происходит переход из  $S_A$ - в  $N$ -мезофазу, полностью аналогичный переходу, наблюдавшемуся нами ранее для полимера ЦБО-6-ПА. Однако у полимера ЦБО-8-ПА отсутствует высокотемпературная нематическая фаза (рис. 2). Итак,  $N$ -фаза в этом случае "не возвращается" при охлаждении образца, как в случае полимера ЦБО-6-ПА, а возникает из  $S_A$ -фазы при определенной температуре независимо от того, была ли у полимера  $N$ -фаза при высоких температурах.

Таким образом, можно заключить, что так называемая возвратная нематическая фаза, харак-

теризующаяся представленным выше набором свойств, является особой нематической фазой, не связанной напрямую с наличием или отсутствием  $S_A$  или обычной нематической фазы. Мы сохранили за этой фазой обозначение  $N$ , лишь в силу исторических причин.

Появление двух различных нематических фаз, причем появление их лишь у четных гомологов, – явление уникальное, в котором отражается полимерная природа, рассматриваемых жидкокристаллов. Попытаемся установить причины столь сильных чет-нечетных эффектов в описываемом гомологическом ряду.

Действительно, у низкомолекулярных жидкокристаллов, молекулы которых химически не связаны друг с другом и при образовании ЖК-фазы могут располагаться относительно друг друга наиболее выгодным образом, чет-нечетные эффекты, как правило, незначительны и сказываются в определенной степени лишь на температурах фазовых переходов. Существенным в этом случае является и то, что алифатический заместитель, длина которого варьируется, лишь одним концом фиксирован на мезогенной группе, что дает ему в ЖК-фазе определенную свободу и сглаживает чет-нечетные различия.

При переходе к гребнеобразным полимерам ситуация меняется. Алифатический заместитель здесь принимает на себя роль спейсера, отделяющего основную цепь от мезогенных фрагментов, но в то же время фиксирующего эти фрагменты в пространстве определенным образом относительно друг друга, а также относительно полимерной цепи.

При этом оказывается, что число метиленовых групп в спейсере может решающим образом сказаться на характере упаковки мезогенных фрагментов в мезофазе. Особенно наглядно это проявляется для коротких спейсер-групп. На рис. 5 сделана попытка проанализировать ситуацию для гомологов с  $n = 2$  и 3. На рис. 5а и 5б представлены два возможных варианта структур участка цепи для полимера ЦБО-2-ПА. Основная цепь располагается в плоскости  $B$  в конформации, близкой к конформации плоского зигзага. Предположим также для спейсера наиболее стабильную и для коротких спейсеров наиболее вероятную *транс*-конформацию. В этом случае мезогенные группы могут располагаться в одной плоскости  $A$  (рис. 5а), но со смещением относительно друг друга и под острым углом к плоскости  $B$ , в которой располагается основная цепь.

Подобный структурный элемент совершенно не подходит для формирования  $S_A$ -фазы. В том

<sup>3</sup> Исключение составляет лишь гомолог ЦБО-2-ПА.

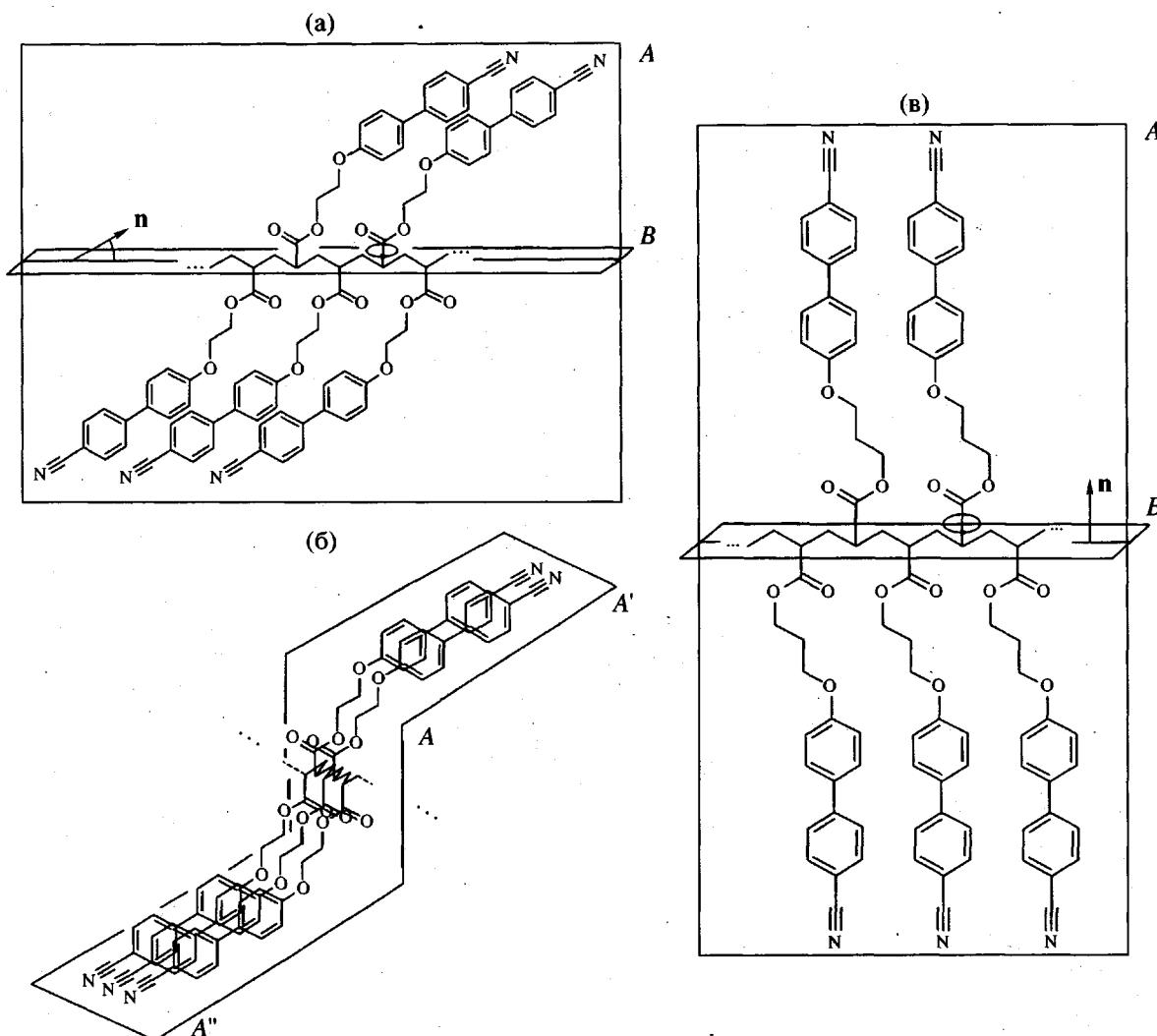


Рис. 5. Модели участка цепи полимеров ЦБО-2-ПА (а, б) в  $N_r$ -фазе и ЦБО-3-ПА (в) в  $S_{Ad}$ -фазе.

идеальном варианте, который показан на рис. 5а, это подошло бы для  $S_c$ . Однако с учетом определенной молекулярной подвижности ЖК-фазы и при нерегулярной конфигурации основной цепи взаимное расположение плоскостей групп COO и направление диполей этих групп вовсе не должны коррелировать между собой. Допуская даже небольшое несогласованное вращение групп COO (показано на рис. 5), мы сразу переходим к нематической мезофазе, которая и реализуется на практике.

При согласованном вращении групп COO относительно основной цепи может возникнуть структура, показанная на рис. 5б. Плоскость A "сломана", мезогенные группы лежат в параллельных плоскостях  $A'$  и  $A''$ . Данный участок цепи также невозможно уложить в  $S_A$ -фазу. Из таких элементов может быть, однако, составлена нема-

тическая структура, в которой мезогенные группы одной макромолекулы смешены относительно мезогенных групп соседней макромолекулы. В этой упаковке также существует острый угол между директором мезофазы и плоскостью, в которой уложена основная цепь полимера.

Структуры рис. 5а и 5б являются крайними случаями упаковок: переход между ними, по-видимому, ничем не ограничен. В реальности скорее всего реализуется некий непрерывный набор структур, промежуточных между крайними случаями, и соответствующий нематической мезофазе. Важно подчеркнуть, что в этой нематической мезофазе не может быть ортогонально организованных сиботактических групп, т.е. она не родственна  $S_A$ -фазе. В указанной фазе ось, вдоль которой располагаются мезогенные группы (директор мезофазы), всегда образует острый угол

либо с основной цепью (рис. 5а), либо с плоскостью, в которой они располагаются (рис. 5б), т.е. структура не является строго одноосной.

Перечисленные структурные особенности должны проявиться в оптическом повышении этой нематической фазы. Действительно, как уже указывалось ранее [30], при ориентации полимеров с  $n = 2$  и 4 в электрическом поле не удается получить одноосную гомотропную ориентацию образца. Образец во всем температурном интервале характеризовался двулучепреломлением в плоскости, перпендикулярной направлению электрического поля  $E$ . На рентгенограммах ориентированных таким образом образцов не было даже и намека на ортогонально организованные сиботактические группы по типу  $S_{Ad}$ -фазы: соответствующие малоугловые максимумы полностью отсутствовали.

Структуры, характерные для полимера с  $n = 2$ , получены в предположении малой подвижности основной цепи и совершенной *транс*-конформации спейсера. Естественно, что при усилении макромолекулярной подвижности (при более высоких температурах), а также при переходе к высшим гомологам строго наклонное положение мезогенных групп по отношению к основной цепи может и не сохраняться. В данном случае возникает возможность образования ортогональных фаз – смектической  $A$ -фазы и “обычной” нематической фазы с ортогонально организованными сиботактическими группами. Эти фазы впервые появляются в гомологическом ряду при  $n = 6$  (рис. 6). На рис. 6в показано, как это может происходить у указанного полимера за счет конформационных искажений спейсера. Такие нарушения идеальной конформации должны затрагивать как минимум четыре углеродных атома. Поэтому не удивительно, что ортогональные слоевые структуры могут появиться у четных гомологов, лишь начиная с  $n = 6$ . Однако и у этого полимера, и даже у полимера с  $n = 8$ , еще проявляется то обстоятельство, что ортогональные слоевые структуры получены за счет конформационных искажений спейсера. При понижении температуры сохранять такие напряжения оказывается невозможным, и оба полимера переходят в нематические фазы, образованные по типу полимеров с  $n = 2$  и 4 и в данном случае называемые возвратными нематическими  $N_r$ . Итак, определенная конформация гребнеобразных макромолекул, в которых цианбифенильные группы прикреплены к основной цепи спейсерами с четным числом метиленовых звеньев, оказалась причиной образования двух нематических фаз, различающихся по структуре и своим оптическим проявлениям.

При сравнении локальных структур  $S_A$  (рис. 6б) и  $N_r$  (рис. 6в) становится понятным, почему при переходе в  $N_r$ -фазу радикальным образом меняется анизометрия макромолекулярного клубка. В  $S_A$ -фазе участки цепи располагаются преимущественно перпендикулярно оси ориентации мезогенных групп, изредка переходя из одного смектического слоя в другой [23], что обуславливает сплющенную форму клубка. Переход в  $N_r$ -фазу при сохранении направления ориентации мезогенных групп вынуждает участки основной цепи также переориентироваться в этом направлении. Форма клубка меняется на вытянутую вдоль оси ориентации мезофазы.

Обратимся теперь к нечетным полимергомологам. Фазовая диаграмма (рис. 2) свидетельствует о том, что данные полимеры обозначают лишь ортогональную смектическую ( $S_A$ ) фазу, начиная с самого короткого гомолога с  $n = 3$ . Модель участка цепи полимера, построенная по тем же правилам, что и для полимера с  $n = 2$ , представлена на рис. 5в, а для полимера ЦБО-5-ПА – на рис. 6а. Видно, что структура этого участка идеально подходит для организации ортогональной смектической фазы. Мезогенные группы могут лежать в одной плоскости  $A$  без всяких искажений спейсера. При любом угле вращения (рис. 5в) группы СОО мезогенные группы остаются перпендикулярны плоскости  $B$ , в которой располагаются основные цепи. Основная цепь через спейсер с нечетным  $n$  настолько удачно организует мезогенные группы в слоевую структуру, что “заставляет” их образовывать смектическую  $A$ -фазу<sup>4</sup>.

Эта “борьба двух начал” при переходе от низкомолекулярных жидкых кристаллов к полимерам детально изучена нами ранее [20] для полимергомолога  $n = 5$  на основе образцов с различной средней степенью полимеризации  $P$  (от 8 до 600). Для олигомеров с очень короткой основной цепью ( $P_w = 8$ ), как и для низкомолекулярного аналога ЦБО-5, проявляется лишь нематическая фаза.  $S_A$ -фаза впервые появляется рядом с нематической при степени полимеризации  $P = 10$ . В олигомерной области  $S_A$ -фаза с ростом  $P$  постепенно “сдвигает” нематическую фазу в область более высоких температур с тем, чтобы при  $P_w = 100$  полностью вытеснить ее. Начиная с этой степени полимеризации, мы имеем дело с хорошо организованной по типу рис. 6а полимерной лентой, которая сохраняет свою структуру вплоть до температуры прояснения.

<sup>4</sup> Напомним, что низкомолекулярные аналоги ЦБО-3 и ЦБО-5 (рис. 1а) образуют лишь нематическую фазу.

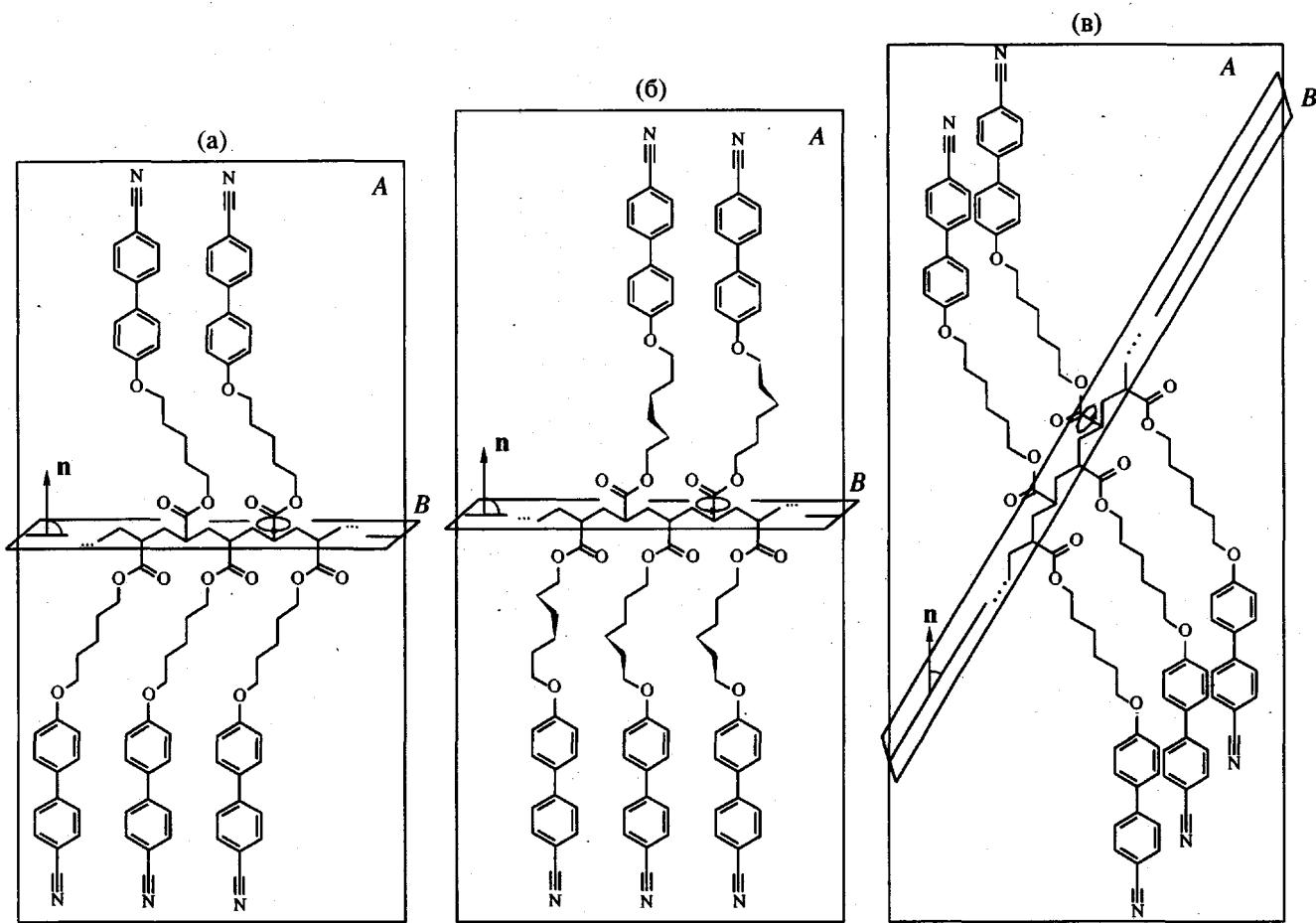


Рис. 6. Модели участка цепи полимеров ЦБО-5-ПА в  $S_{Ad}$ -фазе (а), ЦБО-6-ПА в нематической  $N$  и  $S_{Ad}$ -фазах (б) и возвратной нематической  $N_r$ -фазе (в).

Таким образом, рассмотрение участков цепи четных и нечетных гомологов дает все основания для разделения рассматриваемого гомологического ряда на два субряда, каждому из которых соответствуют свои структурные и фазовые особенности. Разделим общую фазовую диаграмму (рис. 2) на две субдиаграммы (рис. 7а, 7б).

Каждая из этих диаграмм построена по тем же принципам, что и общая фазовая диаграмма. Целым числам (в одном случае, только четным, в другом – только нечетным) соответствуют гомополимеры. Промежутки между целыми  $n$  принадлежат сополимерам различного состава, полученным из соседних в данном субряду мономерогомологов.

Очевидно, что в пределах химически единого гомологического ряда мы имеем два совершенно различных субряда мезогенных макромолекул. Диаграмма четных гомологов по своему общему виду в какой-то степени напоминает диаграмму низкомолекулярных аналогов (рис. 1а): с ростом

$n$  наряду с нематической фазой появляется  $S_A$ -фаза, которая для больших  $n$  занимает доминирующее положение. Причина этой аналогии между низкомолекулярными алcoxсициандифенилами и четными полимергомологами кроется, вероятно, в следующем. Мезогенные группы, располагаясь в данном случае предпочтительно под углом к основной цепи, уходят из-под ее влияния и образуют те мезофазы, которые им в большей степени свойственны. В то же время организация макромолекулы с нечетными спейсер-группами не дает мезогенным фрагментам этого шанса. Для них возможна лишь  $S_A$ -фаза, и лишь при значительной длине спейсера (полимер ЦБО-11-ПА) наряду с ней появляется и  $S_C$ -фаза.

В случае четных гомологов основной цепи все же удается проявить себя. Это влияние может быть выражено следующим образом. Если не получается уложить боковые группы в совершенные слои, то пусть не будет вообще никаких слоевых образований, т.е. фиксация боковых групп

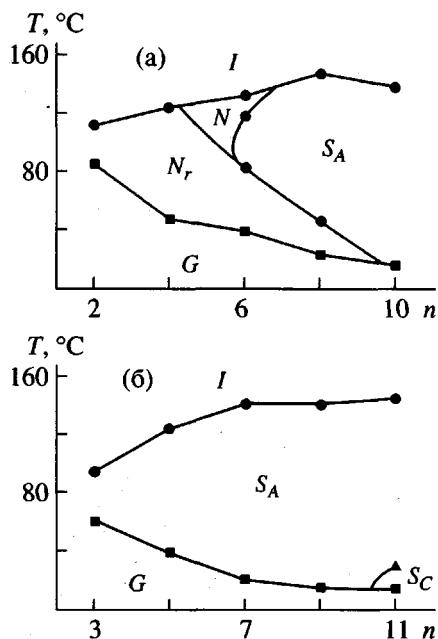


Рис. 7. Обобщенные фазовые диаграммы субрядов полиакрилатов ЦБО- $n$ -ПА с четными (а) и нечетными  $n$  (б).

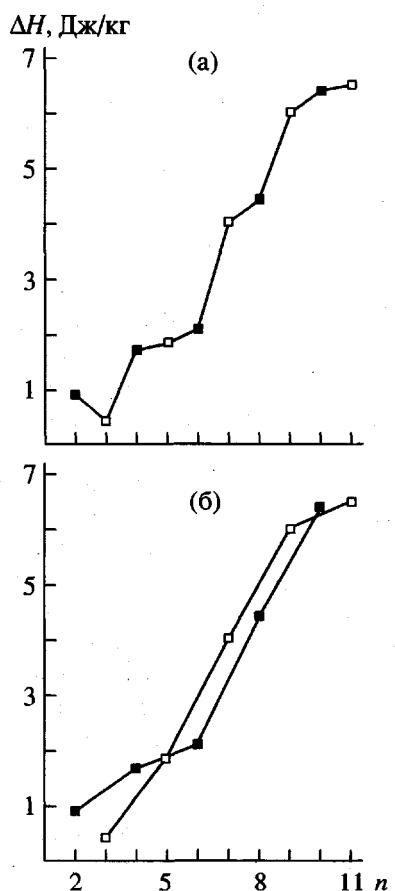


Рис. 8. Энталпия плавления мезофаз полимеров ЦБО- $n$ -ПА (а), а также для четных и нечетных гомологов (б).

через спейсер с четным  $n$  на основной цепи приводит к появлению особой нематической фазы  $N_r$ , отличающейся по своим свойствам от обычной фазы  $N$ , свойственной также и низкомолекулярным циандифенилам [1]. Как видно из рис. 7а, область между  $n = 4$  и 6 дает нам пример перехода между двумя нематическими фазами. Детальные исследования сополимеров, отвечающих данной области [30], показало, что этот переход характеризуется теми же особенностями, что и переход  $S_A-N_r$ . А именно, в ориентированном состоянии наблюдается обратимый переход между гомеотропной и двулучепреломляющей текстурами. Переход, по-видимому, является весьма слабым в термодинамическом смысле. Об этом свидетельствует отсутствие каких-либо иных его проявлений, а также возможность влиять на температуру перехода за счет изменения внешних условий, например напряженности внешнего электрического поля [16–18].

На рис. 8 представлена зависимость энталпии плавления мезофаз от  $n$ . Чтобы проанализировать эту довольно сложную зависимость, разделим все точки рисунка на два подмножества с четными и нечетными  $n$ . Раздельное графическое представление подмножеств, представленное на рис. 8б, подтверждает наш вывод о том, что эти два субряда рассматриваемых полимеров заметно отличаются друг от друга.

Величина  $\Delta H$  для нечетных гомологов растет практически линейно с увеличением  $n$ , лишь при  $n = 11$  обнаруживая признаки запределивания. Такой характер зависимости не является удивительным, так как все эти полимеры образуют смектическую  $A$ -фазу. Нечетные гомологи, начиная с ЦБО-6-ПА, также образуют  $S_A$ -фазу. Любопытно, что зависимости  $\Delta H$  от  $n$  для четных и нечетных гомологов идут в данной области со смещением практически параллельно друг другу, что подтверждает структурное единство этих фаз. Четные гомологи как бы отстают от нечетных в росте  $\Delta H$  на некую величину, которую можно оценить, опираясь на данные рис. 8б. Для ЦБО-6-ПА и ЦБО-8-ПА разница между их реальными значениями  $\Delta H$  и теми значениями, которые получились бы, находясь их точки на прямой для нечетных гомологов, составляет 0.5–0.7 Дж/г. Такой “недобор” энергии взаимодействия скорее всего связан с конформационными искажениями спейсер-групп, которые неизбежны при образовании четными гомологами ортогональной смектической фазы. Итак, в области длины спейсеров от  $n = 5$  до  $n = 11$   $S_A$ -фаза четных гомологов оказывается энергетически менее стабильной, что подтверждает проведенное ранее (рис. 6) модельное

рассмотрение. Относительная "ослабленность" данной фазы облегчает ее переход в возвратную нематическую фазу при охлаждении полимеров ЦБО-6-ПА и ЦБО-8-ПА.

Рассмотрим теперь ситуацию в области малых  $n$ . Нечетные гомологи сохраняют смектическую структуру вплоть до  $n = 3$ . Неизменность структуры и связанная с этим линейность зависимости  $\Delta H$  от длины спейсера приводят к тому, что величина энталпии плавления мезофазы полимера ЦБО-3-ПА снижается до критически малой величины в 0.4 Дж/г. Четные же гомологи, начиная с ЦБО-4-ПА, образуют лишь  $N_c$ -фазу, что изменяет характер зависимости  $\Delta H$  от  $n$ . Возможность наклона мезогенных групп относительно основной цепи, исправление конформационных дефектов спейсер-групп приводит к появлению дополнительных резервов взаимодействия боковых групп и выражается в некотором уплотнении упаковки по сравнению с  $S_A$ -фазой [29], а также замедляет понижение  $\Delta H$  с уменьшением  $n$ . В результате энталпия плавления мезофаз гомологов с  $n = 2$  и 4 оказывается выше, чем у полимера ЦБО-3-ПА.

Таким образом, у четных гомологов с малым  $n$ , сама структура макромолекул которых благоприятствует нематическому упорядочению, мезофазы оказываются более энергетически стабильными, чем у гомолога с  $n = 3$ , который в силу своего строения (рис. 5в) не может перейти в нематическую фазу и вынужден "на пределе возможностей" своих коротких боковых групп сохранять смектическую  $A$ -структуре. Данные рис. 8б позволяют оценить, "во сколько обходится" этому полимеру невозможность перехода в более выгодную для коротких гомологов  $N_c$ -мезофазу. Формальное перемещение точки, соответствующей ЦБО-3-ПА, на прямую для четных гомологов дало бы полимеру выигрыш в 0.7–0.8 Дж/г.

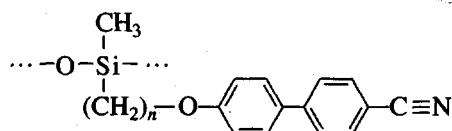
Подводя итог рассмотрению рис. 8, следует заметить, что с точки зрения термодинамической стабильности мезофаз структура гребнеобразных макромолекул рассматриваемых полимеров с четным  $n$  более выгодна в случае коротких спейсер-групп. В области  $n = 5$ –10 более устойчивой оказывается структура макромолекул с нечетными  $n$ . Дальнейшее удлинение спейсера приводит ко все большему нивелированию различий. Иными словами, для достижения максимальной термодинамической стабильности образуемой ЖК-фазы структура гребнеобразной макромолекулы должна благоприятствовать именно той мезофазе, которую стремятся образовать боковые группы.

В рамках данной работы была синтезирована также серия полимергомолов метакрилового ряда, а именно полимеры с  $n = 2, 4, 5, 6, 11$  (табл. 2, 3). Более жесткая, объемная и не склонная к "компромиссам" с боковыми группами полиметакриловая основная цепь существенно влияет на свойства этих полимеров. Заметно более высокие  $T_c$  не позволяют гомологу с  $n = 2$ , а, как свидетельствуют данные работы [10], и гомологу с  $n = 3$ , образовать мезофазы. Указанные полимеры являются изотропными (аморфными). Начиная с  $n = 4$ , все они образуют  $S_{Aa}$ -фазу со структурными параметрами, близкими к рассмотренным полиакрилатам (табл. 3). Полимер ЦБО-6-ПМ в очень узкой температурной области образует обычную нематическую  $N$ -фазу. И ни один из них не обнаруживает признаков  $N_c$ -фазы. Объяснить эти особенности можно в рамках модели, приведенной нами в работе [26]. Действительно, полиметакриловую основную цепь нельзя представить в виде плоского зигзага, как полиакриловую. Для нее свойственны более скрученные конформации, при которых места крепления боковых групп (группы COO) не могут располагаться в одной плоскости по разные стороны основной цепи. Чтобы образовать полимерную ленту, необходимую для формирования мезофазы<sup>5</sup>, как четным, так и нечетным гомологам приходится "жертвовать" конформационным совершенством спейсер-фрагмента. Полимеры с очень короткой спейсер-группой ( $n = 2, 3$ ), видимо не в состоянии этого сделать, что не позволяет им образовать ЖК-фазу. Для гомологов с  $n \geq 4$  возможна лишь  $S_A$ -фаза, причем, как показывают сопоставления энталпий плавления (табл. 2), эта фаза для  $n \geq 5$  оказывается заметно более стабильной, чем у соответствующих полиакрилатов. Действительно, разница в  $\Delta H_{np}$  составляет 4–5 Дж/г! И это при том, что химическое строение боковых групп и структурные параметры образуемых смектических слоев (табл. 3) у данных полимеров полностью идентичны. Единственное, что остается допустить, чтобы объяснить подобное различие, – взаимодействие протяженных участков полиметакриловых цепей между собой в рамках  $S_A$ -структуры. Смектическая упаковка боковых групп фиксирует участки основных цепей параллельно друг другу (см. рис. 7 в работе [26]). В таком случае от строения основной цепи будет зависеть, как будет использовано это взаимное расположение. Участки компактной полиакриловой основной цепи, вероятно, весьма слабо чувствуют друг друга. Участки полиметакриловой цепи, эффективное сечение которой

<sup>5</sup> Мезогенные группы должны располагаться в мезофазе вдоль одного направления.

больше, взаимодействуют между собой. При плавлении  $S_A$ -фазы исчезает слоевая упаковка боковых групп, разрушается и упаковка основных цепей. Суммирование обоих вкладов приводит к заметно более высоким  $\Delta H_{\text{пп}}$  по сравнению с полиакрилатами.

Дополнительным аргументом в пользу предложенной модели являются свойства ЖК-полисилоксанов с аллоксицианбифенильными группами [21, 27]



Эти полимеры, обладающие весьма гибкой основной целью, по структурным и термодинамическим свойствам образуемых ими мезофаз оказываютя ближе к существенно более жесткоцепным полиметакрилатам, чем к полиакрилатам. Полисилоксаны образуют лишь  $S_{Aa}$ -фазу, причем энталпия плавления этих фаз близка к энталпии плавления соответствующих полиметакрилатов. Для гомолога с  $n = 5$   $\Delta H_{\text{пп}} = 5.2 \text{ Дж/г}$  [21], а для гомолога с  $n = 11$   $\Delta H_{\text{пп}} = 9.2 \text{ Дж/г}$  [27]. Очевидно, полисилоксановые цепи, имеющие заметно большее эффективное сечение, чем полиакрилаты, также взаимодействуют между собой в рамках  $S_{Aa}$ -фазы, давая существенный вклад в ее стабилизацию. Для полисилоксанов параллельная укладка участков основных цепей в  $S_A$ -фазе была подтверждена рентгенографически [32]: на кривой рассеяния был выделен диффузный максимум, соответствующий эффективному расстоянию в  $7.2 \text{ \AA}$ .

Возвращаясь к полиметакрилатам, обсудим вопрос о том, почему в указанном гомологическом ряду не появляется  $N_c$ -фаза. Предыдущее рассмотрение дает нам основания для ответа на вопрос. Появлению такой фазы в данном случае препятствуют как структурные, так и термодинамические особенности  $S_A$ -фазы полиметакрилатов. В структурном плане управление спейсера у четных гомологов не может привести к наклону боковых групп относительно основной цепи, а должно привести к полному разрушению полимерной ленты (разрушению мезофазы). Если предположить невероятное, и этот наклон все же можно было бы осуществить, не разрушая мезофазы, он не произошел бы по термодинамическим соображениям. Напомним, что энергетический выигрыш при переходе из  $S_A$ - в  $N_c$ -фазу составляет  $0.7$ – $0.9 \text{ Дж/г}$  (см. выше). Вместе с тем,  $S_A$ -фаза в полиметакриатах уже стабилизована за счет взаимодействия основных цепей по сравнению с полиакрила-

тами на величину  $4$ – $5 \text{ Дж/г}$  и не испытывает поэтому никакой "потребности" в дальнейших структурных перестройках.

Таким образом, мы рассмотрели свойства мезофаз полиакрилатов с аллоксицианбифенильными мезогенными группами. В пределах этой химической структуры сложились идеальные условия для проявления чет-нечетных эффектов, на первый план выступила спейсер-группа, конформационное состояние которой предопределило тончайший баланс взаимодействий, ответственный за появление при соответствующих температурах смектической  $A$ , реентрантной и обычной нематической фаз.

Причина структурного разнообразия – та относительная свобода, которую предоставляет боковым группам полиакриловая цепь. Ее участие проявляется в пространственной фиксации боковых групп, в образовании макромолекулярных лент, достаточно гибких и мобильных, способных за счет изменения своей структуры обеспечить даже очень небольшой энергетический выигрыш в пределах ЖК-упорядочения. Полиакриловая цепь не благоприятствует и не стабилизирует преимущественно ни одну из образуемых этими полимерами мезофаз. Образование каждой из фаз достигается в данном случае путем "консенсуса" между мезогенными группами, спейсером и основной цепью. При этом энергетический выигрыш достигается за счет взаимодействия боковых групп полимера. Компактная, достаточно гибкая, имеющая малый собственный объем полиакриловая цепь не вносит в выигрыш своего собственно го заметного вклада, осуществляя лишь определенный контроль за взаимным размещением боковых групп.

По иному проявляется себя более жесткая и более объемная полиметакриловая основная цепь. Взаимодействие участков этой основной цепи между собой вносит существенный вклад в стабилизацию именно  $S_A$ -фазы, что делает практически невозможным появление того многообразия фаз, которое мы наблюдали у полиакрилатов.

Настоящая работа показала всю сложность и взаимозависимость ЖК-системы гребнеобразных полимеров. Надежные корреляции в пределах этой системы могут быть установлены лишь при корректном рассмотрении большой систематически организованной группы объектов, каковой и являются полимер-гомологические ряды.

Работа написана по экспериментальным материалам, полученным авторами в период 1977–1994 годов.

Авторы выражают свою искреннюю признательность Р.В. Тальрозе, Т.И. Юрановой (Губиной), М.В. Пискунову, В.В. Цукруку, Н. Kresse и S. Kiese, принимавшим на разных этапах непосредственное участие в изучении представленных в данной работе ЖК-полимеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gray G.W. // The Molecular Physics of Liquid Crystals / Ed. by Luckhurst G.R., Gray G.W. London: Acad. Press, 1979. P. 23.
2. Костромин С.Г., Шибаев В.П., Платэ Н.А. А.с. 887574 СССР // Б.И. 1981. № 45.
3. Шибаев В.П., Костромин С.Г., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т.259. № 5. С. 1147.
4. Talrose R.V., Kostromin S.G., Shibaev V.P., Plate N.A., Kresse H., Zauer K., Demus D. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1981. V. 2. P. 305.
5. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Plate N.A. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. № 5. P. 651.
6. Dubois J.-C., Decobert G., Le Barny P., Esselin S., Friedrich C., Noel C. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 137. P. 349.
7. Le Barny P., Dubois J.-C., Friedrich C., Noel C. // Polym. Bull. 1986. V. 15. P. 341.
8. Kurihara S., Ikeda T., Tazuke S. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 2. P. 627; 1993. V. 26. № 7. P. 1590.
9. Noirez L., Keller P., Davidson P., Hardouin F., Cotton J.P. // J. Phys. (Paris). 1988. V. 49. P. 1993.
10. Craig A., Imrie C.T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3617.
11. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Plate N.A., Ivanov S.A., Vetrov V.Yu., Yakovlev I.A. // Polym. Commun. 1983. V. 34. № 12. P. 364.
12. Lasker L., Stumpe J., Fischer T., Rutloh M., Kostromin S., Ruhmann R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 261. P. 371.
13. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A. // Polymer as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. by Shibaev V.P. Berlin: Springer, 1996. P. 37.
14. Шибаев В.П., Костромин С.Г., Иванов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 43.
15. Kostromin S.G., Sinitzyn V.V., Talrose R.V., Shibaev V.P., Plate N.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 809.
16. Kostromin S.G., Efendieva Z. Tsch., Talrose R.V., Shibaev V.P., Plate N.A. // Proceedings of the 6th Liquid Crystal Conference of Socialist Countries. Halle, 1985. Abstract D26.
17. Губина Т.И., Костромин С.Г., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 394.
18. Kostromin S.G., Talrose R.V., Shibaev V.P., Plate N.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 803.
19. Novotna E., Kostromin S.G., Kresse H. // Liq. Cryst. 1995. V. 18. № 1. P. 73.
20. Костромин С.Г., Шибаев В.П., Гесснер У., Саккович Н., Springer J. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1566.
21. Костромин С.Г., Иванова Н.С., Соболевский М.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1115.
22. Gray G.W., Lacey D., Nestor G., White M.S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. № 2. P. 71.
23. Kalus J., Kostromin S.G., Shibaev V.P., Kunchenko A.B., Ostanevich Yu.M., Svetogorsky D.A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. V. 155. P. 347.
24. Kostromin S.G., Ngo Duy Cuong, Garina E.S., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. V. 193. № 2. P. 177.
25. Костромин С.Г., Фам Ань Туан, Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 11. С. 1807.
26. Костромин С.Г., Стаканов А.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1556.
27. Костромин С.Г., Кузьмин А.В., Михалева М.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 38. № 5. С. 808.
28. Kostromin S.G., Shibaev V.P., Plate N.A. // Liq. Cryst. 1987. V. 2. № 2. P. 195.
29. Kostromin S.G., Shibaev V.P., Diele S. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. S. 2521.
30. Gubina T.I., Kiese S., Kostromin S.G., Talrose R.V., Shibaev V.P., Plate N.A. // Liq. Cryst. 1989. V. 4. P. 197.
31. Костромин С.Г., Синицын В.В., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 335.
32. Липатов Ю.С., Цукрук В.В., Шилов В.В., Костромин С.Г., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 411.
33. Freidzon Ya.S., Talrose R.V., Boiko N.I., Kostromin S.G., Shibaev V.P., Plate N.A. // Liq. Cryst. 1988. V. 3. P. 127.

# Liquid-Crystalline Poly(acrylates) Bearing Alkoxycyanobiphenyl Side Groups. Description of a Homologous Series

S. G. Kostromin and V. P Shibaev

*Department of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—The properties of a homologous series of LC poly(acrylates) bearing alkoxycyanobiphenyl side groups with the length of aliphatic spacer varying from 2 to 11 methylene units were studied. These polymers are distinguished by the even–odd alternation of the mesophases of different types: the even homologs show a tendency toward nematic ordering, while the odd homologs form a smectic A phase. The nematic phases of homologs with  $n = 2$  and 4 are related to the low-temperature recurring (reentrant)  $N_r$  phase of a polymer with  $n = 6$  with respect to their structural and optical properties. Similar phase was also observed in the case of a polymer with  $n = 8$ . For polymers with the even values of  $n$ , formation of this phase apparently corresponds to the ideal *trans* conformation of the spacer, which determines the predominant inclined arrangement of mesogenic fragments relative to the backbone. For the odd homologs, the *trans* conformation of the spacer provides an orthogonal arrangement of the side groups relative to the backbone, which favors development of  $S_A$  phase. The orthogonal  $S_A$  phase can also be formed by the even homologs beginning from  $n = 6$ . In this case, the  $S_A$  phase is formed due to the conformational distortions of the spacer, and shows a lower thermodynamic stability. This fact determines the possibility that this phase undergoes transition to the recurring nematic phase upon cooling. The polymer with  $n = 6$  also forms a “common” high-temperature nematic  $N$  phase with the orthogonal sibotactic groups, which is rather rare in this homologous series. The properties of cyanobiphenyl-containing poly(methylacrylates) with spacers containing 2, 4, 5, 6, and 11 carbon atoms were also investigated. These polymers beginning from  $n = 4$  produce an  $S_{Ad}$  phase, the structure of which is similar to the analogous phase of poly(acrylates). In spite of the structural similarity, the  $S_A$  phase of poly(methacrylates) shows an appreciably higher thermodynamic stability: the heat of fusion for this phase is greater than the corresponding values for poly(acrylates) by 4–5 J/g. It appears that this additional stabilization is explained by the interaction of the portions of poly(methacrylic) chains arranged parallel to each other in the smectic layer.