

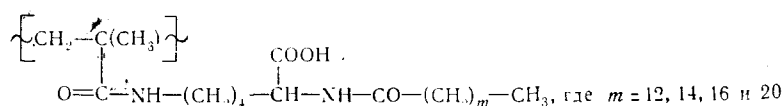
УДК 541(64+8):532.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. ШИБАЕВ, Р. В. ТАЛЬРОЗЕ, Ф. И. КАРАХАНОВА,
А. В. ХАРИТОНОВ, член-корреспондент АН СССР Н. А. ПЛАТЭ

**О ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ
В МОНОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ
N^α-АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ N^ε-МЕТАКРИЛОИЛ-L-ЛИЗИНА**

Используя найденные и развитые в работах (^{1, 2}) концепции о соотношении структуры и свойств гребнеобразных полимеров нами был осуществлен синтез (³) нового типа гребнеобразных полимеров — N^α-ацилпроизводных N^ε-метакрилоил-L-лизина, содержащих в боковой цепи функциональные группы, с ковалентно присоединенными к ним длинными алифатическими заместителями:



Поскольку химическое связывание боковых асимметричных цепей осуществляется лишь по их конечным группам, эти боковые ответвления с полярными группировками можно рассматривать как некий объединенный основной цепью структурно-организованный ансамбль длинноцепочечных молекул, для которого можно ожидать проявления комплекса свойств, ха-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния (Å) и температуры плавления
исследованных мономеров

Соединение	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
	± 1	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,04$	± 1
МАЛ-13	20	11,1	—	4,67	4,25	3,78	—
МАЛ-15	24	12,3	6,2	4,85	4,25	3,65	114
МАЛ-17	28	13,1	6,7	5,03	4,37	3,78	106
МАЛ-21	30	14,9	—	4,96	4,27	3,90	60; 90
ДМАЛ-15	20	—	6,5	4,54	4,13	3,81	68; 74

рактерных для соединений, способных к реализации жидкокристаллического (ж.к.) состояния.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования структуры и свойств мономеров и полимеров N^α-ацилпроизводных N^ε-метакрилоил-L-лизина (МАЛ и ПМАЛ соответственно), с различной длиной алкильного радикала*, свидетельствующие об их ж.к. структуре. В табл. 1 приведены, рассчитанные из рентгенограмм значения межплоскостных расстояний (d) исследованных мономеров и полимеров, а также их температуры плавления ($T_{\text{пл}}$). Видно, что кристаллизация мономер-

* В последующем изложении эти соединения обозначены как МАЛ- n и ПМАЛ- n , где n — число атомов углерода в n -алкильной группе.

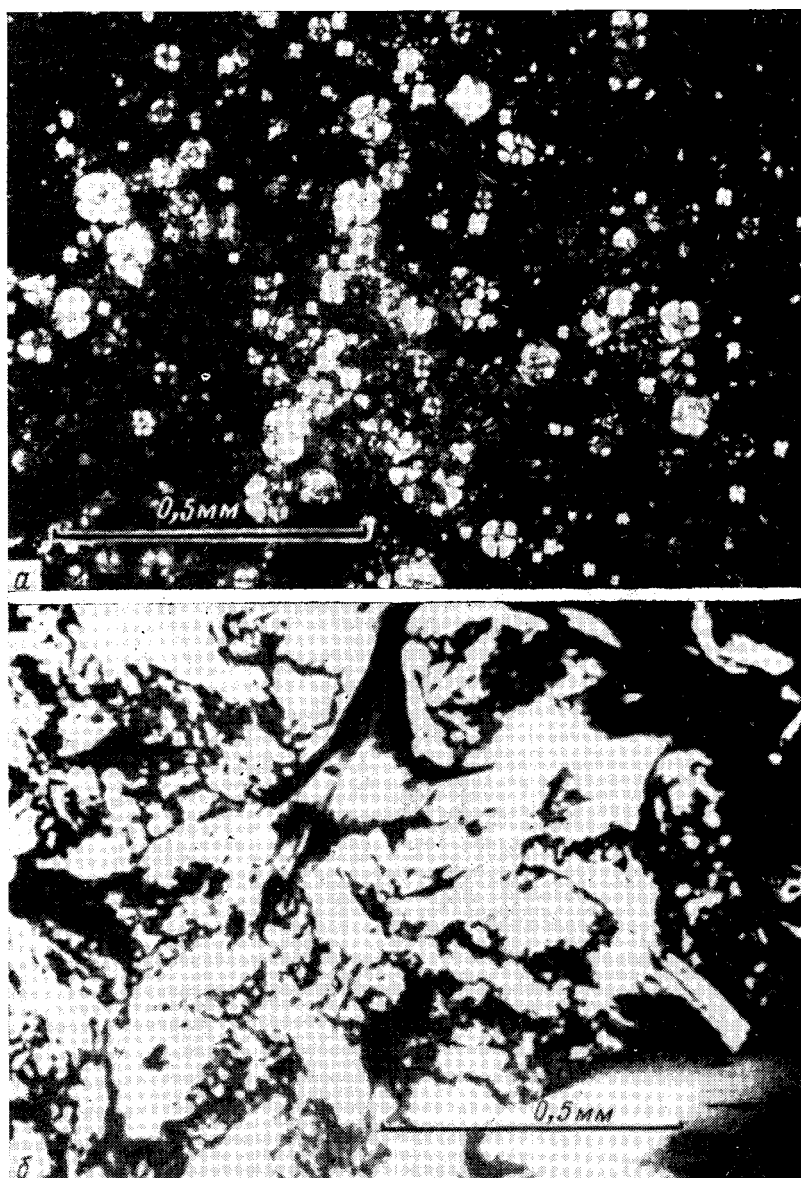


Рис. 1. Оптические микрофотографии МАЛ-21 (а) и ПМАЛ-17 (б) при 80° С в поляризованном свете

ров МАЛ осуществляется в идентичной форме независимо от длины алкильного радикала (табл. 1, рефлексy d_4-d_6).

Рост n в алкильном радикале МАЛ вызывает понижение $T_{пл}$, а на термограммах МАЛ-21 наблюдаются два эндотермических пика в области 60 и 90° С. Согласно данным оптических исследований, первый пик соответствует $T_{пл}$ кристаллов (60°); выше этой температуры образуется подвижная оптически-анизотропная жидкость, переходящая в изотропный расплав при 90° (второй эндотермический пик на кривой ДТА). Наличие «жидких сферолитов» (рис. 1а) в интервале 60–90° и сохранение на рентгенограммах МАЛ-21 рефлекса d_1 (при наличии аморфного рассеяния в области 4,6–4,8 Å) указывают на проявление в этом температурном интервале ж.к. свойств данным мономером.

Одним из условий, необходимым для проявления ж.к. свойств тем или иным соединением, является сочетание асимметрии формы их молекул с достаточно сильными «полярными узлами» взаимодействия, в качестве которых чаще всего выступают такие группы, как COOH , CO—NH и др. (⁴). В нашем случае возможность реализации ж.к. состояния можно интерпретировать как указание на сохранение в расплаве достаточно сильного дипольного взаимодействия и водородных связей между подобными группами соседних анизодиаметричных молекул.

С другой стороны, в молекулах МАЛ-*n* с более короткими алифатическими заместителями ($n < 21$) величина энергии дипольного взаимодействия, приходящаяся на каждую молекулу, например МАЛ-15, превышает аналогичную энергию взаимодействия МАЛ-21, что препятствует проявлению этими соединениями ж.к. свойств. Этерификация карбоксильных групп МАЛ-15, обуславливающая разрушение сетки водородных связей и тем самым понижающая энергию межмолекулярного взаимодействия в полярных частях молекул, вызывает резкое уменьшение температуры плавления (от 114 до 68°) и в интервале 68—74° диазометилированный мономер (ДМАЛ-15) находится в ж.к. состоянии. Таким образом, некоторые мономеры ряда МАЛ-*n* могут находиться в ж.к. состоянии, способность к реализации которого определяется длиной алифатической части и соотношением энергии дипольного и ван-дер-ваальсова взаимодействия молекул.

В отличие от ряда ранее исследованных гребнеобразных полимеров — поли-*n*-алкилакрилатов (ПА) и поли-*n*-алкилметакрилатов (ПМА), фазовое состояние ПМАЛ в существенной степени зависит от условий обработки. Осаждение полимеров ряда ПМАЛ из их растворов в хлороформе приводит к получению аморфных систем, в то время как использование трифторуксусной кислоты (ТФУК) в качестве осадителя способствует кристаллизации этих полимеров, начиная с ПМАЛ-17. ТФУК, активно участвуя в образовании водородных связей, понижает вероятность образования таких связей между макромолекулами, способствуя тем самым кристаллизации этих полимеров. На рентгенограммах ПМАЛ-17 и ПМАЛ-21 наблюдается рефлекс с межплоскостным расстоянием 4,19Å, что, в соответствии с данными (^{2, 4, 5}) дает основание считать возможным кристаллизацию этих полимеров хотя и в более дефектной, но по-прежнему гексагональной ячейке за счет упаковки боковых алифатических ответвлений. Число метиленовых групп боковых цепей, принимающих участие в кристаллизации ПМАЛ-*n* приблизительно вдвое меньше, чем для соответствующих ПМА-*n*. В то же время именно наличие в боковых цепях «полярных узлов» взаимодействия, обуславливающих дефектность кристаллической структуры ПМАЛ, оказывает определенное стабилизирующее действие на поведение их макромолекул выше $T_{пл}$. Высокая молекулярная упорядоченность ПМАЛ, фиксируемая по данным рентгенографии наличием малоугловых рефлексов (равных 36, 37 и 40 Å для ПМАЛ-15, ПМАЛ-17 и ПМАЛ-21 соответственно), приводит к появлению необычных оптических свойств при температурах, превышающих $T_{пл}$ этих полимеров. Так, пленки ПМАЛ-17 в поляризованном свете характеризуются яркой двулучепреломляющей картиной, свидетельствующей об их оптической анизотропии (рис. 16). Такой тип структурной упорядоченности характерен для всех исследованных полимеров ряда ПМАЛ-*n*, находящихся при температурах, превышающих их $T_{пл}$. По-видимому, наличие сильных узлов взаимодействия приводит к образованию жесткой сетки водородных связей, внутри которой кристаллизуются боковые алифатические ответвления. Поскольку температуры стеклования полимеров ряда ПМАЛ-*n* лежат, по данным термомеханических испытаний, в области 100—130°, т. е. выше $T_{пл}$ кристаллитов, образованных боковыми цепями, то процессы плавления, наблюдаемые при 34° (ПМАЛ-17) и 56° (ПМАЛ-21) должны осуществляться как бы в ячейках стеклообразной

матрицы, образованной основными цепями, жестко фиксированными водородными связями.

Гомополимеры подобного типа в некотором отношении напоминают блок- и привитые сополимеры, характерной особенностью которых является тенденция к микрорасплавлению и отбору однотипных полимерных сегментов в микрообластях, что и обуславливает аддитивность свойств таких систем ⁽⁶⁾. В исследованных нами полимерах независимость поведения боковых и основных цепей приводит к локальной кристаллизации боковых алифатических ответвлений. Плавление таких кристаллитов приводит к реализации ж.к. состояния за счет создания своеобразной структуры, образованной расплавом парафиновых боковых цепей, армированных жесткой сеткой основных цепей и водородных связей.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. A. Plate, V. P. Shibaev, J. Polymer Sci.-Macromolec. Rev., v. 8, 117 (1974).
² В. П. Шибеев, Докт. дисс., МГУ, 1974. ³ Ф. И. Караханова, В. П. Шибеев, Н. А. Платэ, Узб. хим. журн., № 6, 56 (1974). ⁴ И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, М., «Наука», 1966. ⁵ В. П. Шибеев, Б. С. Петрухин и др., Высокомолек. соед., т. А10, 216 (1968). ⁶ Н. А. Платэ, В. П. Шибеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, т. 9, 638 (1964).