

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

Том (A) XX

1978

№ 11

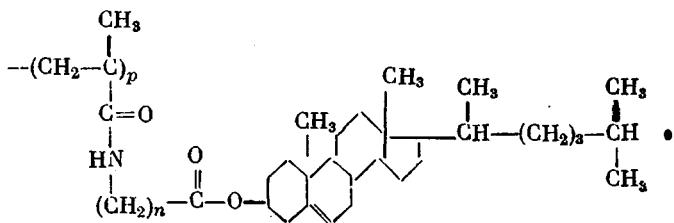
УДК 541.64 : 539.2 : 536.7

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩИХ  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ**

**Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Агранович И. М.,  
Паутов В. Д., Ануфриева Е. В., Платэ Н. А.**

Методами поляризованной люминесценции, спектрополяриметрии, рентгенографии, электронной микроскопии и оптической микроскопии изучены процессы структурообразования в холестеринсодержащих полимерах — гомополимерах холестеринового эфира N-метакрилоил- $\omega$ -аминолауриновой кислоты и его сополимеров с бутилметакрилатом различного состава. Показано, что в растворах этих полимеров в неполярных растворителях вблизи точки фазового расслоения наблюдается конформационный переход, сопровождающийся образованием совершенной внутримолекулярной структуры. Сопоставление структуры и свойств пленок полимеров, полученных из различных растворителей, позволило высказать предположение о том, что необходимым условием реализации жидкокристаллического состояния в пленках является образование внутримолекулярной структуры.

В работах [1–3] описано получение и исследование некоторых свойств холестеринсодержащих гребнеобразных полимеров общей формулы



где  $n=5, 6, 8, 10, 11$ .

Наличие холестерина в боковых цепях таких гребнеобразных полимеров (холестериновых эфиров поли-N-метакрилоил- $\omega$ -аминокарбоновых кислот (ПХМАК- $n$ )) определяет их способность существовать в жидкокристаллическом состоянии. Проведенные исследования показали, что способность к проявлению мезоморфизма в существенной степени зависит от условий, в которых осуществляется формирование полимерных пленок [4, 5]. Так, получение пленок путем охлаждения изотропных расплавов полимеров приводит всегда к появлению значительной оптической анизотропии. При формировании пленок испарением растворителей из растворов этих полимеров наличие или отсутствие оптической анизотропии зависит от химической природы растворителя.

Для установления причин столь существенного влияния природы растворителя на формирование надмолекулярного порядка в холестеринсодержащих полимерах в настоящей работе проводится сравнительное исследование связи внутримолекулярных взаимодействий и внутренней структуры макромолекул в различных растворителях со структурой этих полимеров в твердой фазе.

Основными объектами исследования служили гомополимер холестеринового эфира N-метакрилоил-ω-аминолауриновой кислоты (ПХМАК-11) и его сополимеры с бутилметакрилатом (МА-4) различного состава.

С целью оценки влияния растворителя на структуру полимеров в твердой фазе были проведены оптические, электронно-микроскопические и рентгенографические исследования пленок ПХМАК-11, полученных испарением растворителей из растворов этого полимера.

Для установления действия растворителя на внутреннюю структуру макромолекул и внутримакромолекулярные взаимодействия мы использовали чувствительный к этим изменениям параметр полимерных цепей — их внутримакромолекулярную подвижность. Метод поляризованной люминесценции позволяет проводить исследование внутримолекулярной подвижности полимеров в разбавленных растворах в растворителях различной химической природы [4–6]. В качестве параметра, характеризующего конформационное состояние макромолекул, выбрана удельная оптическая активность  $[\alpha]$ . Поскольку на величину оптического вращения полимера, обусловленного наличием оптически активных холестериновых групп, существенное влияние оказывает конформационное состояние макромолекул, то изучение оптической активности позволяет судить об изменениях конформаций макромолекул.

Для исследования полимеров и сополимеров методом поляризованной люминесценции были получены образцы полимеров с люминесцирующими метками — антристилоксиметановыми группами — ЛМ<sub>1</sub> (одна ЛМ<sub>1</sub> на 370 звеньев полимера). Методика приготовления образцов ПХМАК с ЛМ<sub>1</sub> и определение времен релаксации  $\tau_w$ , характеризующих высокомолекулярную подвижность полимера, описаны в [4–6]. Были исследованы образцы ПХМАК-11 молекулярной массы  $M_n=280\,000$ . Для изучения высокомолекулярной подвижности индивидуальных макромолекул исследования проводили в разбавленных растворах при концентрациях полимера 0,1–1,0 мг/мл.

Измерение величин оптического вращения проводили на автоматическом спектрополяриметре ORD/UV-5 в интервале длин волн 0,3–0,6 мкм с использованием кварцевых кювет толщиной 0,1 дм в термостатируемой ячейке. Величину удельного вращения  $[\alpha]$  рассчитывали по формуле  $[\alpha]=\alpha/cl$ , где  $c$  — концентрация раствора ( $g/dm^3$ ),  $l$  — толщина кюветы (дм),  $\alpha$  — экспериментально определенная величина оптического вращения (град). Использовали растворы полимеров с концентрацией 1–5 мг/мл. Рентгенограммы полимеров получали на плоской пленке, используя Cu K<sub>α</sub>-излучение (аппарат УРС-55). Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEM-5Y. Образцы готовили нанесением полимеров из их растворов в соответствующих растворителях с концентрацией от 0,03 до 0,5% на угольную подложку. Для получения пленок полимеров растворитель из растворов полимеров испаряли на поверхности воды. Нанесенные на медные сетки пленки термостатировали и отжигали при соответствующих температурах.

Структура и свойства полимерных пленок, образующихся при испарении растворителя из растворов полимеров, в значительной степени могут зависеть от межмолекулярных взаимодействий в растворах макромолекул в условиях, близких к условиям фазового расслоения системы полимер — растворитель. Такие условия для ПХМАК-11 реализуются в неполярных растворителях (гептане) в температурном интервале, предшествующем области фазового расслоения системы ( $\sim 10^\circ$ ).

Чтобы увидеть изменения, происходящие в макромолекулах ПХМАК-11 в условиях, близких к условиям фазового расслоения системы полимер — растворитель, нужно сопоставить влияние неполярных и полярных растворителей на внутримакромолекулярные взаимодействия (их внутримолекулярную подвижность) и на конформационные изменения макромолекул (на величину оптического вращения  $[\alpha]$ ) в широком температурном интервале. С этой целью нами проведены исследования внутримолекулярной подвижности макромолекул ПХМАК-11 и оптического вращения  $[\alpha]$  растворов ПХМАК-11 в ряду растворителей: полярном — хлороформе, слабополярном — толуоле, в неполярных — гептане и додекане при температурах в интервале от 10 до 80°. Для всех растворителей и температур

(в гептане, декане) в интервале 25–60° была измерена также характеристическая вязкость  $[\eta]$  раствора ПХМАК-11 (табл. 1).

Из данных табл. 1 следует: при переходе от полярного растворителя — хлороформа к неполярному (гептану) даже в области высоких температур (60°) существенно уменьшается внутримолекулярная подвижность полимера (значения  $\tau_w^{\text{пр}}$  увеличиваются), что указывает на усиление внутрицепных контактов при переходе к неполярным растворителям. Для исследуемых полимеров это связано не просто с усилением взаимодействия полярных групп боковых цепей полимера, но и с образованием водородных связей между амидными группами боковых цепей. Вклад водородных связей в изменение внутримолекулярной подвижности ПХМАК-11 можно

Таблица 1

Время релаксации  $\tau_w^{\text{пр}} *$  ПХМАК-11 ( $\text{ЛМ}_1$ ) и  $[\eta]$  растворов ПХМАК-11 в различных растворителях при 25°

Растворитель	$\tau_w^{\text{пр}}$ , $\mu\text{сек}$	$[\eta]$ , $\text{дл/с}$	Растворитель	$\tau_w^{\text{пр}}$ , $\mu\text{сек}$	$[\eta]$ , $\text{дл/с}$
Хлороформ	22	0,62	Гептан	490	—
Дихлорметан	32	—	Декан **	490	0,08
o-Дихлорбензол	47	0,17	Декан ***	280	0,08
Толуол	100	0,12			

\*  $\tau_w^{\text{пр}}$  — значения  $\tau_w$ , приведенные к одному значению вязкости растворителя 0,38 *спуз.*

\*\* В раствор ПХМАК-11 в декане введена трифторуксусная кислота (ТФУК),  $[\text{ТФУК}]/[\text{ПХМАК-11}] = 0,5$  (в молях мономерных единиц).

\*\*\* 60°.

увидеть при сопоставлении значений  $[\eta]$  в ряду полярных растворителей с уменьшающейся конкурентной способностью за водородную связь — хлороформе, дихлорметане, o-дихлорбензоле [4] (табл. 1).

Усиление внутрицепных контактов в макромолекулах ПХМАК-11 при переходе к неполярным растворителям проявляется также в уменьшении значений  $\tau_w^{\text{пр}}$  растворов ПХМАК-11 (табл. 1).

Действие неполярного растворителя на внутримолекулярные взаимодействия в макромолекулах ПХМАК-11, отличающееся от действия даже такого слабополярного растворителя, как толуол, проявляется не только в аномально высокой внутримолекулярной заторможенности, но и в аномальном характере зависимости внутримолекулярной подвижности  $\tau_w^{\text{пр}}$  от температуры (рис. 1). Наблюдается резкий дальнейший рост внутримолекулярной заторможенности в гептане при переходе от высоких (60–30°) температур к более низким (20°). Напротив, в толуоле и хлороформе во всем интервале температур 60–10° внутримолекулярная подвижность «незаторможенной» основной цепи гребнеобразного полимера ПХМАК-11 (метка  $\text{ЛМ}_1$  при основной цепи) не изменяется. Все аномалии в значениях  $\tau_w^{\text{пр}}$  в неполярных растворителях (гептане) исчезают даже при малой доле (0,2%, или при  $[\text{ТФУК}]/[\text{ПХМАК-11}] > 10$  в молях мономерных единиц) сильного конкурента за водородную связь и за взаимодействие с полярными группами полимера. Таким сильным конкурентом является ТФУК. Это значит, что именно взаимодействие полярных групп боковых цепей гребнеобразного полимера, несущих мезогенные группы, усиливает проявление специфических взаимодействий холестериновых групп полимера. Решающая роль холестериновых групп ПХМАК-11 в резком усилении внутрицепных контактов в неполярных растворителях при 20° легко обнаруживается при сопоставлении кривых 2 и 6, рис. 1 — зависимостей  $\tau_w^{\text{пр}}(T)$  для полимера с холестериновыми (ПХМАК-11) группами и полимера близкого строения с заменой холестериновых групп на длинные алифатические заместители — цетилового эфира N-метакрилоил-

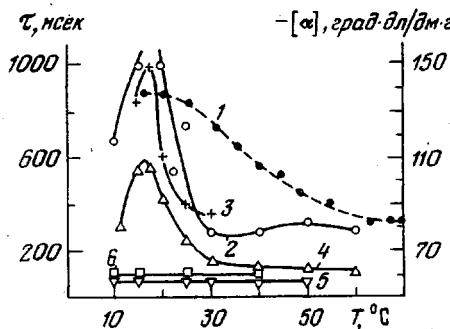


Рис. 1. Зависимость  $[\alpha]$  (1) и  $\tau_w^{\text{пр}}$  (2–6) от температуры для растворов ПХМАК-11 (1, 2), сополимеров ХМАК-11 – МА-4, содержащих 10 (3), 25 (4) и 60 мол. % МА-4 (5), и ПХМАК-11 (6) в гептане ( $\lambda=350 \text{ нм}$ ;  $\eta_{\text{пр}}=0,38 \text{ спуз}$ )

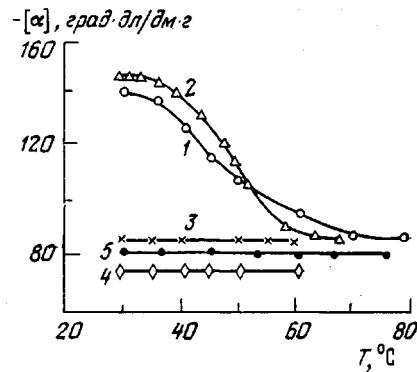


Рис. 2. Зависимость удельного оптического вращения  $[\alpha]$  от температуры для ПХМАК-11 в гептане (1), додекане (2), толуоле (3), хлороформе (4) и для ХМАК-11 в гептане (5) ( $\lambda=350 \text{ нм}$ )

$\omega$ -аминолауриновой кислоты ПХМАК-11 «Разбавление» последовательности холестеринсодержащих мономерных звеньев бутилметакрилатными звеньями (сополимеры ХМАК-11 – МА-4) постепенно приводит к «вырождению» экстремального характера зависимости  $\tau_w^{\text{пр}}(T)$  (рис. 1, кривые 3–5) в соответствии с уменьшением количества холестериновых звеньев в макромолекулах.

Кроме того, из данных рис. 2 по изменению величин оптического вращения растворов ПХМАК-11

следует, что в неполярных растворителях (в отличие от полярных) происходят конформационные превращения макромолекул при изменении температуры от 60 до 30° с участием холестериновых групп. Увеличение величины оптического вращения  $[\alpha]$  раствора ПХМАК-11 при его охлаждении до 30° может быть связано с образованием участков полимерной цепи ПХМАК-11 с упорядоченным расположением холестериновых групп, или «вторичной» структуры макромолекулы. «Вторичная» структура ПХМАК-11 в гептане (додекане) полностью разрушается при давлении 0,2% ТФУК (рис. 3).

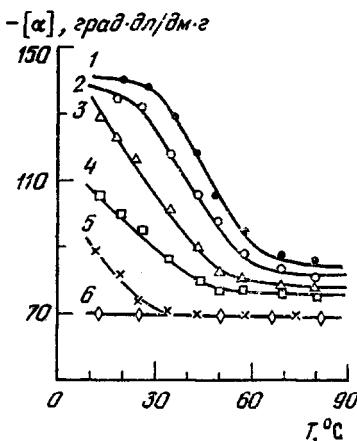


Рис. 3. Зависимость  $[\alpha]$  от температуры для раствора ПХМАК-11 в гептане, содержащего 0 (1); 0,01 (2); 0,03 (3); 0,08 (4); 0,14 (5) и 0,20% ТФУК (6) ( $\lambda=350 \text{ нм}$ )

В условиях образования «вторичной» структуры внутримолекулярная подвижность основной цепи ПХМАК-11 ( $\text{ЛМ}_1$  – метка при основной цепи) в силу высокой внутримолекулярной заторможенности в гептане (даже при 60°  $\tau_w^{\text{пр}}=280 \text{ нсек}$ ) остается практически неизменной. Напротив, уменьшение внутримолекулярной подвижности ПХМАК-11 при охлаждении его

раствора в гептане ниже 30° указывает на следующую вторую стадию внутримакромолекулярного структурообразования. В этих условиях (ниже 30°) вслед за усилением внутрицепных контактов (рост  $\tau_w^{\text{пр}}$  при изменении температуры 30–20°) между структурированными участками полимерной цепи (увеличенные значения  $[\alpha]$ ) наблюдается проявление нового релаксационного процесса, что следует из экстремального характера зависимости  $\tau_w^{\text{пр}}(T)$  (рис. 1). Таким новым релаксационным процес-

сом может быть движение макромолекулы как целого, заметное на фоне заторможенной внутримолекулярной подвижности и усиливающееся из-за компактизации макромолекулы [7, 8]. Вторая стадия структурообразования в макромолекулах холестеринсодержащих полимеров в условиях, предшествующих фазовому расслоению, может быть связана с образованием «третичной» компактной структуры, обусловленной слипанием участков полимерных цепей с упорядоченным расположением холестериновых групп. Две стадии структурообразования в макромолекулах холестеринсодержащих полимеров в неполярных растворителях вполне аналогичны двум стадиям структурообразования в макромолекулах синтетических полипептидов, сополимеров глутаминовой кислоты с лейцином в водных

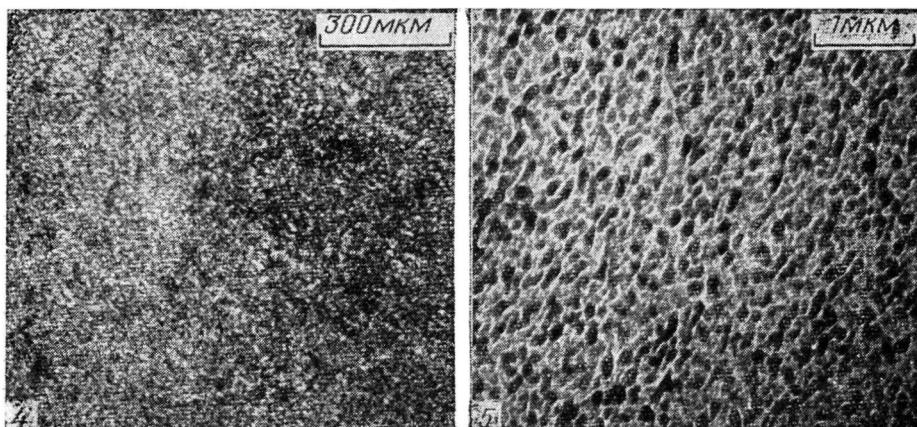


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Оптическая микрофотография пленки ПХМАК-11, полученной испарением гептана. Поляроиды скрещены

Рис. 5. Электронно-микроскопическая фотография пленки ПХМАК-11 после отжига

растворах при изменении pH [8]. В этих макромолекулах при подавлении ионизации карбоксильных групп на первой стадии возникают структурированные  $\alpha$ -спиральные участки. На второй стадии они слипаются из-за гидрофобных взаимодействий лейциновых звеньев, и происходит компактизация макромолекулы.

Участки макромолекул с упорядоченным расположением холестериновых групп в холестеринсодержащих полимерах могут быть зародышами формирования надмолекулярного порядка в пленках, получаемых из гептана. Слипание упорядоченных участков в «третичную» структуру моделирует этот процесс на мономакромолекулярном уровне. Действительно, изучение структуры полимера ПХМАК-11 в блоке подтверждает сделанное заключение.

Оптические исследования показали, что пленки ПХМАК-11, полученные испарением растворителя из растворов ПХМАК-11, обладают различными свойствами: пленки, полученные из растворов в хлороформе и толуоле оптически изотропны, а пленки, полученные из растворов в гептане, обладают оптической анизотропией (рис. 4). Эти пленки, согласно рентгенографическим данным, обладают различной структурой (табл. 2). На рентгенограммах в больших углах всех образцов ПХМАК-11 наблюдается диффузное гало в области  $5,9 \text{ \AA}$ , соответствующее расстоянию между параллельно располагающимися боковыми ответвлениями. Картина малоуглового рассеяния рентгеновых лучей свидетельствует о том, что структура образцов, полученных из гептана, более упорядочена, чем образцов, полученных из хлороформа и толуола.

Таблица 2

## Значения межплоскостных расстояний в образцах ПХМАК-11

Способ обработки полимера	Межплоскостные расстояния, Å			
	$d_1 \pm 0,05$	$d_2 \pm 0,5$	$d_3 \pm 1$	$d_4 \pm 1$
Из раствора в толуоле, хлороформе	5,9 диф *	19,8 сл	—	—
Из раствора в гептане	5,9 диф	19,8 с	30,5 сл	52ср
Образец отожжен выше $T_c$	5,9 диф	19,8 с	30,5 сл	52с

\* Обозначения интенсивности рефлексов: диф — диффузный, сл — слабый, ср — средний, с — сильный.

Характерной для оптически анизотропных структур является высокая степень упорядоченности в расположении боковых метиленовых цепочек, фиксируемая по появлению интенсивного рефлекса  $d_2$ , и способствующая благоприятной укладке холестериновых групп.

«Неблагоприятная» конформация макромолекул ПХМАК-11, зафиксированная в пленках, полученных из хлороформа и толуола, является неравновесной. При отжиге этих пленок выше  $T_c$ , в условиях проявления сегментальной подвижности, они становятся оптически анизотропными. Структура отожженных пленок, определенная рентгенографически, аналогична структуре пленок, полученных из гептана (табл. 2).

Различие в структуре пленок, полученных в различных условиях, приводит к различию в их надмолекулярной организации. Как показало электронно-микроскопическое исследование, пленки, полученные из растворов ПХМАК-11 в толуоле и хлороформе, являются «бесструктурными». При отжиге этих пленок выше  $T_c$  образуется «мозаичная» структура (рис. 5).

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты позволяют выявить взаимосвязь между состоянием макромолекул холестеринсодержащих полимеров в растворах со структурой пленок полимеров, формирующихся из растворов в тех же растворителях. Реализация жидкокристаллического состояния в пленках возможна в тех случаях, когда они получены из растворов, в которых и на мономолекулярном уровне осуществляются процессы структурообразования с участием холестериновых групп. Эти процессы приводят к образованию совершенных «вторичных» структур, обусловленных взаимодействием холестериновых групп и фиксированных внутримолекулярными водородными связями.

Обнаруженная способность холестеринсодержащих полимеров к образованию компактной внутримолекулярной структуры, кооперативный характер конформационного перехода, обнаруженный при изучении зависимости  $\tau_\alpha = f(T)$ , дают все основания для проведения аналогии между поведением исследованного ряда полимеров и природных и синтетических полипептидов. Эта аналогия заключается в обнаруженной нами способности холестеринсодержащих полимеров к образованию вторичных внутримолекулярных структур в их разбавленных растворах, но в отличие от биополимеров, стабилизованных не взаимодействием в основных цепях макромолекул, а взаимодействием только в боковых группах.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27 I 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Третья Всесоюзная конференция 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, Москва, 1975, сб. № 2, стр. 164.
3. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 227, 1412, 1976.
4. Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A19, 755, 1977.
5. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, И. М. Агранович, В. Д. Паутов, Е. В. Ануфриева, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 232, 401, 1977.
6. Е. В. Ануфриева, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1974.
7. Е. В. Ануфриева, М. В. Волженштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, В. Д. Паутов, В. В. Степанов, С. С. Скорогодов, Докл. АН СССР, 207, 1379, 1972.
8. E. V. Anufrieva, V. E. Bychkova, M. G. Krakovyak, V. D. Pautov, O. B. Ptitsyn, FEBS Letters, 55, 46, 1975.

---

## STRUCTURING IN CHOLESTEROL-CONTAINING LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

*Freidzon Ya. S., Shibaev V. P., Agranovich I. M., Pautov V. D.,  
Anufrieva E. V., Plate' N. A.*

### Summary

The processes of structuring in cholesterol-containing polymers — homopolymers of cholesterol ester of N-methacryloil- $\omega$ -aminolauric acid and its copolymers with butyl methacrylate of different composition have been studied using the methods of polarized luminiscence, spectropolarimetry, X-Ray analysis, electron microscopy and optical microscopy. It is shown that in the solutions of these polymers in nonpolar solvents there is the conformational transition accompanied by the formation of a perfect intermolecular structure in the vicinity of the point of the phase separation. Comparing the structure and properties of the polymer films obtained from different solvents it is possible to suppose that the necessary condition to realize a liquid crystalline state in films is the formation of intramolecular structure.

---