

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2001, том 43, № 1, с. 5–19

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:536.4:539.199

СИНТЕЗ, ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕЛЕКТИВНО ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ И ПРОТОНИРОВАННЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ С ФЕНИЛБЕНЗОАТНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ¹

© 2001 г. Е. Б. Барматов*, Тао Юнцзе*, Г. Ф. Колбина**, И. Н. Штеникова**,
Н. Ахмедов*, М. В. Козловский***, В. П. Шибаев*

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

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

***Институт кристаллографии Российской академии наук
117333 Москва, Ленинский пр., 59

Поступила в редакцию 25.01.2000 г.

Принята в печать 27.06.2000 г.

Получен ряд новых гребнеобразных ЖК-полиметакрилатов, протонированных и селективно дейтерированных в основную полимерную цепь и ароматическое кольцо фенилбензоатного мезогенного фрагмента. Методами ДСК, поляризационной микроскопии и рентгеновского рассеяния изучено фазовое поведение и структура ЖК-полимеров. Исследовано влияние длины концевой алифатической группы и ММ на фазовое поведение ЖК-полиметакрилатов. С увеличением длины алифатической концевой группы наблюдается тенденция к образованию смектических фаз и рост температуры изотропизации полимеров. Определены основные молекулярно-массовые, гидродинамические и конформационные характеристики полимеров – сегмент Куна (65 Å), величина оптической анизотропии сегмента $\alpha_1 - \alpha_2 = -110^{-25}$ см³, а также величина ДЛП в потоке $[n]/[\eta] = -2 \times 10^{-10}$.

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью гребнеобразных ЖК-полимеров является их способность образовывать ориентированные структуры во внешнем магнитном поле [1–3]. Среди многообразия методов исследования ориентационной структуры ЖК-полимеров особенно перспективными являются спектроскопия ЯМР ²Н [4–6] и малоугловое нейтронное рассеяние [7–9], позволяющие изучать порядок отдельных фрагментов макромолекулы после их селективного дейтерирования, а также конформацию полимерной цепи в ЖК-состоя-

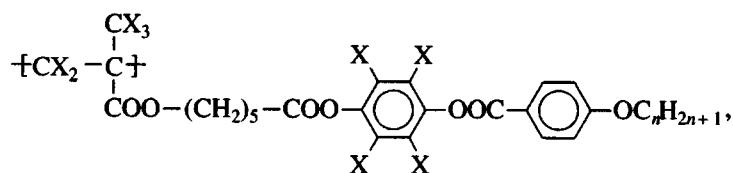
нии. Тем не менее широкое применение данных методов сдерживается тем, что они предполагают использование селективно дейтерированных образцов, синтез которых является дорогостоящей и трудоемкой задачей.

Настоящая работа – это первый шаг на пути исследования ориентационного и конформационного поведения макромолекул гребнеобразных ЖК-полимеров.

Целью работы являлось:

1) синтез селективно дейтерированных ЖК-мономеров на основе эфиров метакриловой кислоты и соответствующих полимеров с различной длиной алифатической связки $n = 1–4$:

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33390).



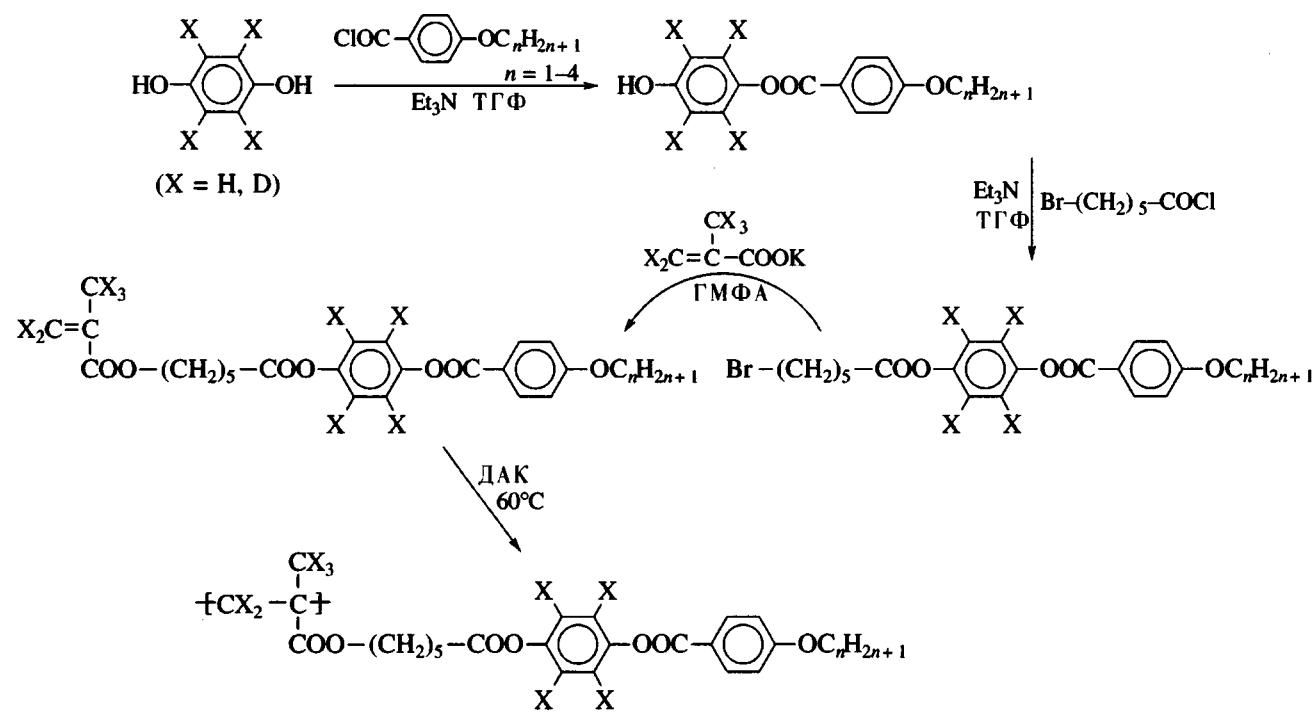
где $\text{X} = \text{H}, \text{D}$; $n = 1$ (П-1), 2 (П-2), 3 (П-3) и 4 (П-4);

2) исследование фазового поведения и структуры мономеров и полимеров методами ДСК, поляризационной микроскопии и рентгеновского анализа; 3) фракционирование полимеров, определение их молекулярно-массовых, гидродинамических и конформационных характеристик в растворах; 4) изучение влияния длины концевой алифатической группы и ММ на фазовое поведение ЖК-полиметакрилатов.

В наших последующих публикациях будет рассмотрено ориентационное поведение и конформация полимерных цепей [9] синтезированных в настоящей работе гребнеобразных ЖК-полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЖК-мономеры М-1–М-4 получали по приведенной ниже схеме.



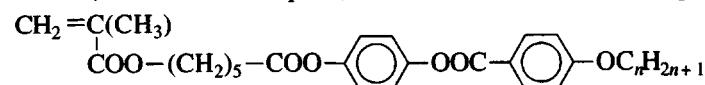
Для синтеза дейтерированных мономеров использовали методики, разработанные для получения обычных протонированных мономеров [1, 9]. Химические формулы, фазовые переходы и хим. сдвиги ПМР-спектров мономеров, синтезированных в настоящей работе, приведены в табл. 1.

Гидрохинон- d_4 получали по методике, описанной в работе [10]. 30 г гидрохинона, 100 мл D_2O (99.9% D) и 2 мл D_2SO_4 (99.7% D) кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 5 суток. Раствор охлаждали, отфильтровывали гидрохи-

нон и повторяли описанную выше процедуру. Степень дейтерирования $98 \pm 0.2\%$. Выход 80%.

Метакрилат- d_5 калия получали следующим образом. К смеси метилметакрилата- d_8 (99.4% D) и D_2O (99.9% D) добавляли эквимольное количество KOH. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при $50^\circ C$ до полного растворения метилметакрилата. Полученный раствор частично упаривали на роторном испарителе; калийную соль метакриловой кислоты высаживали этил-

Таблица 1. Фазовые переходы и хим. сдвиги ПМР-спектров гидрированных мономеров общей формулы



Мономер	<i>n</i>	Фазовые переходы, °C	Химические сдвиги δ, м. д.
M-1	1	K 60 I (N 43 I)	8.12 (д, 2H, Ph); 7.19 (д, 2H, Ph); 7.10 (д, 2H, Ph); 6.95 (д, 2H, Ph); 6.1 (д, 1H, <i>транс</i> -H ₂ C=C); 5.55 (д, 1H, <i>цик</i> -H ₂ C=C); 4.15 (т, 2H, COO-CH ₂); 3.81 (с, 3H, OCH ₃); 2.61 (т, 2H, CH ₂ -COO); 1.95 (с, 3H, CH ₃); 1.5–1.9 (6H, CH ₂).
M-2	2	K 75 I (N 58 I)	8.12 (д, 2H, Ph); 7.19 (д, 2H, Ph); 7.10 (д, 2H, Ph); 6.95 (д, 2H, Ph); 6.1 (д, 1H, <i>транс</i> -H ₂ C=C); 5.55 (д, 1H, <i>цик</i> -H ₂ C=C); 4.15 (т, 2H, COO-CH ₂); 3.95 (с, 2H, OCH ₂); 2.61 (т, 2H, CH ₂ -COO); 1.95 (с, 3H, CH ₃); 1.5–1.9 (6H, CH ₂); 1.15 (т, 3H, CH ₂ -CH ₃).
M-3	3	K 67 I (N 45 I)	8.12 (д, 2H, Ph); 7.19 (д, 2H, Ph); 7.10 (д, 2H, Ph); 6.95 (д, 2H, Ph); 6.1 (д, 1H, <i>транс</i> -H ₂ C=C); 5.55 (д, 1H, <i>цик</i> -H ₂ C=C); 4.15 (т, 2H, COO-CH ₂); 3.95 (т, 2H, OCH ₂); 2.61 (т, 2H, CH ₂ -COO); 1.95 (с, 3H, CH ₃); 1.4–1.9 (8H, CH ₂); 1.05 (т, 3H, CH ₂ -CH ₃).
M-4	4	K 55 N 58 I	8.12 (д, 2H, Ph); 7.19 (д, 2H, Ph); 7.10 (д, 2H, Ph); 6.95 (д, 2H, Ph); 6.1 (д, 1H, <i>транс</i> -H ₂ C=C); 5.55 (д, 1H, <i>цик</i> -H ₂ C=C); 4.15 (т, 2H, COO-CH ₂); 3.98 (т, 2H, OCH ₂); 2.61 (т, 2H, CH ₂ -COO); 1.95 (с, 3H, CH ₃); 1.4–1.9 (10H, CH ₂); 0.98 (т, 3H, CH ₃).

ацетатом и отфильтровывали. Степень дейтерирования $99.0 \pm 0.2\%$. Выход 90%.

ММ полимеров определяли методом ГПХ (“Knauf”), используя ПС-стандарты. Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” (скорость нагревания 10 град/мин). Микроскопические измерения осуществляли на поляризационном микроскопе “ПОЛАМ-Р-211”, снабженном нагревательной системой “Mettler FP 82”. ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре MSL-500 фирмы “Bruker”, растворитель дейтерохлороформ.

ДЛП в потоке *Δt* образцов и фракций гребнеобразных полимеров в диоксане изучали визуальным методом в динамооптиметре с внутренним ротором высотой *h* = 4 см; величина зазора между ротором и статором $ΔR$ составляла 0.0315 см, что позволяло проводить измерения зависимости $Δt - f(g)$, где *g* – градиент скорости потока, до величины *g* = = 6000 с⁻¹, не нарушая ламинарности потока.

Оптический коэффициент сдвига [11], равный $[n]/[\eta] = Δt/g(\eta - η_s)$, экспериментально определяется путем двойной экстраполяции наблюдаемого ДЛП на нулевой градиент скорости потока *g* → 0 и на нулевую концентрацию раствора *c* → 0: $[n] = Δt/gc\eta_s$, где η_s – вязкость растворителя.

Характеристические вязкости растворов в диоксане $[\eta]$ измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда (время течения диоксана $t_s = 116.9$ с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономеров и полимеров

Использованная нами схема синтеза протонированных и селективно дейтерированных метакриловых мономеров M-1–M-4 позволяет получать как обычные протонированные, так и селективно дейтерированные мономеры.

Для синтеза мономеров, содержащих селективно дейтерированное ароматическое кольцо, использовали гидрохинон-d₄. Степень дейтерирования продуктов определяли на стадии получения мезогенной группы и мономера. На рис. 1а–1в приведены ПМР-спектры *n*-(ε-бромкапроилоксифенил-d₄)-*n*'-метоксибензоата и M-3-d₅² дейтерированных в ароматическое кольцо мезогенной группы. На спектрах ПМР в области 7.1 и 7.2 м. д. присутствуют малоинтенсивные остаточные сигналы *o*- и *m*-протонов ароматического кольца. На рис. 1в представлен ПМР-спектр мономера M-3-d₅ с протонированным ароматическим кольцом. Степень дейтерирования соединений, определенная из анализа интегральных интенсивностей остаточных

² Буква d в сокращенном названии мономеров соответствует дейтерированным образцам, а цифра показывает число атомов дейтерия в мезогенной группе (d₄) или в основной цепи (d₅).

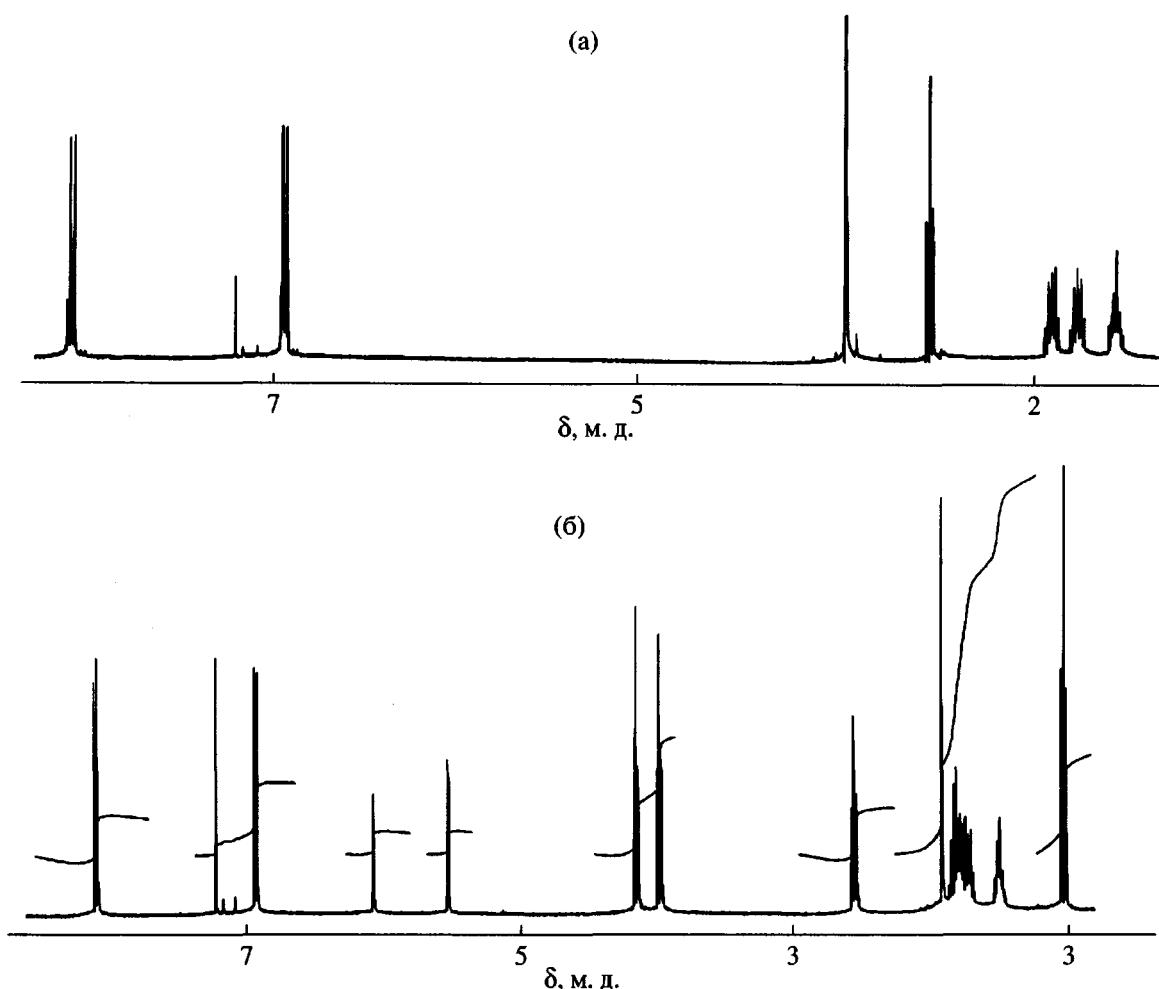
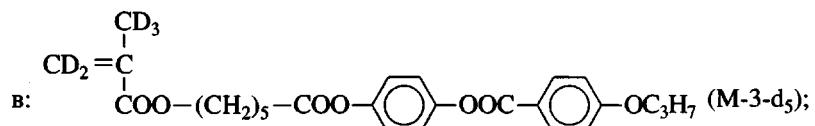
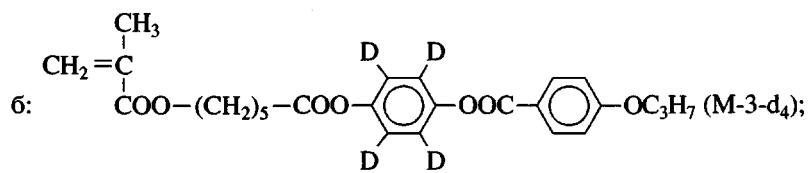
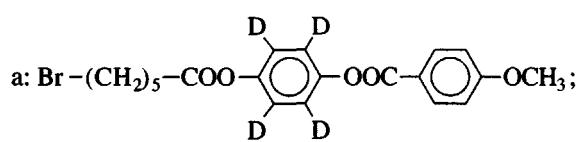


Рис. 1. ПМР (а–в) и фрагменты ЯМР ^{13}C (г–е) спектров селективно дейтерированных соединений в хлороформе- d_1 .



г: M-3-d_4 ; д, е: M-3-d_5 .

протонов составила $98.0 \pm 0.2\%$. Заметим, что степень дейтерирования задается на стадии получения гидрохинона- d_4 и практически не изменяется в процессе последовательных реакций синтеза мо-

номера. Это является результатом выбора оптимальной схемы синтеза, в которой отсутствуют стадии, где возможен обратный обмен дейтерия на протий.

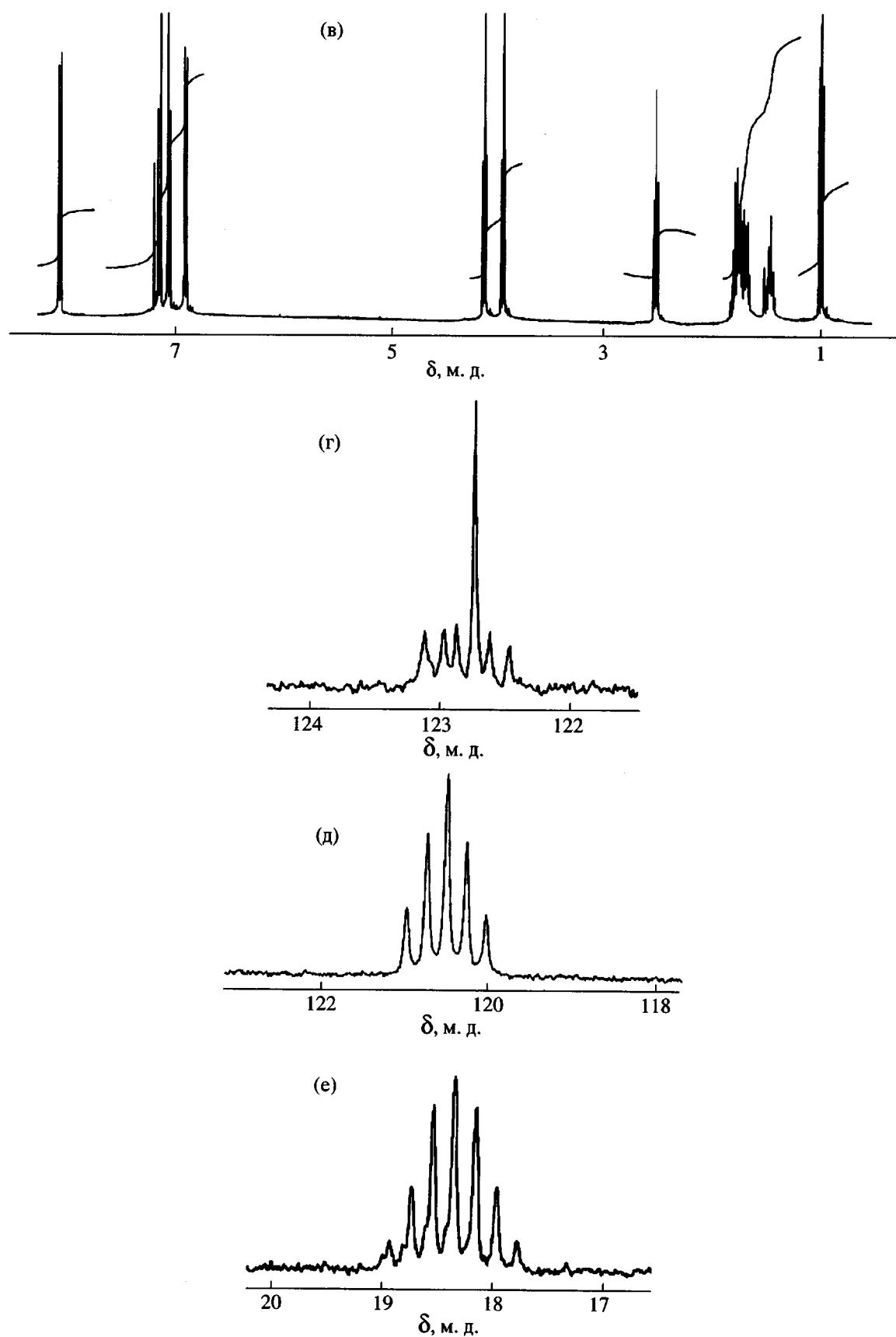


Рис. 1. Окончание.

Исходным реагентом для получения дейтерированных в основную цепь полимеров служил метилметакрилат- d_8 , из которого реакцией щелочного гидролиза был получен метакрилат- d_5 калия. Для синтеза дейтерированных мономеров использовали те же условия, что и для синтеза обычных недейтерированных соединений (длительное перемешивание реакционной смеси при температуре 40°C в свежеперегнанном ГМФА). Мономер чистили методом колоночной хроматографии на силикагеле, растворитель – смесь толуол : этилацетат (9 : 1). Контроль степени дейтерирования проводили методом ПМР-спектроскопии.

Из ПМР-спектра мономера M-3- d_5 (рис. 1) видно, что в области 6.09, 5.51 и 1.90 м. д. практически отсутствуют сигналы, отвечающие олефиновым протонам. На рис. 1б для сравнения представлен спектр мономера M-3- d_4 с протонированной метакриловой группой. Степень дейтерирования мономеров M-1–M-4 оказалась достаточно высокой ($99.0 \pm 0.2\%$).

Дополнительным подтверждением химической структуры полученных соединений является анализ ЯМР ^{13}C -спектров мономеров (рис. 1г–1е). Для мономеров с дейтерированной мезогенной группой в области 122–123.5 м. д. присутствуют два триплета, отвечающих *m*- и *o*-атомам углерода ароматического кольца с константой спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-^2\text{D}$ 15 Гц. Для мономера с дейтерированным метакриловым фрагментом регистрируются две группы сигналов – пентет с хим. сдвигом 120.5 м. д. (CD_2 -группа, $J_{\text{CD}} = 23.8$ Гц) и секстет при 18.3 м. д. (CD_3 -группа, $J_{\text{CD}} = 23.8$ Гц).

Все полученные мономеры – это ЖК-соединения. Фазовое поведение ЖК-мономеров представлено в табл. 1. Видно, что мономеры M-1–M-3 образуют монотропную нематическую фазу. Дальнейшее увеличение длины концевой группы (M-4) приводит к стабилизации ЖК-фазы, следствием чего является образование энантиотропной нематической фазы.

ЖК-полимеры были получены радикальной copолимеризацией соответствующих мономеров в абсолютном толуоле, инициатор ДАК (1–5 мас. %). Полимеры длительно кипятили в этаноле до полного удаления остатков мономера и низкомолекулярных продуктов и далее высаживали этиловым спиртом из раствора в толуоле.

Молекулярно-массовые, гидродинамические и конформационные характеристики полимеров

Фракционирование полимеров проводили методом дробного осаждения этанолом из 1%-ного раствора в толуоле. Получено по три–пять фракций каждого полимера.

В табл. 2 приведены ММ полимеров, определенные методом ГПХ. Все исследованные в данной работе гребнеобразные полимеры характеризуются невысокими значениями характеристической вязкости $[\eta]$ (табл. 3), которым соответствуют средневесовые ММ в интервале $(100\text{--}9) \times 10^3$.

На рис. 2 представлены зависимости $\lg[\eta] = f(\lg M)$ для фракций полимеров П-2 и П-3. Для обоих полимеров эта зависимость описывается единым уравнением Марка–Куна–Хаувинка в виде

$$[\eta] = 5.01 \times 10^{-2} M^{0.5} \quad (1)$$

Как было отмечено в работе [11], показатель степени $a = 0.5$ в уравнении (1) является характерной особенностью полимеров, содержащих мезогенные боковые группы, что, однако, не означает для данного класса полимеров отсутствия объемных эффектов.

Определенную роль в формировании молекулярной конформации могут играть эффекты исключенного объема (дальнодействие). Поэтому для оценки равновесной жесткости молекул полимеров П-2 и П-3 можно воспользоваться теоретическими представлениями, учитывающими это влияние [12]. Построение зависимости $[\eta]/M^{1/2} - f(M^{1/2})$ в соответствии с теорией [12] дает возможность по отсекаемому на оси ординат отрезку определить величину статистического сегмента Куна A . Для полимеров П-2 и П-3 построение этой зависимости по экспериментальным данным табл. 2 и 3 дает прямую (рис. 3), параллельную оси абсцисс, что соответствует показателю степени 0.5 в уравнении (1). Отсекаемый по оси абсцисс отрезок равен $K_\theta = \Phi(A\lambda/M_0)^{1/2}$, где константа Флори $\Phi = 2.8 \times 10^{23}$, проекция длины мономерного звена на продольную ось молекулы $\lambda = 2.5 \times 10^{-8}$ см. Численному значению $K_\theta = 5.4 \times 10^{-2}$ соответствует величина сегмента Куна $A = (58 \pm 5) \times 10^{-8}$ см. Таким

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики протонированных и селективно дейтерированных полимеров

Фракция, №	Протонированные				Дейтерированные в основную полимерную цепь				Дейтерированные в мезогенную группу			
	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	P_n	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	P_n	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	P_n	M_w/M_n
Полимер П-1												
1	28.0	59.0	67	2.11					48.0	68.9	114	1.44
2									27.0	36.0	64	1.33
3									14.6	20.9	35	1.43
4									8.3	13.8	20	1.66
5									3.3	5.5	8	1.70
Полимер П-2												
1	62.0	101.0	143	1.63	63.0	92.0	145		49.0	91.0	113	1.86
2	33.0	42.0	76	1.27	21.0	35.0	48		24.0	44.0	55	1.83
3	12.0	23.0	28	1.92	10.0	14.0	23		12.5	21.5	29	1.72
4	8.0	9.0	18	1.12	9.0	10.0	21					
5	5.0	5.8	12	1.16	6.5	7.2	15					
Полимер П-3												
1	115.0	152.0	253	1.33	220.0	320.0	491	1.5	98.0	142.0	220	1.45
2	48.0	64.0	106	1.33	121.0	142.0	270	1.1	32.0	58.5	71	1.83
3	30.2	34.3	66	1.14	35.0	66.0	78	1.9	12.0	16.0	27	1.33
4	11.9	16.0	26	1.34	11.0	18.0	24	1.6	5.3	8.7	12	1.64
Полимер П-4												
1	243.0	390.0	526	1.61	248.0	367.0	537	1.47	78.5	134.0	170	1.7
2	90.6	128.0	196	1.41	88.9	127.0	192	1.43	40.0	64.0	87	1.6
3	36.2	41.8	78	1.16	36.4	42.5	92	1.17	17.7	33.0	38	1.86
4	13.2	17.8	29	1.35	12.9	17.0	28	1.32	7.1	12.8	15	1.8

образом, полученная оценка величины A указывает на повышенную равновесную жесткость молекул исследуемых полимеров. Это свойство характерно для макромолекул, содержащих мезогенные боковые группы [10]. Именно взаимодействие боковых мезогенных групп определяет повышенную равновесную жесткость молекул такого типа и ту внутримолекулярную упорядоченность, которая способствует образованию различных мезоморфных структур в расплаве.

Повышенная равновесная жесткость макромолекул может свидетельствовать также о существенном влиянии на конформацию молекулы эффектов ближнего взаимодействия и требует при анализе свойств молекулы учета именно этих ее особенностей. Для количественной оценки равновесной жесткости исследуемых полимеров в настоящей работе была использована модель жестких персистентных цепей с учетом роли ближнего взаимодействия. Для таких макромолекул уравне-

Таблица 3. Оптические и гидродинамические характеристики полимеров П-1–П-3 в диоксане

Полимер	Фракция, №	$[\eta] \times 10^{-2}$	$[n]/[\eta] \times 10^{10}$
П-1	1	0.11	-1.8...-2.0
П-2	1	0.186	~-2.0
	2	0.078	
	3	0.06	
	4	0.058	
П-3	1	0.20	-2...-2.5
	2	0.16	
	3	0.098	
	4	0.074	

ние, описывающее зависимость характеристической вязкости от ММ, имеет следующий вид [13]:

$$\left(\frac{M^2}{[\eta]}\right)^{1/3} = \phi^{-1/3} (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + \\ + 0.73\phi^{-1/3} M_L \left(\ln \frac{A}{d} - 0.75 \right), \quad (2)$$

где все обозначения прежние, а d – гидродинамический диаметр молекулярной цепи. Из рис. 3 видно, что уравнение (2) хорошо соблюдается и экспериментальные точки ложатся на прямую линию, наклон которой равен $\Phi^{-1/3}(M_L/A)^{1/2} = 2.5$.

Данному наклону соответствует величина сегмента Куна $A = (65 \pm 5) \times 10^{-8}$ см. Следовательно, количественная оценка жесткости, рассчитанная с учетом протекаемости молекулярного клубка, хорошо совпадает с ранее полученной. Это означает, что повышенная равновесная жесткость исследуемых макромолекул задается в первую очередь влиянием близких взаимодействий боковых мезогенных групп полимера. Важно подчеркнуть здесь, что использование формулы (2), следующей из теории жестких персистентных цепей [13], дает разумную величину гидродинамического перечного размера молекулы.

Величине отсекаемого на оси ординат отрезка, равного 0.6×10^2 , соответствует значение $d = (22 \pm 5) \times 10^{-8}$ см. Сравнительно большая величина d отражает гребнеобразную структуру макромолекул, содержащих довольно длинные боковые цепи. Полученное значение равновесной жесткости совпадает с ранее проведенными оценками для мезогенных гребнеобразных полимеров [11].

Оптические свойства полимеров подобной структуры впервые изучены при столь малых ММ. Как видно из рис. 4, зависимости Δn от градиента скорости g линейны и проходят через начало координат, т.е. исследуемые растворы в диоксане молекулярно-дисперсны.

Наблюдаемое ДЛП имеет отрицательный знак. Это означает, что поляризуемость молекул в направлении наибольшей протяженности (основной цепи) меньше, чем в перпендикулярном направле-

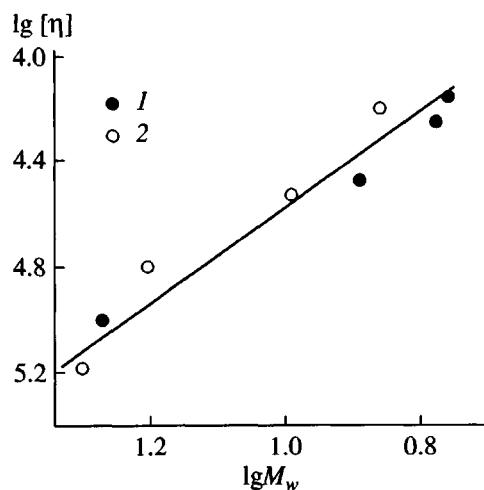


Рис. 2. Зависимость $lg[\eta]$ от $lg M$ для полимеров П-2 (1) и П-3 (2) в диоксане.

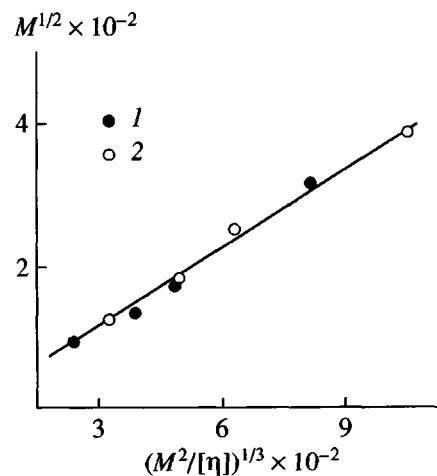


Рис. 3. Зависимость $M^2/[\eta]$ от $M^{1/2}$ для полимеров П-2 (1) и П-3 (2) в диоксане.

нии (боковой цепи), что также является свойством, характерным для гребнеобразных полимеров.

Из табл. 3 видно, что для всех исследованных образцов П-1–П-3 величина $[n]/[\eta] = -2 \times 10^{-10}$ отрицательна. Отрицательная анизотропия молекулы очень мала, что связано с наличием спейсера, обеспечивающего достаточную подвижность боковых групп. Последнее приводит к компактизации макромолекулы в целом и уменьшению оптической анизотропии, несмотря на наличие оптически анизотропных бензольных колец в боковых мезогенных группах. Различие в длинах концевых групп при этом не влияет на величину динамооптического коэффициента. Это определяется тем, что сами концевые группы оптически мало анизотропны.

Для полимеров П-2 и П-3 оптическая анизотропия (ДЛП) исследована в десятикратном интервале изменения ММ. При этом величина $[n]/[\eta]$ не зависит от ММ. Этот экспериментальный факт означает, что, по-видимому, жесткости цепи недостаточно, чтобы проявилась зависимость оптической анизотропии от ММ [11]. С другой стороны, исследуемые макромолекулы не являются олигомерами, для которых должна существовать зависимость величины $[n]/[\eta]$ от длины молекулы.

Независимость оптического коэффициента сдвига от ММ позволяет в соответствии с теорией [11] определить оптическую анизотропию сегмента Куна $\alpha_1 - \alpha_2 = -25.5 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Однако, поскольку измерения ДЛП выполнены в растворителе, показатель преломления которого не равен показателю преломления полимера, приведенная выше оптическая анизотропия является суммой собственной анизотропии сегмента и анизотропии формы. Оптический эффект формы положителен и определяется как жесткостью молекулы (эффект микроформы), так и ММ полимера (эффект макроформы). Это означает, что собственная оптическая анизотропия исследуемых полимеров может быть значительно больше по модулю. Оценка эффекта микроформы выполнена по формуле [11]

$$([n]/[\eta])f_s = \\ = [(n_s^2 + 2)^2(n_k^2 - n_s^2)^2/180\pi RTn_s^3\rho](L_2 - L_1)_s M_0 S, \quad (3)$$

где n_s и n_k – показатели преломления растворителя и полимера соответственно; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; ρ – плотность полимера; $(L_2 - L_1)_s$ – численный коэффициент, определяющий асимметрию формы сегмента (принят в данной оценке равным π [11]); S – число мономерных звеньев в сегменте.

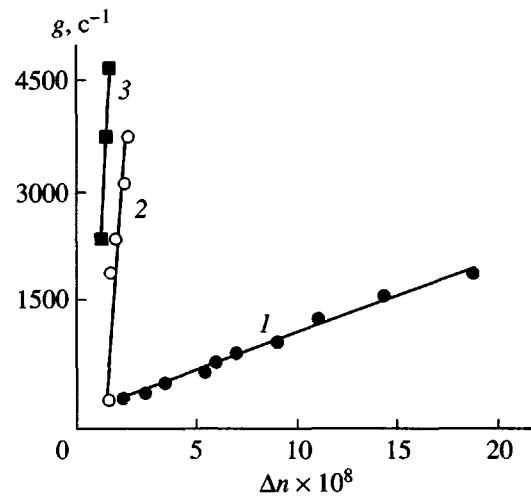


Рис. 4. Связь величины Δn с градиентом скорости g для полимеров П-1 (1), П-2 (2) и П-3 (3). $c \times 10^2 = 10.3$ (1), 4.27 (2) и $2.2 \text{ г}/\text{см}^3$ (3).

Для исследуемых полимеров $S = A/\lambda = 60 \times 10^{-8}/2.5 \times 10^{-8} = 24$. Расчет, выполненный по формуле (3), дает величину $([n]/[\eta])f_s = 7.2 \times 10^{-10}$. Такая оценка показывает, что величина собственной анизотропии сегмента может составить -9×10^{-10} , т.е. значение его оптической анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2 = -110^{-25} \text{ см}^3$. Это хорошо коррелирует с величинами, полученными ранее для гребнеобразных полиметакрилатов с гибкими связями в боковых мезогенных группах [14].

Фазовое поведение ЖК-полимеров

Фазовое поведение ЖК-полимеров изучали методами поляризационной микроскопии, ДСК и рентгенографии. В табл. 4 суммированы данные по фазовому состоянию протонированных и селективно дейтерированных фракций ЖК-полиметакрилатов.

Полимер П-1. Полимер П-1 во всем интервале ЖК-состояния образует только нематическую фазу. При отжиге образцов в ЖК-фазе происходит формирование мраморной текстуры (рис. 5а), а на ДСК-кривых (рис. 6, кривая 1) присутствует единственный эндотермический пик с теплотой плавления 1.0–1.2 Дж/г. На рентгенограмме полимера П-1 наблюдается один широкоглавый рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 4.9 Å, при полном отсутствии малоугловых пиков.

Полимеры П-2 и П-3. При охлаждении образцов полимеров П-2 и П-3 ниже температуры пропадания в узком температурном интервале

Таблица 4. Фазовое поведение протонированных и селективно дейтерированых полимеров

Фракция, №	Гидрированные	Дейтерированные в основную полимерную цепь	Дейтерированные в мезогенную группу
Полимер П-1			
1	<i>G 34 N 118 I</i>		<i>G 34 N 121 I</i> <i>G 34 N 119 I</i> <i>G 34 N 117 I</i> <i>G 34 N 116 I</i> <i>G 32 N 113 I</i>
Полимер П-2			
1	<i>G 43 S_A 128 N 141 I</i>	<i>S_A 128 N 141 I</i>	<i>S_A 127 N 139 I</i>
2	<i>G 43 S_A 127 N 140 I</i>	<i>S_A 124 N 134 I</i>	<i>S_A 127 N 138 I</i>
3	<i>G 43 S_A 122 N 133 I</i>	<i>S_A 118 N 127 I</i>	<i>S_A 125 N 135 I</i>
4	<i>G 40 S_A 118 N 128 I</i>	<i>S_A 115 N 127 I</i>	
5	<i>G 40 S_A 106 N 121 I</i>	<i>S_A 105 N 122 I</i>	
Полимер П-3			
1	<i>G 46 S_A 92 N 113 I</i>	<i>S_A 119 N 130 I</i>	<i>S_A 119 N 128 I</i>
2	<i>G 45 S_A 90 N 111 I</i>	<i>S_A 117 N 127 I</i>	<i>S_A 117 N 124 I</i>
3	<i>G 45 S_A 91 N 109 I</i>	<i>S_A 116 N 125 I</i>	<i>S_A 114 N 122 I</i>
4	<i>G 43 S_A 90 N 98 I</i>	<i>S_A 115 N 123 I</i>	<i>S_A 90 N 111 I</i>
Полимер П-4			
1	<i>G 40 S_X 83 S_A 137 N 139 I</i>	<i>G 40 S_X 81 S_A 138 N 140 I</i>	<i>G 40 S_X 81 S_A 135 N 140 I</i>
2	<i>G 40 S_X 78 S_A 135 N 137 I</i>	<i>G 40 S_X 79 S_A 135 N 137 I</i>	<i>G 40 S_X 80 S_A 135 N 140 I</i>
3	<i>G 40 S_X 77 S_A 133 N 135 I</i>	<i>G 40 S_X 78 S_A 133 N 135 I</i>	<i>G 40 S_X 77 S_A 133 N 135 I</i>
4	<i>G 40 S_X 72 S_A 128 N 130 I</i>	<i>G 40 S_X 72 S_A 126 N 128 I</i>	<i>G 38 S_X 70 S_A 120 N 125 I</i>

(5–14°C) происходит формирование характерной для нематической фазы мраморной текстуры. Дальнейшее понижение температуры приводит к появлению веерной текстуры, указывающей на образование смектической фазы (рис. 5б). На ДСК-кривых (рис. 6, кривые 2 и 3) присутствует один эндотермический пик, т.е. суммарная теплота плавления смектической и нематической фаз составляет величину 1.8–2.5 Дж/г.

На дифрактограммах полимера П-3 (рис. 7а) виден слабоинтенсивный малоугловой рефлекс,

соответствующий межплоскостному расстоянию 37 Å. В области больших углов рассеяния имеется широкий дифракционный максимум $D = 4.7$ Å. При ориентации образцов полимеров П-2 и П-3 малоугловые рефлексы превращаются в экваториальные точки, а широкоугловой рефлекс расщепляется на две дуги в меридиональном направлении. Подобный характер распределения рефлексов указывает на образование S_A -фазы. При повышении температуры малоугловой рефлекс исчезает, что соответствует переходу полимера П-3 в нематическую фазу.

Полимер П-4. Обнаружено, что при охлаждении полимера из изотропного расплава образуется нематическая фаза, о чем свидетельствует наличие мраморной текстуры. Нематическая фаза существует в узком температурном интервале ($\sim 2^\circ\text{C}$) между изотропным расплавом и S_A -фазой. На рис. 6 (кривая 4) приведена ДСК-кривая для фракций 1 полимера П-4. Видно, что переход полимера из S_A -фазы в нематическую фазу и последующее плавление полимера в изотропный расплав проявляется на ДСК-кривых в виде одного пика с суммарной теплотой 2.0–2.4 Дж/г (табл.4).

На рис. 7 приведены дифрактограммы полимера при различных температурах. В S_A -фазе существует один диффузный $D = 4.6 \text{ \AA}$ и два слабоинтенсивных малоугловых рефлекса $d_1 = 36.4 \text{ \AA}$, $d_2 = 18.1 \text{ \AA}$ (105°C). Анализ ориентированного в магнитном поле образца (рис. 8а) показал характерное расщепление малоугловых и широкоугловых рефлексов во взаимно перпендикулярных направлениях, что свидетельствует об образовании S_A -фазы.

При охлаждении образца в пределах S_A -фазы параметры слоевой упаковки мезогенных групп практически не изменяются (рис. 9). Однако при понижении температуры ниже 80°C происходит скачкообразное увеличение интенсивности малоугловых рефлексов. В интервале 30 – 80°C полимер характеризуется следующими параметрами слоевой упаковки: $D = 4.47$, $d_1 = 43.4$, $d_2 = 21.7$, $d_3 = 16.0 \text{ \AA}$. Таким образом, для низкотемпературной смектической фазы наблюдается изменение характера упаковки мезогенных фрагментов. В обсуждаемой смектической фазе существенно увеличивается (на 7 \AA) толщина смектического слоя по сравнению с S_A -фазой, причем установившийся характер упаковки не изменяется во всем температурном интервале (от 80 до 30°C) ее существования. Превращение одной смектической фазы в другую сопровождается фазовым переходом первого рода, о чем свидетельствует характерный пик на ДСК кривых с теплотой 2.0–2.3 Дж/г (рис. 6).

На рис. 8б представлена малоугловая текстурорентгенограмма полимера в низкотемпературной смектической фазе. Сложный характер расщепления малоугловых рефлексов не позволяет идентифицировать данную фазу как S_A или S_C . В то же время данная фаза не является упорядоченной, о чем свидетельствует диффузный характер широкоуглового рефлекса, а также недостаточно высокая теплота плавления. К сожалению, в настоящее время авторы статьи не могут сделать точного отнесения типа низкотемператур-

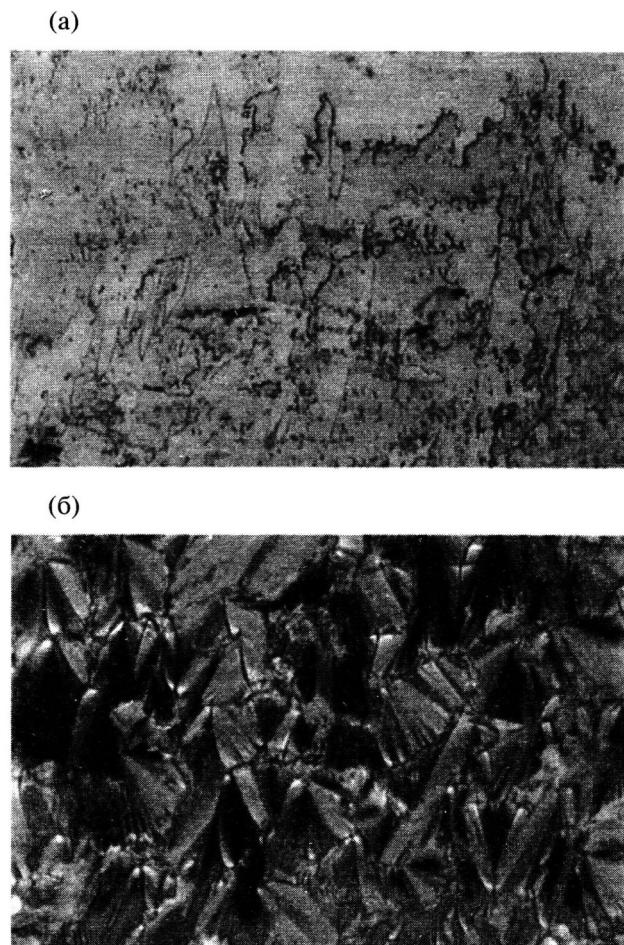


Рис. 5. Характерные оптические текстуры нематической (а) и S_A (б) фаз ЖК-полимеров П-1–П-4.

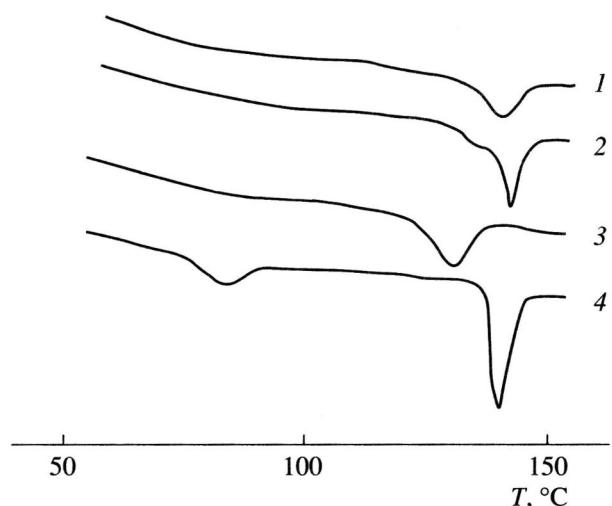


Рис. 6. Кривые ДСК для первых фракций ЖК-полимеров П-1 (1), П-2 (2), П-3 (3) и П-4 (4).

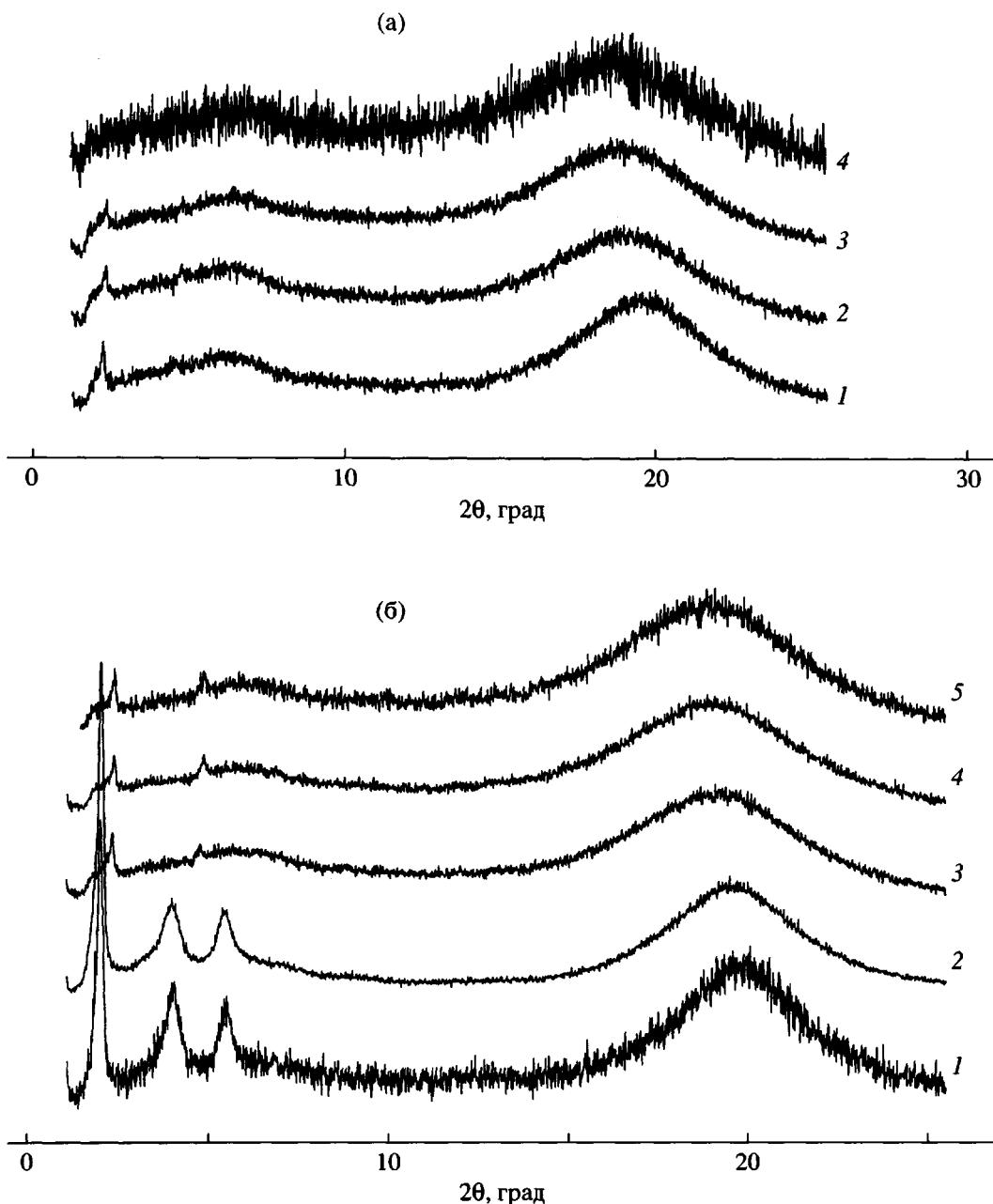


Рис. 7. Дифрактограммы фракций 2 полимеров П-3 (а) и П-4 (б) при 26 (1), 75 (2), 90 (3), 105 (4) и 118°C (5).

ной смектической фазы, поэтому в дальнейшем изложении материала эта фаза будет обозначаться как смектик X (S_x).

Влияние ММ и длины концевой группы на фазовое состояние ЖК-полимеров

На рис. 10 приведены фазовые диаграммы исследованных ЖК-полимеров. Для всех полимеров П-1–П-4 наблюдается однотипный характер

изменения температур просветления от ММ полимеров. Для полимеров со степенью полимеризации 20–50 температуры просветления $T_{пр}$ сильно зависят от ММ. Для более длинных полимерных цепей $T_{пр}$ меняется незначительно. Аналогичный характер зависимости наблюдается также для переходов $N-S_A$ и S_A-S_X . В свою очередь температуры стеклования полиметакрилатов практически не зависят от степени полимеризации. Зависимости температур фазовых переходов от ММ неодно-

кратно описаны в литературе и объясняются влиянием концевых групп макромолекул, увеличивающих дефектность ЖК-структуры при уменьшении ММ. При этом важно отметить, что протонированные и дейтерированные образцы полимеров при близких значениях ММ имеют сходные значения температур фазовых переходов. Представленные на рис. 10 фазовые диаграммы наглядно демонстрируют, что экспериментальные точки, соответствующие значениям температур переходов для протонированных и дейтерированных полимеров, группируются вблизи одних и тех же кривых.

Как следует из рассмотрения фазового поведения ЖК-полимеров, длина концевой алифатической группы существенно влияет как на природу мезофаз, так и на температуры фазовых переходов. Если полимер с длиной алифатической развязки $n = 1$ образует только нематическую фазу, то для $n = 2-4$ наблюдается формирование помимо нематической также смектических фаз. С ростом n хорошо прослеживается тенденция увеличения температурного интервала существования смектических фаз. Это может быть объяснено тем, что у полимеров с короткой концевой группой латеральные взаимодействия выражены не ярко. В связи с этим боковые взаимодействия мезогенных групп не могут стабилизировать образование слоистой структуры. При удлинении аллоксильной цепи внутри- и межмолекулярные латеральные взаимодействия увеличиваются, что усиливает общую поляризуемость мезогенных фрагментов. Как следствие, по мере увеличения длины аллоксильной концевой группы "нематогенность" полимера должна уменьшаться, а "смектогенность" возрастать.

Анализ фазового поведения показывает, что с увеличением длины концевой группы возрастает термостабильность (температурный интервал между температурой стеклования и просветления) мезофазы. Обнаружено, что характер данной закономерности не монотонен, что проявляется в существовании эффекта типа "четный–нечетный". Из рис. 11 (кривая 1) видно, что для полимеров с четным значением n температура изотропизации выше, чем для нечетных соседних гомологов. Интересно отметить, что аналогичный характер зависимости температур плавления реализуется также для ЖК-мономеров (кривая 2).

В заключение сопоставим свойства исследованных в настоящей работе ЖК-полиметакрилатов и полученных ранее ЖК-полимеров с теми же мезогенными группами, но имеющими полиакриловую полимерную цепь. Обнаружено, что для полимеров с близкими степенями полимеризации и мезогенными группами одинаковой химической

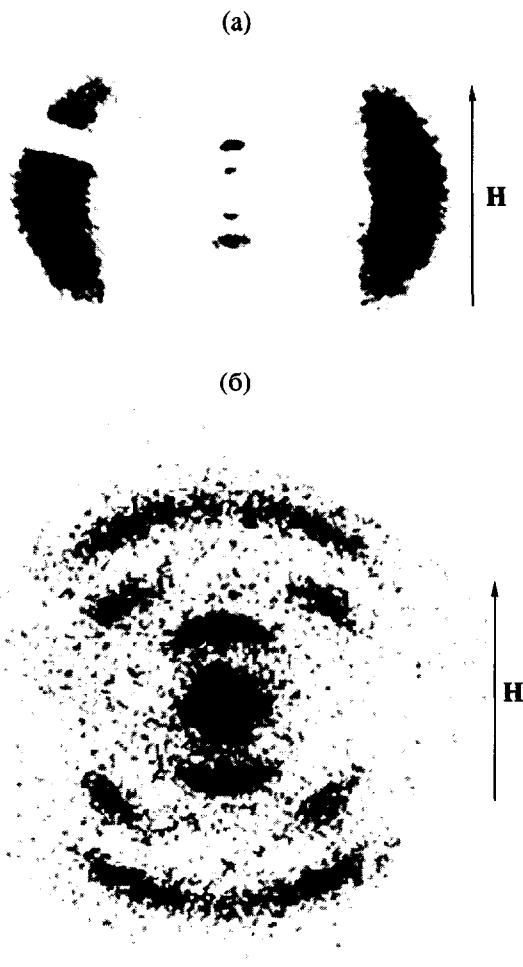


Рис. 8. Тектуррентгенограммы ориентированного в магнитном поле полимера П-4 (фракция 2) в S_A (а) и S_X (б) фазах. На рис. 8б приведены только малоугловые рефлексы.

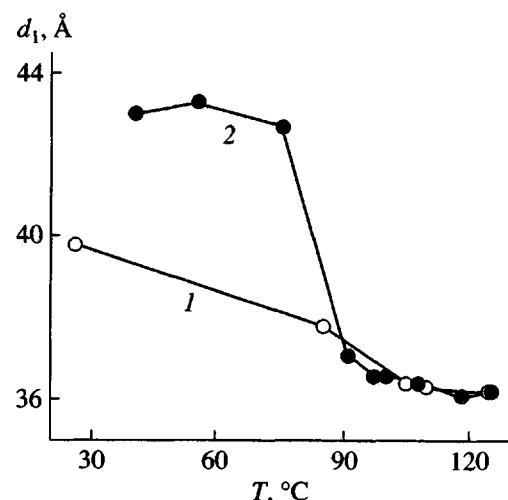


Рис. 9. Температурная зависимость параметра слоевой упаковки d_1 для фракции 2 полимера П-4 в режиме нагревания (1) и охлаждения (2).

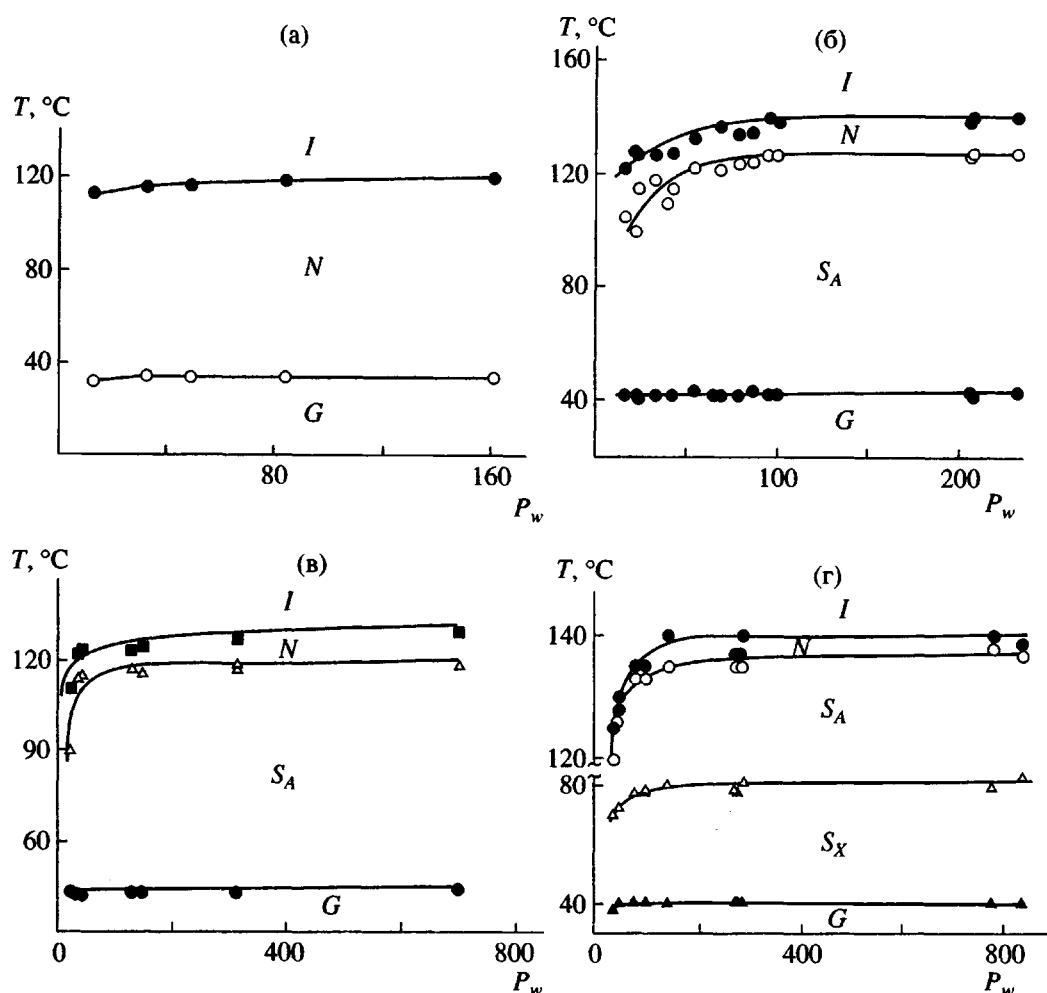


Рис. 10. Зависимость температур переходов от степени полимеризации для гребнеобразных ЖК-полимеров П-1 (а), П-2 (б), П-3 (в) и П-4 (г).

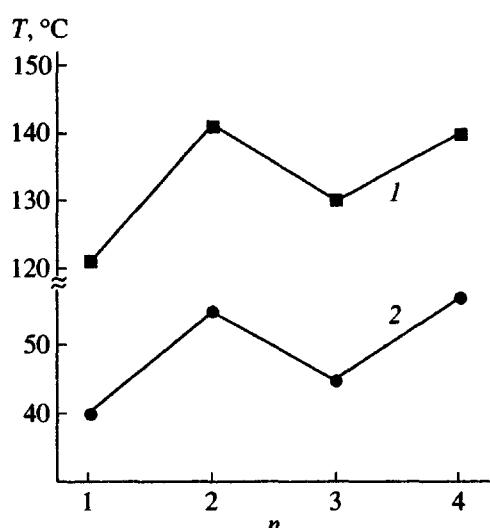


Рис. 11. Влияние длины концевой алcoxигруппы n на температуру просветления ЖК-полимеров П-1–П-4 со среднечисленной степенью полимеризации 64–78 (1) и ЖК-мономеров (2).

природы наблюдаются следующие закономерности. Во-первых, полиакриловые полимеры имеют более высокие температуры плавления и более низкие температуры стеклования. Это приводит к тому, что термостабильность ЖК-фазы полиакрилатов на 20–30°C выше, чем для полимеров, имеющих метакриловую цепь. Во-вторых, наличие объемной метильной группы в полимерной цепи сильно ограничивает кинетическую гибкость полиметакрилатов, что существенно обедняет набор фазовых состояний. Если для синтезированных в настоящей работе полимеров реализуются в основном только N - и S_A -фазы, то для полиакриловых полимеров помимо перечисленных фаз формируются также TDK [1, 15], упорядоченная колончатая и S_F -фазы [16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shibaev V.P., Freidzon Ya.S., Kostromin S.G. Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by

- Shibaev V.P., Lui Lam. Berlin: Springer-Verlag, 1996. P. 77.
2. Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by McArdle B. Glasgow: Blackie and Son, 1989.
 3. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
 4. Schmidt C., Spiess H.W. Handbook of Liquid Crystals / Ed. by Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.W., Vill V. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. V. 1. P. 595.
 5. Spiess H.W. // Colloid Polym. Sci. 1983. V. 261. № 3. P. 193.
 6. Disch S., Schmidt C., Finkelmann H. // Macromol. Rapid. Commun. 1994. V. 15. P. 303.
 7. Richardson R.M. // Handbook of Liquid Crystals / Ed. by Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.W., Vill V. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. V. 1. P. 680.
 8. Noirez L., Keller P., Cotton J.P. // Liq. Cryst. 1995. V. 18. № 1. P. 129.
 9. Шибаев В.П., Барматов Е.Б., Тао Юнцзе, Richardson R. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1680.
 10. Zimmermann H. // Liq. Cryst. 1989. V. 4. № 6. P. 591.
 11. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
 12. Stockmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. C. 1963. V. 1. P. 137.
 13. Бушин С.В., Цветков В.Н., Лысенко Е.Б., Емельянов В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
 14. Tsvetkov V.N., Andreeva L.N., Tsvetkov N.V. // Polymer Hanbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A. New York: Wiley. 1998. P. VII/745.
 15. Ostrovskii B.I., Sulianov S.N., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. V. 25. № 1. P. 153.
 16. Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 93.

Synthesis, Phase Behavior, and Molecular Characteristics of Selectively Deuterated and Protonated Comb-Shaped Liquid-Crystalline Poly(methacrylates) with Phenyl Benzoate Mesogenic Groups

E. B. Barmatov*, Tao Yuntsze*, G. F. Kolbina**, I. N. Shtennikova*, N. Akhmedov*, M. V. Kozlovskii***, and V. P. Shibaev*

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

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

***Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 59, Moscow, 117333 Russia

Abstract—A series of new comb-shaped LC poly(methacrylates) protonated and selectively deuterated at a polymer backbone and an aromatic ring of a phenyl benzoate mesogenic fragment was synthesized. The phase behavior and structure of LC polymers was studied by DSC, polarization microscopy, and X-ray diffraction. The effects of the length of the end aliphatic group and molecular mass on the phase behavior of LC poly(methacrylates) were revealed. As the length of the end aliphatic group increases, the synthesized polymers show a tendency to the formation of smectic phases and to the growth of isotropization temperatures. The basic molecular mass, hydrodynamic, and conformational characteristics of polymers, such as the Kuhn segment length (65 Å), the optical anisotropy of a segment $\alpha_1 - \alpha_2 \approx -110^{-25} \text{ cm}^3$, and the flow birefringence $[n]/[\eta] \approx -2 \times 10^{-10}$, were determined.