

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 8

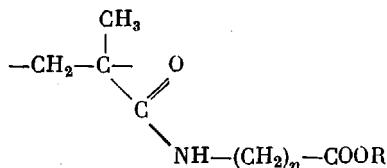
УДК 541.64:539.2

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ХОЛЕСТЕРИНОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОИЛ- $\omega$ -ОКСИПЕНТАДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ

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

Представлены результаты синтеза и исследования структуры и некоторых физико-химических свойств холестеринового эфира метакрилоил- $\omega$ -оксипентадекановой кислоты, а также полимеров и сополимеров этого мономера с бутилметакрилатом и бутилакрилатом. Определены температуры переходов и изучена структура полимеров и сополимеров. Установлен факт образования жидкокристаллической структуры в стеклообразном, высокогибком и вязкотекучем состояниях. Найдены граничные условия реализации жидкокристаллического состояния для сополимеров и изучено влияние условий формирования пленок гомополимеров на их способность к проявлению оптической анизотропии.

Разработанные нами [1–3] способы получения жидкокристаллических полимеров на основе гребнеобразных полимеров привели к созданию широкого круга новых полимерных соединений, проявляющих свойства термотропных жидких кристаллов [4]. В качестве полимерной матрицы — носителя мезогенных групп были использованы полиметакрилоил- $\omega$ -аминокарбоновые кислоты, содержащие мезогенные группы различного строения, включая холестериновые, бифенильные и другие радикалы R [5–7]



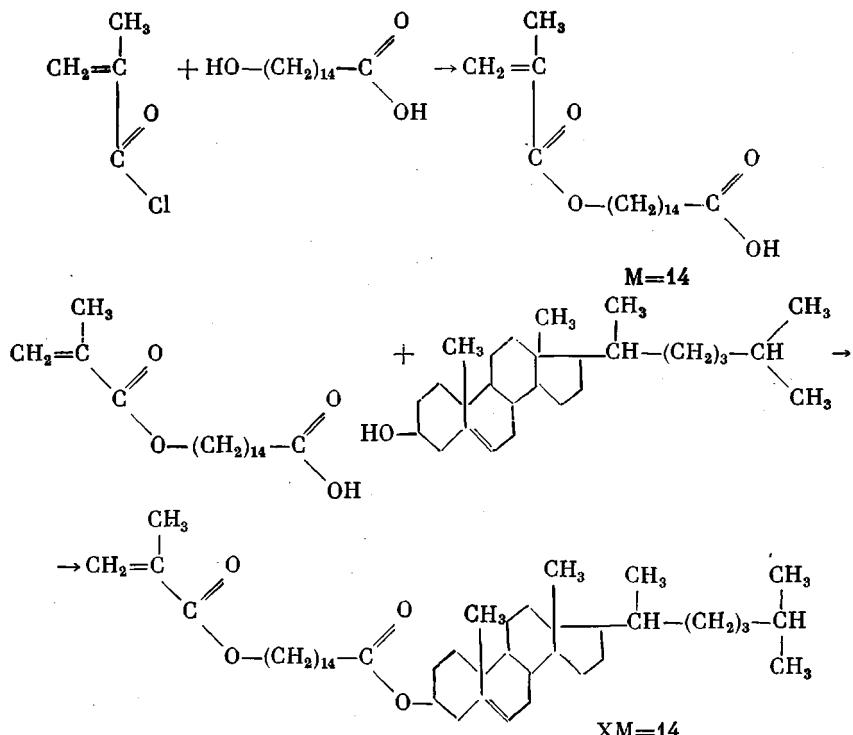
Однако наличие амидных группировок в боковых цепях таких полимеров, вызывая образование сетки внутри- и межмолекулярных водородных связей [8], определяет высокие температуры стеклования  $\sim 120$ – $130^\circ$  и течения таких полимеров, которые близки к температурам их химического разложения, что значительно ограничивает интервал жидкокристаллического состояния и возможность их практического использования. Кроме того, образование водородных связей понижает гибкость боковых ответвлений макромолекул и тем самым накладывает определенные ограничения на упаковку мезогенных групп, создавая стерические затруднения для реализации жидкокристаллического состояния.

В связи с этим можно было предположить, что замена «амидного участка крепления» на более «гибкую», например сложноэфирную группу, позволит, с одной стороны, понизить температуры переходов, а, с другой, — значительно снизить стерические ограничения, накладываемые сеткой водородных связей на упаковку мезогенных групп. В качестве мезогенной группы был выбран холестерин, поскольку известно, что именно холесте-

рические жидкие кристаллы находят наиболее широкие области практического использования.

С этой целью в настоящей работе осуществлен синтез полимеров и сополимеров на основе холестеринового эфира метакрилоил- $\omega$ -оксипентадекановой кислоты и представлены результаты исследования структуры и некоторых свойств этих соединений.

Холестериновый эфир метакрилоил- $\omega$ -оксипентадекановой кислоты XM-14\* получали в соответствии с реакциями



На основе мономеров М-14 и XM-14 радикальной полимеризацией были получены гомополимеры — ПМ-14, ПХМ-14 и сополимеры ХМ-14 с бутилметакрилатом МА-4 (54 мол.% XM-14) и с бутилакрилатом А-4 (63 мол.% XM-14).

Метакрилоил- $\omega$ -оксипентадекановую кислоту (М-14) получали по следующей методике. К смеси 6,45 г (0,025 м) оксипентадекановой кислоты и 0,6 г (0,025 г-атом) порошкообразного магния в 50 мл абсолютированного тетрагидрофурана по каплям прибавляли 3,7 мл (0,035 м) метакрилоилхлорида. Затем смесь перемешивали несколько часов при комнатной температуре, после чего нагревали в течение 1 часа до 40–45° для завершения реакции. Раствор разбавляли эфиром до 200 мл, промывали водой до нейтральной реакции. Эфирный раствор сушили над MgSO<sub>4</sub>, частично упаривали и осаждали М-14 метанолом. Полученное вещество очищали хроматографически на колонке с силикагелем.  $T_{\text{пл}}=64^\circ$ , выход 38%. Найдено, %: С 70,64; Н 10,52. C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 69,93; Н 10,46.

Холестериновый эфир метакрилоил- $\omega$ -оксипентадекановой кислоты (XM-14). 6,5 г (0,02 м) метакрилоил- $\omega$ -оксипентадекановой кислоты, 7,5 г (0,02 м) холестерина и 0,5 г свежеперекристаллизованной *n*-толуолсульфокислоты растворяли в 200 мл абсолютного бензола, пропуская ток аргона. Реакцию вели при нагревании в течение 5 час., отгоняя азеотропную смесь бензола с образовавшейся водой. XM-14 осаждали метанолом, перекристаллизовывали из смеси метанол — эфир, очищали хроматографически на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; выход 40%. Найдено, %: С 79,85; Н 11,60. C<sub>46</sub>H<sub>78</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 79,46; Н 11,33.

Полимеризацию М-14 и XM-14 проводили в растворе в бензole при 60° в присутствии  $\alpha$ - $\alpha'$ -динитрил азоизомасляной кислоты. Полимеры осаждали ацетоном.

\* Здесь и далее цифра в сокращенном названии соединения соответствует числу метиленовых групп в составе оксикислоты.

Полимеризацию в расплаве проводили на нагревательном столике поляризационного микроскопа.

Сополимеры ХМ-14 с бутилметакрилатом и бутилацрилатом получали полимеризацией смеси мономеров в растворе в бензоле в присутствии  $\alpha$ - $\alpha'$ -динитрил азотистомасляной кислоты. Состав сополимеров определяли из ИК-спектров по значению оптических плотностей полос поглощения  $1740 \text{ см}^{-1}$  (колебания C=O в сложноэфирной группе). ИК-спектры записывали для образцов, приготовленных в виде растворов в  $\text{CCl}_4$ . Для определения состава сополимеров использовали калибровочный график, представляющий собой зависимость оптической плотности полосы  $1740 \text{ см}^{-1}$  от состава смеси полимеров ПХМ-14 и ПМА-4 (или ПА-4).

Оптические исследования в скрещенных поляризаторах вели в поляризационном микроскопе МИН-8, оборудованном нагревательным столиком. Образцы мономеров и полимеров исследовали в виде тонких пленок. Съемку осуществляли фотоаппаратом «Зенит-3М», соединенным с тубусом микроскопа микрофотонасадкой. Рентгенограммы получали на аппарате УРС-55 с плоской кассетой на  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучении. Малоугловые рентгенограммы получали на специально сконструированной камере с температурной приставкой.

Термографические исследования проводили на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2.

**Мономеры.** Рассмотрим прежде всего термическое поведение синтезированных мономеров. Мономер М-14 является кристаллическим веществом и выше  $T_{\text{пл}}=64^\circ$  переходит в оптически-изотропную жидкость. Введение в состав этого мономера холестериновых групп приводит к резкому изменению его структуры. На рис. 1 представлены термограммы мономера ХМ-14, полученные при нагревании образцов.

Как видно из рис. 1, *a*—*в*, термограммы этого мономера характеризуются наличием трех эндотермических пиков в процессе нагревания мономера при  $59^\circ$ ,  $61^\circ$  и  $64^\circ$ . Для идентификации характера наблюдавшихся переходов были проведены оптикомикроскопические исследования. Изучение текстуры наблюдаемой при нагревании и охлаждении образцов ХМ-14 позволило определить переход при  $59^\circ$  как переход из кристаллического состояния в жидкокристаллическое состояние смектического типа (рис. 2, *a*), переход при  $61^\circ$  как образование жидкокристаллической фазы холестерического типа (рис. 2, *б*) и переход при  $64^\circ$  как плавление холестерической формы жидкого кристалла в изотропную жидкость.

**Полимеры.** При полимеризации М-14 как в растворе, так и в расплаве образуется оптически-изотропный полимер, характеризующийся по данным рентгенографических исследований наличием кристаллических рефлексов в больших углах рассеяния равных  $4,3$  и  $3,9 \text{ \AA}$ . В области малых углов рассеяния наблюдается лишь один слабый рефлекс  $44 \pm 1 \text{ \AA}$ , свидетельствующий, по-видимому, о двухслойной упаковке боковых ответвлений макромолекул, поскольку рассчитанная длина боковой цепи ПМ-14 соответствует  $22,5 \text{ \AA}$ . Данный полимер имеет  $T_{\text{пл}}=60^\circ$  и не образует жидкокристаллического состояния ни при нагревании, ни при охлаждении.

Введение холестерина в состав макромолекул ПМ-14 резко меняет как структуру, так и оптические свойства этого полимера. Прежде всего следует отметить, что при полимеризации ХМ-14 как в расплаве, так и в растворе, образуются полимеры, обладающие самопроизвольно возникающей анизотропией. Пленки этих полимеров характеризуются наличием сильно

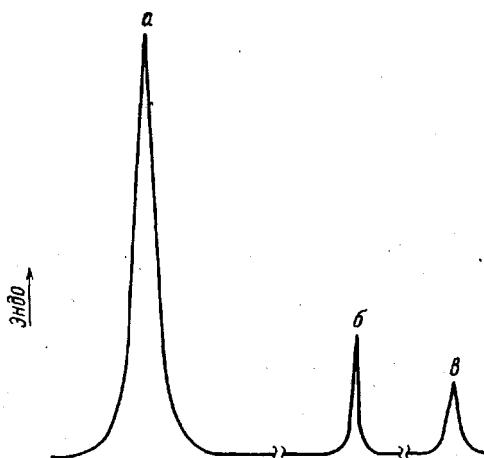


Рис. 1. Термограммы образцов ХМ-14, показывающие переходы:  
*а* — кристалл — смектическая мезофаза,  $59^\circ$ ;  
*б* — смектическая мезофаза — холестерическая мезофаза,  $61^\circ$ ; *в* — холестерическая мезофаза — изотропный расплав,  $64^\circ$ .

двулучепреломляющих областей, средний размер которых составляет величины порядка 10 мкм (рис. 2, в). При этом следует отметить, что наблюданная оптическая картина сохраняется неизменной вплоть до температуры 153°, при которой полимер становится изотропным. Термографическое исследование образцов ПХМ-14 показало, что в этой области температур в процессе нагревания наблюдается появление эндотермического пика, свидетельствующего о плавлении жидкокристаллической фазы. Поскольку ниже температуры перехода (153°) полимер обладает жидкокристаллическими свойствами, а выше указанной температуры переходит в изотропный расплав, то эту температуру можно отождествить с температурой прояснения  $T_{\text{пр}}$  низкомолекулярных жидких кристаллов, соответствующей плавлению жидкокристаллической фазы. Значение энтал-



Рис. 3. Термограмма образца ПХМ-14, полученная при нагревании: *a* – переход при 54°, *b* – при 153°

пии плавления, соответствующей вышеуказанному переходу, весьма невелико и равно всего 1,5 кал/г, что также соизмеримо с аналогичной величиной, характерной для низкомолекулярных жидких кристаллов. Обращает на себя внимание следующая особенность термического поведения этого полимера. Как видно из рис. 3, в области 54° на термограмме ПХМ-14 имеется еще один интенсивный эндотермический пик.

Рентгенографическое исследование образцов полимеров выше и ниже этой температуры обнаружило некоторые отличия в их структуре. Рентгенограмма полимера, полученная при комнатной температуре, свидетельствует об аморфной структуре полимера; в области больших углов имеется только диффузное рассеяние при 5,7 Å (рис. 2, г). В области малых углов рассеяния имеется три достаточно резких и интенсивных экваториальных рефлекса, соответствующих  $d_1=39\pm1$  Å,  $d_2=19,9\pm0,5$  Å и  $d_3=13,4\pm0,3$  Å, что свидетельствует, по-видимому, в пользу слоевой смектической жидкокристаллической структуры полимера (форма I). При этом, поскольку  $T_c$  по данным термомеханических испытаний соответствует 50°, жидкокристаллическая структура «заморожена» в стеклообразном состоянии. Повышение температуры приводит к плавлению этой жидкокристаллической формы I. И на рентгенограммах ПХМ-14, снятых при температурах выше  $T_{\text{пр}}$  формы I (при 70°) при сохранении диффузного рассеяния в больших углах, наблюдается полное исчезновение рефлекса  $d_3$  при резком увеличении интенсивности рефлексов  $d_1$  и  $d_2$  по сравнению с их интенсивностью на рентгенограммах полимера, полученных при комнатной температуре. Поскольку указанные рефлексы соответствуют слоевой структуре в расположении боковых цепей, можно высказать предположение о реализации другой формы жидкокристаллической структуры смектического типа (форма II), плавление которой осуществляется при  $T_{\text{пр}}=153^{\circ}$ .

Следовательно, различие в картинах рассеяния рентгеновых лучей в области малых углов, близкие значения энталпий плавления для двух переходов ( $\Delta H_{54^{\circ}}=1$  кал/г;  $\Delta H_{153^{\circ}}=1,5$  кал/г) дают основания предположить реализацию двух типов жидкокристаллической структуры. Наличие на рентгенограммах полимера малоугловых рефлексов указывает на существование слоевого порядка в расположении макромолекул, что в совокупности с оптико-микроскопическими данными дает основание высказать предположение о существовании двух типов смектической модификации жидкокристаллической структуры.

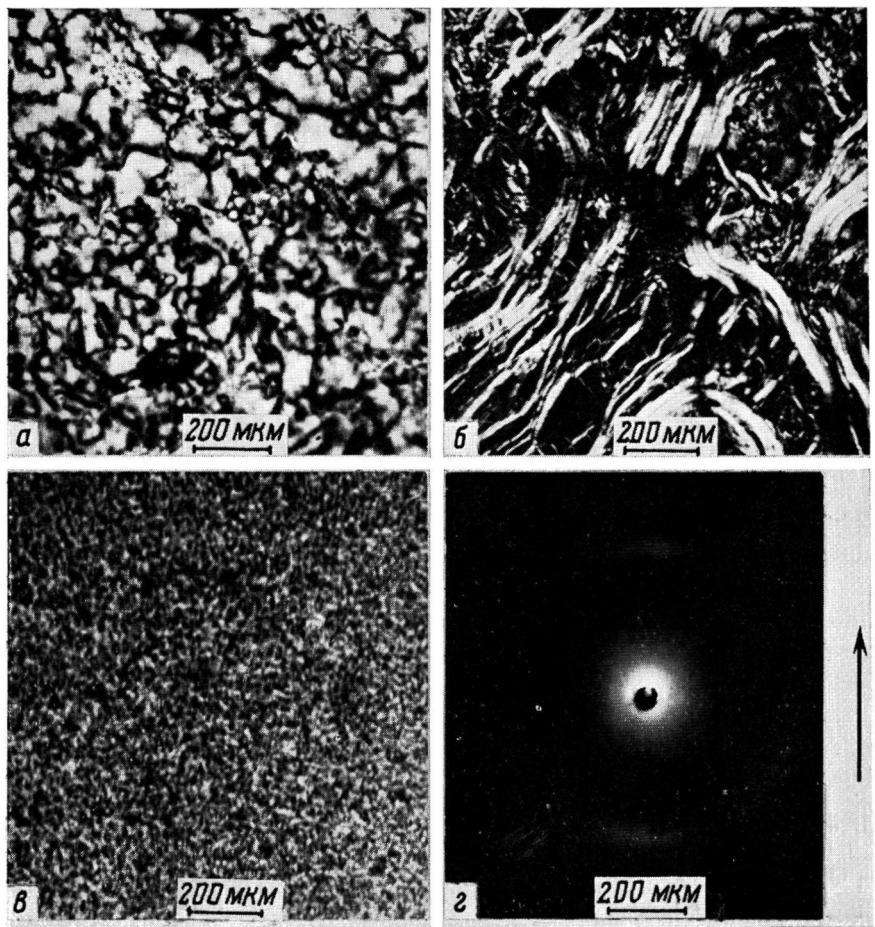


Рис. 2. Оптические микрофотографии мономеров и полимера, полученные в поляризованном свете (*а*–*в*) и рентгенограмма ориентированного образца ПХМ-14 (*г*) (стрелкой указана ось ориентации); смектическая (*а*) и холестерическая структура ХМ-14 (*б*) и смектическая структура ПХМ-14 (*в*)

Сопоставление данных по структуре и свойствам полимера ПХМ-14 с полимерами ряда ПХМАК-*n* показывает, что в случае полимера ПХМ-14 существенно повышается гибкость боковых ответвлений макромолекул вследствие отсутствия сетки водородных связей, что приводит к возникновению двух различных форм жидкокристаллического состояния и значительному снижению температуры стеклования ( $T_c$  для ПХМ-14=50° по сравнению с  $T_c$  ПХМАК-*n*=120–130°). Однако сохранение высокой температуры прояснения, сопоставимой с  $T_{pr}$  образцов полимеров ряда ПХМАК-*n* (~160–180°), свидетельствует о решающей роли холестериновых групп в реализации жидкокристаллического состояния холестеринсодержащих полимеров.

С целью выяснения влияния содержания холестериновых групп на структуру и температуры переходов были получены и исследованы сополимеры ХМ-14 с МА-4 и А-4. В таблице приведены значения температур переходов для полученных сополимеров и ПХМ-14.

**Температуры переходов холестеринсодержащих сополимеров и гомополимера ПХМ-14**

Сополимеры	$T_c$ , °C	$T_T$ , °C	$T_{pr}$ , °C
ХМ-14 : МА-4 (54 мол. % ХМ-14)	40	65	90
ХМ-14 : А-4 (63 мол. % ХМ-14)	30	45	130
ПХМ-14	50	90	153

Как видно из таблицы, разбавление холестеринсодержащих звеньев звеньями МА-4 и А-4 привело к понижению температур стеклования и течения, и смещению интервала существования жидкокристаллического состояния по сравнению с ПХМ-14 в сторону более низких температур. При этом характер жидкокристаллической структуры остался неизменным.

Таким образом, в результате работы получены новые жидкокристаллические полимеры и сополимеры на основе холестеринового эфира метакрилоил- $\omega$ -оксипентадекановой кислоты, изучена их структура и некоторые свойства и впервые высказано предположение о возможности существования двух типов смектической модификации жидкокристаллической структуры полимеров.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
27 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

- Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по жидким кристаллам, Иваново, 1974, стр. 214.
- 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.
- В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Авт. свид. 525709, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 31, 65.
- В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A19, 923, 1977.
- В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A20, 82, 1978.
- В. П. Шибаев, В. М. Моисеенко, Н. Ю. Лукин, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 237, 401, 1977.
- В. П. Шибаев, В. М. Моисеенко, Н. Ю. Лукин, Н. А. Кузнецова, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A20, 2130, 1978.
- А. Л. Смолянский, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A21, № 8, 1979.

THE SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE OF POLYMERS  
AND COPOLYMERS OF CHOLESTEROL ESTER  
OF METHACRYLOYL- $\omega$ -OXYPENTADECANIC ACID

*Shibaev V. P., Kharitonov A. V., Freidzon Ya. S.,  
Plate N. A.*

S u m m a r y

The results of the synthesis and study of the structure and certain physicochemical properties of cholesterol ester of methacryloyl- $\omega$ -oxypentadecanoic acid are presented, as well as those of polymers and copolymers of this monomer with butyl methacrylate and butyl acrylate. Temperatures of transitions are determined and the structure of polymers and copolymers is studied. The fact of the formation of liquid-crystalline structure in a glass-like, high-elastic and viscous-flow state is proved. The boundary conditions are found, under which liquid-crystalline state is realized for copolymers, and the effect of the conditions of the formation of films from polymers on their ability to display optical anisotropy.