ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XX 1978 № 1

УДК 541.64 : 539.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

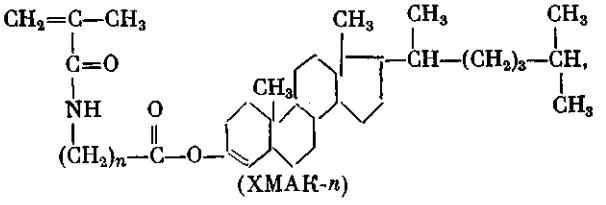
Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С., Платэ Н. А.

Исследованы структура и свойства холестериновых эфиров поли-N-метакрилоил-ω-аминокарбоновых кислот, различающихся длиной n бокового алкильного заместителя (ПХМАК-n), и сополимеров ХМАК-n с n-алкилакрилатами и n-алкилметакрилатами. Рассмотрено влияние длины метиленовой цепочки, соединяющей холестериновые группы с основной цепью, а также частоты расположения холестериновых групп на структуру и свойства исследованных полимеров. Показано, что при числе метиленовых звеньев в боковом алкильном радикале $n \geqslant 5$ полимеры образуют жидкокристаллическую (ЖК) фазу в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Предложены схемы упаковок макромолекул холестеринсодержащих полимеров в ЖК-состоянии.

Недавно нами был предложен и разработан новый подход к созданию термотропных жидкокристаллических (ЖК) полимеров на основе гребнеобразных полимеров и холестерина [1—5], а также описаны некоторые результаты по исследованию конформационного строения и внутримолекулярной подвижности синтезированных холестеринсодержащих полимеров в их разбавленных растворах [6—8].

В настоящей работе проведено сравнительное исследование структуры и свойств холестеринсодержащих мономеров, а также полимеров и сополимеров в твердой фазе, различающихся длиной боковой цепи и частотой расположения холестериновых групп.

В качестве основных объектов исследования были синтезированы холестериновые эфиры N-метакрилоил-ω-аминокарбоновых кислот с разной длиной алифатического радикала



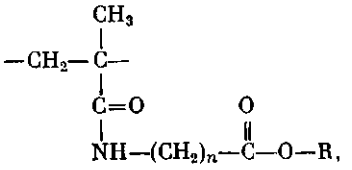
(ХМАК-n)

где n=2, 5, 6, 8, 10, 11.

На основе этих мономеров радикальной полимеризацией получены гомополимеры (ПХМАК-n) и сополимеры ХМАК-n с n-алкилакрилатами (А-m) и n-алкилметакрилатами (МА-m) *. Кроме того, с целью выяснения ряда вопросов, связанных со структурой ЖК полимерных соединений, специально были синтезированы полимеры, несущие в боковой цепи вместо холестерина метильные, бензильные и гексадецильные

* m соответствует числу атомов углерода в n-алкильном радикале.

группы



где R=CH_3 для n=2, 5, 6, 8, 10, 11; $-CH_2-$ и $-(CH_2)_{15}-CH_3$ при n=11.

N-Метакрилоил-ω-аминокарбоновые кислоты (МАК-n) получали по следующей методике [3] *. К раствору 0,08 моля ω-аминокарбоновой кислоты в 0,6 н. растворе NaOH (600 *мл*) при перемешивании прибавляли 0,25 моля хлорангидрида метакриловой кислоты. После 3 час. перемешивания реакционную смесь подкисляли раствором HCl до pH 3. Выпавший осадок отфильтровывали, растворяли в хлороформе и промывали последовательно раствором Na_2CO_3, разбавленным раствором HCl (pH 2–3), водой. Высушенный над $MgSO_4$ раствор упаривали, и мономер перекристаллизовывали из смеси ацетон – петролейный эфир; выход 70%. Образцы МАК-n имели следующие температуры плавления $T_{пл}$.

n	2	5	6	8	10	11
$T_{пл}\pm1°$, C	67	53	43	48	68	72

Холестериновые эфиры N-метакрилоил-ω-аминокарбоновых кислот (ХМАК-n) [3]. В 200 *мл* абсолютного бензола растворяли 0,02 моля МАК-n, 0,02 моля холестерина и 0,5 *г* n-толуолсульфокислоты. Смесь нагревали до кипения и отгоняли азеотропную смесь бензола с образующейся водой. Через 5 час. реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, и мономер высаживали метанолом. Очищали мономер от холестерина на колонке с Al_2O_3; выход 40%.

Таблица 1

Результаты элементного химического анализа мономеров ряда ХМАК-n

n	C, %		H, %		N, %	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
2	77,46	77,66	10,61	10,54	2,52	2,66
5	78,48	78,25	10,49	10,82	2,55	2,47
6	78,42	78,43	11,10	10,91	2,36	2,41
8	78,85	78,76	10,58	11,07	2,41	2,30
10	79,40	79,06	10,95	11,21	2,12	2,19
11	79,52	79,20	11,51	11,28	2,12	2,15

Мономеры идентифицировали по ИК-спектрам и данным элементного химического анализа (табл. 1). Значения $T_{пл}$ и термическое поведение мономеров ряда ХМАК-n подробно будут рассмотрены ниже.

Холестерилметакрилат (ХМА) получали взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с холестерином в абсолютном эфире. $T_{пл}$=109°, что совпадает с $T_{пл}$ ХМА, полученного в [9].

Цетиловый и бензиловый эфиры МАК-11 (ЦМАК-11 и БМАК-11 соответственно) получали по методикам, аналогичным синтезу ХМАК-n. $T_{пл}$ ЦМАК-11=58, БМАК-11=54°.

ПМАК-n получали радикальной полимеризацией МАК-n в растворе в ДМФ с использованием ДАК (60°) или УФ-облучения при комнатной температуре в атмосфере аргона. Полученные полимеры высаживали ацетоном.

Метиловые эфиры ПМАК-n (ПММАК-n) получали обработкой ПМАК-n диазометаном в бензоле.

Полимеризацию ХМАК-n, ХМА, ЦМАК-11 и БМАК-11 проводили в растворе в бензоле при 60° в присутствии ДАК. Полимеры высаживали ацетоном. Полимеризацию в расплаве проводили на нагревательном столике поляризационного микроскопа.

Сополимеры ХМАК-n с А-m и МА-m получали полимеризацией в бензоле в присутствии ДАК. Состав сополимеров определяли из ИК-спектров по соотношению оптических плотностей полос поглощения 1740 $см^{-1}$ (колебания C=O в

* В экспериментальной части работы принимала участие С. А. Сазонова.

сложноэфирной группе) и 1650 $см^{-1}$ (колебания C=O в амидной группе). Методом турбидиметрического титрования растворов полимеров в бензоле было показано, что сополимеры композиционно однородны.

Термомеханические исследования проводили на весах Каргина. Образцы в виде таблеток диаметром 8 и толщиной 3 *мм* готовили прессованием при различных температурах. Нагрузка 9 и 50 $Г/мм^2$. Скорость нагрева 1 *град/мин*.

Оптические исследования в скрещенных поляроидах проводили в поляризационном микроскопе МИН-8, оборудованном нагревательным столиком. Образцы мономеров и полимеров в виде тонких таблеток помещали между предметным и покровным стеклами. Съемку осуществляли фотоаппаратом «Зенит-3М», соединенным с тубусом микроскопа микрофотонасадкой. Рентгенограммы были получены на аппарате УРС-55 с плоской кассетой (излучение CuK_α). Малоугловые рентгенограммы получали на специально сконструированной камере с температурной приставкой. Термографические исследования проводили на дериватографе (Венгрия).

Мономеры. Рассмотрим прежде всего термическое поведение синтезированных мономеров ряда ХМАК-*n* и влияние условий кристаллизации на их структуру. Наиболее активными мономерами являются ХМА и ХМАК-2, которые быстро полимеризуются при термическом воздействии. Так, например, плавление ХМАК-2 при 125° вызывает мгновенную полимеризацию мономера, о чем свидетельствует наличие на термограмме ХМАК-2 резкого экзотермического пика, следующего за эндотермическим пиком плавления (рис. 1).

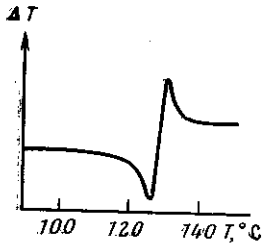


Рис. 1. Термограмма ХМАК-2

При плавлении мономеров ХМАК-5, 6, 8, 10 образуется изотропная жидкость при 108, 98, 85 и 84° соответственно. Быстрое охлаждение этих расплавов приводит к образованию ЖК-фазы, температурный интервал существования которой зависит от режима охлаждения. При медленном охлаждении наблюдается либо рост твердых кристаллов (ХМАК-10), либо полимеризация мономеров (ХМАК-5, 6, 8).

ХМАК-11 образует две кристаллические модификации, различающиеся температурами плавления и структурными параметрами.

Ниже представлены значения межплоскостных расстояний (Å) для двух кристаллических модификаций ХМАК-11.

Форма I	4,67	5,10	5,95	7,70	36
Форма II	3,72	4,90	5,30	7,70	36

Форма I образуется при кристаллизации из раствора и при температуре 84° переходит в форму II, которая плавится в изотропную жидкость при 102°. Охлаждение расплава ХМАК-11 приводит к образованию ЖК-фазы, которая при дальнейшем охлаждении переходит в кристаллическую форму II. Последовательная регистрация этого процесса с помощью фотокамеры показывает, как в текучей ЖК-фазе (рис. 2, *а*) осуществляется рост кристаллических сферолитов, постепенно заполняющих все поле зрения микроскопа (рис. 2, *б—г*).*

Таким образом, все мономеры ряда ХМАК-*n* образуют монотропную ЖК-фазу холестерического типа, температурный интервал существования которой зависит от режима охлаждения. ЖК-фаза неустойчива и быстро переходит в кристаллическую, что затрудняет исследование структуры мезофазы рентгенографическим методом. Тем не менее поляризационно-оптические исследования позволили сделать определенные заключения о характере ЖК-фазы мономеров. При охлаждении изотропных расплавов мономеров образуется конфокальная текстура, которая переходит в плоскую при наложении механического поля на образец, например путем смещения покровного стекла в ячейке поляризационного микроскопа (рис. 3, *а*). Наблюдаемая плоская текстура обладает свойст-

* Рис. 2, *а—г*, 3, *а*, *б* и 5 см. вклейку к стр. 88.

вом селективного отражения света, что характерно для обычных низкомолекулярных холестерических жидких кристаллов.

Полимеры. При полимеризации всех ХМАК-n и ХМА в расплаве образуются полимеры, обладающие самопроизвольно возникающей оптической анизотропией. Наблюдаемая в скрещенных поляроидах оптическая картина по своему виду подобна конфокальной текстуре низкомолекулярных жидких кристаллов и представляет собой совокупность двулучепреломляющих областей размером 2—10 *мкм* (рис. 3, *б*). В то же время наличие только одного диффузного гало в больших углах рассеяния рентгеновых лучей (рис. 3, *б*) для полимеров ряда ПХМАК-n не дает оснований приписывать им кристаллическую структуру.

Рассмотрим, как изменяется физическое состояние полимера и характер наблюдаемой оптической картины с температурой. Как видно из табл. 2, ПХМАК-2 имеет наиболее высокую температуру стеклования $T_с$,

Таблица 2

Температуры стеклования $T_с$, течения $T_т$ и температура перехода полимеров ряда ПХМАК-n из анизотропного в изотропное состояние $T_{а\to и}$

Полимер	$T_с$, °С	$T_т$, °С	$T_{а\to и}$, °С	Полимер	$T_с$, °С	$T_т$, °С	$T_{а\to и}$, °С
ПХМА	>200	–	–	ПХМАК-8	130	180	200
ПХМАК-2	185	–	–	ПХМАК-10	125	150	185
ПХМАК-5	130	200	220	ПХМАК-11	120	135	180
ПХМАК-6	130	190	215				

при которой уже начинается термическое разложение полимера. Существенно, что наблюдаемая оптическая картина не изменяется до этой температуры. С увеличением длины метиленового мостика, соединяющего холестерин с основной цепью, значения $T_с$ понижаются, и для полимеров ряда ПХМАК-n с $n\geqslant 5$ оказывается возможным существование высокоэластического и вязкотекучего состояний. Следует особо отметить, что в области вязкотекучего состояния полимеры ряда ПХМАК-n имеют вид вязких подвижных жидкостей, течение которых сопровождается перемещением двулучепреломляющих областей, аналогично поведению низкомолекулярных жидких кристаллов. Из табл. 2 следует, что оптическая анизотропия сохраняется в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях и исчезает при температуре $T_{а\to и}$. Переход из оптически анизотропного в оптически изотропное состояние при $T_{а\to и}$ является обратимым и происходит в узком температурном интервале (2—3°).

Как видно из табл. 2, значения температур переходов $T_{а\to и}$ несколько уменьшаются с ростом n, что обусловлено, по-видимому, эффектом своеобразной внутренней пластификации и неоднократно наблюдалось нами ранее для ряда гребнеобразных полимеров [10, 11]. Оценка теплового эффекта этого перехода, проведенная для ПХМАК-11, дала значение 0,76±0,08 *кал/г* *, что хорошо согласуется со значениями теплот плавления, соответствующих переходу ЖК-фаза — изотропный расплав для низкомолекулярных жидких кристаллов [12]. Однако в отличие от последних, которые, как правило, кристаллизуются при охлаждении (см. например, рис. 2), ЖК-фаза полимеров при охлаждении стеклуется. Иными словами, в случае полимеров структура ЖК-фазы сохраняется и в стеклообразном состоянии, а сами полимеры ряда ПХМАК-n проявляют ЖК-свойства во всех трех физических состояниях: стеклообразном,

* Определение теплоты перехода для ПХМАК-11 проведено методом сканирующей калориметрии в Физическом институте ЛГУ под руководством И. В. Сочава, которой авторы приносят искреннюю благодарность.

высокоэластическом и вязкотекучем. Верхней границей температурной области ЖК-состояния является $T_{а\to и}$.

Чем же обусловлена возможность реализации ЖК-состояния в исследованных нами полимерах? Для ответа на этот вопрос следует обратиться к анализу результатов рентгенографического исследования *.

В области больших углов рассеяния рентгеновых лучей имеется диффузный максимум d_1, величина которого для $n\geqslant 5$ не зависит от длины бокового ответвления. В области малых углов наблюдаются три максимума, положение которых меняется при изменении числа метиленовых групп, связывающих холестерин с основной цепью (рис. 4).

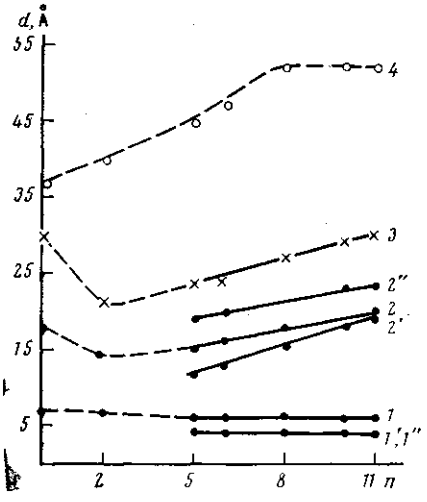


Рис. 4. Зависимость межплоскостных расстояний d_1 (*1*, *1'*, *1''*), d_2(*2*, *2'*, *2''*), d_3 (*3*) и d_4 (*4*) от числа углеродных атомов в боковой цепи n для полимеров ПХМАК-n (*1–4*), ПМАК-n (*1'*, *2'*) и ПММАК-n (*1''*, *2''*) (экспериментальные точки на оси ординат относятся к полихолестерилметакрилату)

Для интерпретации этих рефлексов сначала рассмотрим структуру модельных соединений ПМАК-n и ПММАК-n. Макромолекулы этих полимеров имеют химическое строение, аналогичное ПХМАК-n, но не содержат в боковых цепях холестериновых групп.

На рентгенограммах ПМАК-n и ПММАК-n в области больших углов рассеяния имеется также диффузный максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию d_1=4,6–4,7 Å, а в области малых углов – один рефлекс, положение которого зависит от длины бокового ответвления (рис. 4). Рефлекс в области больших углов аналогичен рефлексу, наблюдаемому на рентгенограммах аморфных поли-$н$-алкилакрилатов и поли-$н$-алкилметакрилатов, где он относится к взаимодействию боковых ответвлений [10, 11].

По-видимому, как для ПМАК-n, ПММАК-n, так и для ПХМАК-n рефлекс в области больших углов можно отнести к расстоянию между параллельно располагающимися боковыми ответвлениями. Это предположение подтверждается тем, что при одноосной ориентации полимеров интенсивность этого рефлекса в меридиональном направлении резко увеличивается (рис. 5). Величина d_1=6,3 Å для ПХМА и ПХМАК-2, а для остальных полимеров ряда ПХМАК-n d_1=5,9 Å. Эти значения несколько превышают соответствующие межплоскостные расстояния для ПМАК-n

* При расчете межплоскостных расстояний из рентгенограмм низкомолекулярных жидких кристаллов обычно используют модифицированную формулу типа Вульфа – Брэгга: $2d\sin\theta=Kn\lambda$, отличающуюся от формулы Вульфа – Брэгга дополнительным коэффициентом K, который зависит от степени упорядоченности и формы молекул.

Для расчета межплоскостного расстояния, соответствующего рефлексу в больших углах, мы использовали значение K=1,117, обычно применяемое для расчета широкоугловых рефлексов при исследовании структуры мезофаз низкомолекулярных эфиров холестерина [13].

При выборе значения K для расчета межплоскостных расстояний для малоугловых рефлексов мы руководствовались результатами исследования структуры ПМАК-n и ПММАК-n. Как будет указано ниже, появление малоуглового рефлекса на рентгенограммах этих полимеров связано с наличием слоевой упаковки боковых цепей. Если рассматривать отдельный слой, составленный из боковых ответвлений, то он во многом напоминает характер упаковки молекул в смектической фазе. Поэтому для расчета больших периодов было использовано значение K=1, которое обычно применяют для расчета структурных параметров низкомолекулярных жидких кристаллов смектического типа.

и ПММАК-n (что связано, по нашему мнению, с наличием объемных холестериновых групп) и близки к расстояниям между молекулами низкомолекулярных эфиров холестерина в холестерической мезофазе [13]. Причину различия в значениях d_1 для ПХМА и ПХМАК-2, с одной стороны, и остальных ПХМАК-n — с другой, мы рассмотрим ниже при обсуждении модели структуры полимеров.

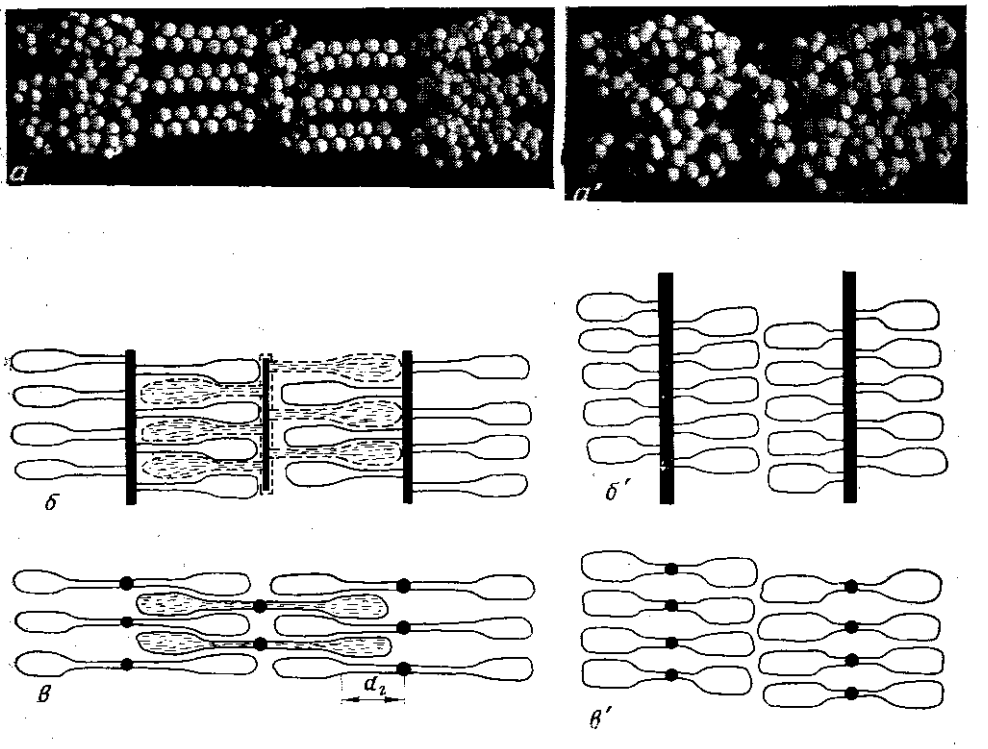


Рис. 6. Модели макромолекул ПХМАК-11 ($а$) и ПХМА ($а'$) и схемы упаковок макромолекул ПХМАК-n в ориентированных образцах ($б$, $б'$, $в$, $в'$) при $n \geqslant 5$ ($б$, $в$) и $n < 5$ ($б'$, $в'$): $б$, $б'$ — сплошными линиями обозначены макромолекулы, лежащие в плоскости рисунка, пунктирными — в плоскости, параллельной плоскости рисунка; $в$, $в'$ — проекция вдоль основной цепи макромолекулы

Что касается малоугловых рефлексов, то зависимость рефлексов d_2 (ПМАК-n, ПММАК-n, ПХМАК-n) и d_3 (ПХМАК-n) от длины бокового ответвления для $n \geqslant 5$ позволяет предположить, что они связаны со слоевой упорядоченностью боковых групп. Об этом свидетельствует характер текстур-рентгенограмм ориентированных образцов полимеров. При одноосной ориентации эти рефлексы превращаются в экваториальные дуги (рис. 5), что указывает на расположение боковых ответвлений преимущественно перпендикулярно оси основной цепи. Не давая окончательной и однозначной интерпретации рефлекса d_4, следует лишь отметить, что его величина мало зависит (а для $n=8$, 10 и 11 не зависит) от длины бокового ответвления, а сам рефлекс, скорее, обусловлен наличием рассеяния от основной цепи. Одной из возможных причин является складчатость строения цепи, хотя это еще надо исследовать специально.

Исходя из полученных рентгенографических данных, структуру холестеринсодержащих полимеров ряда ПХМАК-n можно представить следующим образом.

Прежде всего очевидно, что структура ПХМА и ПХМАК-2 отличается от структуры ПХМАК-n, где $n \geqslant 5$. Это отличие проявляется как в значениях d_1, так и в зависимости малоугловых рефлексов d_2, d_3 и d_4 от n.

Для полимеров ПХМАК-n, где $n \geqslant 5$, d_1=5,9 Å. Это значение близко к соответствующему значению для холестерической мезофазы холестерилнонаноата (6,05 Å) и холестерилмиристата (5,73 Å) [13]. Поэтому упаковка боковых ответвлений в ПХМАК-n, вероятнее всего, аналогична упаковке молекул указанных низкомолекулярных эфиров холестерина в холестерической мезофазе. Вендорфф и Прайс [13], изучавшие структуру мезофаз этих соединений, высказали предположение о том, что упаковка молекул в холестерической мезофазе должна быть антипараллельной, так что холестериновая группа окружена метиленовыми «хвостами», а метиленовые «хвосты» окружены холестериновыми группами. Подтверждением этому предположению служит тот факт, что поперечные размеры холестериновой группы >6 Å, поэтому при параллельной укладке молекул значение d_1 было бы больше 6 Å. Исходя из этих соображений, можно предположить, что упаковка боковых цепей полимеров ряда ПХМАК, где $n \geqslant 5$, должна быть антипараллельной, так что холестериновые группы одной макромолекулы окружены метиленовыми цепочками соседних макромолекул (рис. 6, *а—в*). При этом боковые ответвления расположены перпендикулярно основной цепи и почти параллельно друг другу, однако направления длинных осей боковых ответвлений, содержащих холестерин, могут располагаться под некоторым углом друг к другу.

Из рис. 6, *а—в* видно, что предложенная модель структуры может реализоваться лишь в тех случаях, когда длина последовательности метиленовых звеньев позволяет «жесткому» холестериновому скелету расположиться вдоль метиленовой цепочки. Как показал расчет и исследования на молекулярных моделях, длина метиленового «мостика» должна быть не менее 10—11 Å. Для полимеров ряда ПХМАК-n это достигается при $n \geqslant 5$. При меньших значениях n холестериновая группа не имеет возможности разместиться вдоль метиленовой цепочки и поэтому реализуется параллельная упаковка боковых ответвлений (рис. 6, *а′—в′*). Это приводит к возрастанию d_1 до величины 6,3 Å, что приближается к соответствующему значению для холестерилацетата (6,48 Å), для которого также невозможна антипараллельная упаковка.

Обсуждение модели структуры холестеринсодержащих полимеров осложняется тем, что в настоящее время еще нет достаточно аргументированной модели структуры низкомолекулярных холестерических жидких кристаллов, кроме уже упоминавшейся схемы упаковки, предложенной в работе [13]. По-видимому, для полного понимания структуры мезофаз эфиров холестерина необходимо прежде всего детальное исследование их кристаллической структуры. Такое исследование, предпринятое в работах [14, 15], пока еще не привело к полному описанию характера упаковки молекул в сложных эфирах холестерина.

Хотя в структуре холестеринсодержащих полимеров остаются неясными некоторые моменты, не вызывает сомнения тот факт, что проявление этими полимерами ЖК-свойств обусловлено наличием определенного порядка в расположении холестериновых групп. Подтверждением этому служат результаты исследования структуры и оптических свойств модельных соединений, не содержащих холестерин. Упоминавшиеся выше ПМАК-n и ПММАК-n оптически изотропны во всех трех физических состояниях — стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Для выяснения роли холестерина в образовании ЖК-структуры рассмотрим структуру и свойства модельных полимеров ПБМАК-11 и ПЦМАК-11, в макромолекулах которых отсутствуют холестериновые группы. При комнатной температуре ПБМАК-11 находится в высокоэластическом состоянии и не обладает оптической анизотропией. На рентгенограмме этого полимера в области малых углов имеется рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 28 Å. Замена холестерина на цетильный радикал приводит к образованию кристаллического полимера — ПЦМАК-11, имеющего $T_{пл}$=40°. Кристаллизация полимера осуществляет-

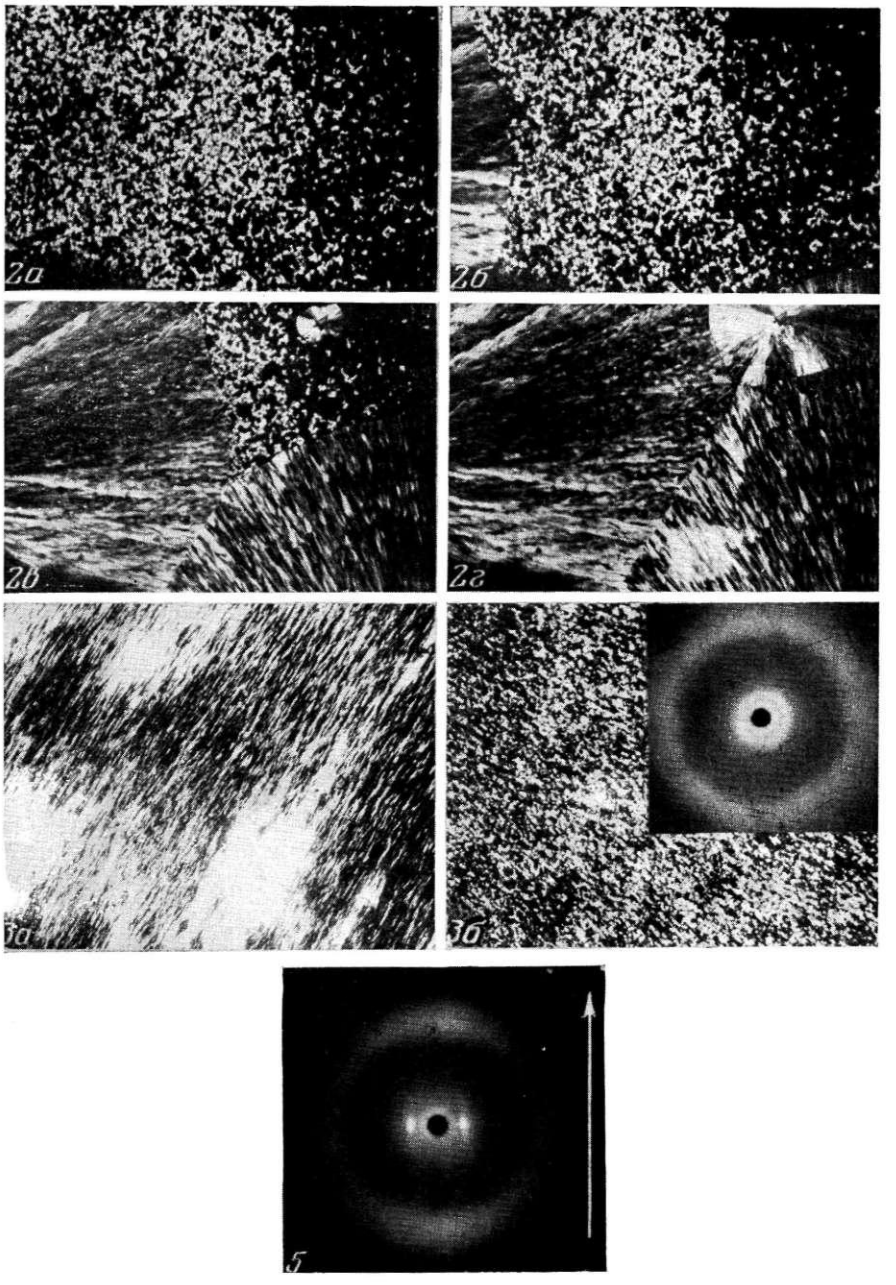


Рис. 2. Оптические микрофотографии, полученные в поляризованном свете и показывающие рост твердых кристаллов (*б* — *г*) из ЖК-фазы мономера ХМАК-11 (*а*)

Рис. 3. Оптические микрофотографии (поляроиды скрещены):

а — плоская текстура ХМАК-11; *б* — ЖК-структура пленки ПХМАК-11; в правом верхнем углу показана рентгенограмма пленки ПХМАК-11

Рис. 5. Рентгенограмма ориентированного образца ПХМАК-11. Стрелка – ось ориентации

Таблица 3

Температуры переходов сополимеров ХМАК-*n* с алкилакрилатами (А-*m*) и алкилметакрилатами (МА-*m*)

Содержание ХМАК-*n*, мол.%	$T_с$, °С	$T_т$, °С	$T_{а\to и}$, °С
	ХМАК-11 с А-4		
42	65	115	160
37	60	100	140
17	<20	60	100
	ХМАК-11 с МА-4		
90	115	140	180
67	105	140	170
40	85	135	160
	ХМАК-11 с МА-10		
75	90	140	180
58	70	120	170
25	<20	90	Анизотропия отсутствует
	ХМАК-11 с А-16		
45	45	70	100
	ХМАК-11 с МА-22		
75	70	110	Анизотропия отсутствует
50	40	80	То же
	ХМАК-6 с А-4		
45	100	170	180
30	70	105	115

ся в гексагональной ячейке, о чем свидетельствует интенсивный рефлекс в больших углах, соответствующий межплоскостному расстоянию 4,19 Å. В области малых углов наблюдаются три рефлекса, соответствующие межплоскостным расстояниям d_2=14,5; d_3=21,6 и d_4=38 Å. Выше $T_{пл}$ рефлекс в области больших углов превращается в аморфное гало, соответствующее межплоскостному расстоянию 4,6 Å, в области малых углов остается один рефлекс (d_2=36 Å), соответствующий по величине длине бокового ответвления. Выше $T_{пл}$ полимер оптически изотропен.

Из приведенных данных следует, что в ПМАК-*n*, ПММАК-*n*, ПБМАК-11 и ПЦМАК-11 имеется слоевой порядок в расположении боковых ответвлений. Однако наличия только слоевого порядка недостаточно для появления оптической анизотропии. Для реализации ЖК-состояния необходимо присутствие групп, способных к образованию мезоморфных структур. В холестеринсодержащих полимерах такую роль как раз и играют холестериновые группы, взаимная упаковка которых определяет появление оптической анизотропии.

Выше мы рассмотрели структуру и свойства полимеров, содержащих холестерин в каждом мономерном звене. Представляет интерес рассмотреть структуру и свойства полимеров, где можно было бы варьировать содержание холестериновых групп, т. е. сополимеров.

В табл. 3 приведены значения температур переходов для некоторых синтезированных нами сополимеров. Из таблицы видно, что введение второго компонента — «разбавителя» холестеринсодержащих звеньев, понижая температуры стеклования, в одних случаях увеличивает интервал существования высокоэластического и вязкотекучего ЖК-состояний, а в других — приводит к образованию оптически изотропных полимеров.

Сополимеры ХМАК-11 с бутилакрилатом (А-4) и бутилметакрилатом (МА-4) образуют ЖК-фазу в широком интервале соотношений компонен-

тов (табл. 3). Так, например, сополимер, содержащий более 80% А-4, еще способен существовать в ЖК-состоянии. В то же время сополимер с МА-22 при содержании МА-22 всего 25% аморфен и оптически изотропен. Как указывалось выше, появление оптической анизотропии в холестеринсодержащих полимерах обусловлено наличием определенного порядка в расположении холестериновых групп. Если в сополимерах второй компонент не препятствует упаковке холестериновых групп, то возможно образование мезофазы. В сополимерах с МА-22 длинные боковые ответвления экранируют холестериновые группы, и оптическая анизотропия не проявляется ни в одном из трех физических состояний полимеров.

Следует отметить, что аморфным является и сополимер, содержащий эквимольное соотношение звеньев ХМАК-11 и МА-22 (табл. 3), хотя гомополимер ПМА-22 легко кристаллизуется с образованием гексагональной решетки, типичной для гребнеобразных полимеров [16]. Ранее [10, 11] было показано, что введение в кристаллические гребнеобразные полимеры таких «нарушителей», как изопропилакрилат, в количестве 80% не разрушает кристаллическую решетку. В нашем случае введение лишь 50% ХМАК-11 в ПМА-22 препятствует кристаллизации последнего. На примере этого сополимера наглядно видно, как при сополимеризации «объемных» мономеров становится невозможной реализация структуры, характерной для каждого из гомополимеров.

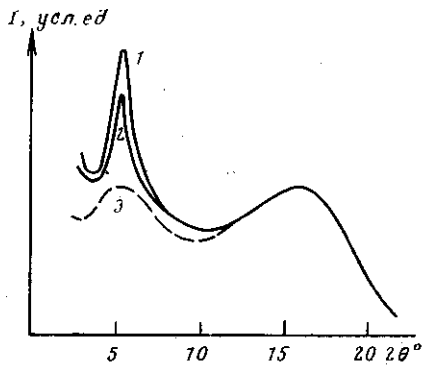


Рис. 7. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновых лучей от угла рассеяния для сополимера ХМАК-11 с А-4 (37 : 63) при 25 (*1*), 130 (*2*) и 150° (*3*)

Таким образом, сополимеры холестеринсодержащих мономеров с алкилакрилатами и алкилметакрилатами способны образовывать ЖК-фазу в тех случаях, когда длина алкильной цепочки в алкилакрилате или алкилметакрилате не превышает длину метиленового мостика, связывающего холестерин с основной цепью.

Рентгенографическое исследование сополимеров показало, что введение второго компонента в холестеринсодержащие полимеры приводит к некоторому изменению структуры последних. В области малых углов для всех сополимеров ХМАК-11 сохраняется только один дифракционный максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию d=19,8 Å, которое совпадает с d_2 для гомополимера ПХМАК-11. При одноосной ориентации этот рефлекс стягивается в экваториальные дуги. Поскольку сополимеры ХМАК-11 оптически анизотропны, то естественно предположить, что именно высокая степень упорядоченности в расположении боковых метиленовых цепочек, проявляющаяся в появлении рефлекса d_2, дает возможность осуществить такую упаковку холестериновых групп, которая и обеспечивает проявление оптической анизотропии указанными полимерами. Это подтверждается результатами рентгенографического исследования сополимеров при различных температурах. Как видно из рис. 7, интенсивность малоуглового рефлекса сохраняется высокой и в вязкотекучем состоянии, когда существует оптическая анизотропия, и резко падает при переходе в оптически изотропное состояние.

Результаты исследования структуры и свойств сополимеров показывают, что при соответствующем подборе компонентов для сополимеризации можно получить широкий набор полимеров, образующих мезофазу в различных температурных интервалах.

Что касается типа ЖК-фазы, образующейся в холестеринсодержащих

полимерах, то морфологическое сходство текстуры, возникающей в пленках полимеров, с конфокальной текстурой холестерических ЖК-соединений, казалось бы, дает основание говорить о реализации холестерического типа жидких кристаллов. Однако характерная для холестерических жидких кристаллов плоская текстура, представляющая собой по существу монокристалл холестерического типа, в пленках этих полимеров не образуется, что может быть связано с наличием дефектов, которые вносит в образующуюся ЖК-структуру полимерная цепь. С другой стороны, наличие слоевой упорядоченности в расположении боковых ответвлений скорее свидетельствует о реализации структуры смектического типа, так что внешняя аналогия текстуры низкомолекулярных жидких кристаллов холестерического типа и полимеров ряда ПХМАК-*n* и их сополимеров, по-видимому, не отражает характер упаковки структурных элементов гребнеобразных макромолекул в холестерической фазе. Что касается возможности реализации холестерического типа структуры в полимерных системах, то наличие основной полимерной цепи в значительной степени осложняет образование спиральной структуры, характерной для низкомолекулярных жидких кристаллов холестерического типа. Все это затрудняет отнесение ЖК-фазы полимеров к определенному типу жидких кристаллов. По-видимому, в случае полимеров, структурная организация которых оказывается иной, чем низкомолекулярных ЖК-систем, трудно пользоваться точно такой же классификацией жидких кристаллов, какая предложена для низкомолекулярных соединений.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ,* Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по жидким кристаллам, Иваново, 1974, стр. 214.
2. *В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ,* Рефераты докладов XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Сб. 2, «Наука», 1975, стр. 164.
3. *В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ,* Авт. свид. 525709, 1975.
4. *В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ,* Докл. АН СССР, *227,* 1412, 1976.
5. *В. П. Шибаев, Н. А. Платэ,* Высокомолек. соед., *А19,* 923, 1977.
6. *Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ,* Высокомолек. соед., *Б18,* 628, 1976.
7. *В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, И. М. Аграновнч, В. Д. Паутов, Е. В. Ануфриева, Н. А. Платэ,* Докл. АН СССР, *232,* 401, 1977.
8. *Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев,* Высокомолек. соед., *Б19,* 755, 1977.
9. *H. Saeki, K. Iimura, M. Takeda,* Polymer J., *3,* 414, 1972.
10. *N. A. Platé, V. P. Shibaev,* Macromolec. Rev., *8,* 117, 1974.
11. *В. П. Шибаев,* Докторская диссертация, Москва, МГУ, 1974.
12. *K. S. Kunihisa, S. Hagiwara,* Bull. Chem. Soc. Japan, *49,* 2658, 1976.
13. *J. H. Wendorff, F. P. Price,* Mol. Cryst. Liq. Cryst., *24,* 129, 1973.
14. *J. H. Wendorff, F. P. Price,* Mol. Cryst. Liq. Cryst., *22,* 85, 1973.
15. *J. A. W. Barnard, J. E. Lydon,* Mol. Cryst. Liq. Cryst., *26,* 285, 1974.
16. *В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон,* Высокомолек. соед., *Б17,* 151, 1975.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALLINE CHOLESTEROLCONTAINING POLYMERS

Shibaev V. P., Freidzon Ya. S., Platé N. A.

Summary

The structure and properties of cholesteric esters of poly-N-methacryloyl-ω-aminocarbonic acids having different side chain length (PChMA-*n*) as well as series of copolymers of ChMA-*n* with *n*-alkylacrylates and *n*-alkylmethacrylates have been investigated. The influence of the length of the methylene chain bridge which connects cholesterol groups and the main chain and the frequency of cholesteric groups arrangement on the polymer structure and properties was studied. The experimental evidence of liquid crystalline structure formation in these polymers in glass, viscoelastic and fluid states provided $n \geqslant 5$ has been brought. The structure model of cholesterolcontaining polymers in liquid crystalline state was suggested.