

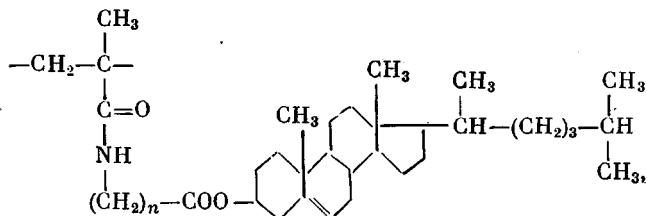
УДК 541.64:536.7:539.2

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОГО
И МЕТАКРИЛОВОГО РЯДОВ**

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

Синтезированы новые мономеры — холестериновые эфиры N-акрилоил- ω -аминокарбоновых кислот и полимеры на их основе. Сравнение результатов исследования структуры и свойств этих полимеров, поли-холестерилацрилата и соответствующих метакриловых производных показало, что присоединение мезогенных холестериновых групп к основной полимерной цепи посредством цепочки метиленовых групп позволяет получать полимеры, образующие жидкокристаллическую структуру независимо от природы основной цепи. Рентгенографическое исследование жидкокристаллических полимеров показало, что их структура определяется только мезогенными группами. Для полимеров, содержащих мезогенные группы непосредственно при основной цепи, способность к образованию жидкокристаллической структуры зависит от природы основной цепи.

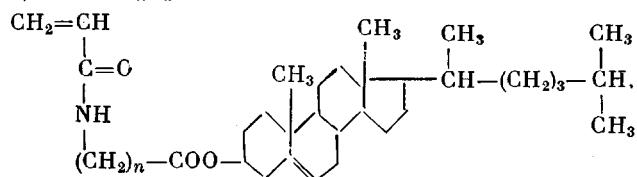
В предыдущих работах [1—7] нами были синтезированы и изучены холестеринсодержащие полимеры метакрилового ряда — холестериновые эфиры поли-N-метакрилоил- ω -аминокарбоновых кислот (ПХМАК) формулы



где $n=2-11$.

Было показано, что все они способны образовывать жидкокристаллическую структуру, причем, если холестериновая группа присоединена к основной полимерной цепи посредством «мостика» достаточной длины ($n \geq 5$), жидкокристаллическая структура реализуется в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Способность таких полимеров к образованию жидкокристаллических структур определяется наличием в боковых ответвлениях макромолекул мезогенных холестериновых групп. Влияние основной полимерной цепи можно выявить, сопоставляя результаты исследования структуры и свойств холестеринсодержащих полимеров, имеющих различную природу основной цепи (например, акрилатную и метакрилатную). С этой целью в настоящей работе осуществлен синтез холестеринсодержащих мономеров акрилового ряда: холестерилацрилата (ХА) и холестериновых эфиров N-акрилоил- ω -аминокарбоновых

кислот (ХАК) общей формулы



где $n=2$ (ХАК-2), 5 (ХАК-5) и 11 (ХАК-11).

Радикальной полимеризацией этих мономеров получены полимеры ПХА и ПХАК, содержащие в боковых ответвлениях холестериновые группы. Результаты исследования, полученные в настоящей работе, приведены в сопоставлении с ранее полученными результатами по свойствам холестеринсодержащих полимеров метакрилового ряда.

N-Акрилоил-ω-аминокарбоновые кислоты (АК) получали по методике, предложенной для N-метакрилоил-ω-аминокарбоновых кислот [2]. К раствору 0,08 моля ω-аминокарбоновой кислоты в 0,6 л. растворе NaOH (600 мл) при перемешивании прибавляли 0,25 моля хлорангидрида акриловой кислоты. После 3 час перемешивания реакционную смесь подкисляли раствором HCl до pH 3. Выпавший осадок перекристаллизовывали 3 раза из смеси ацетон — петролейный эфир. Выход — 65%. Образцы АК имели следующие температуры плавления:

T_{nn}^*	2	5	11
	99	91	80

Холестериновые эфиры N-акрилоил- ω -аминокарбоновых кислот получали по методике, предложенной для синтеза соответствующих метакриловых производных [2]. В 200 мл абсолютного бензола растворяли 0,02 моля АК, 0,02 моля холестерина и 0,5 г *n*-толуолсульфокислоты. Раствор нагревали до кипения и отгоняли азеотропную смесь бензола с образующейся водой. Через 5 час охлаждали и мономер высаживали метанолом (ХАК-5 и ХАК-11) или эфиром (ХАК-2). ХАК-2 очищали от холестерина обработкой эфиром, а ХАК-11 — метанолом при различных температурах. ХАК-5 очистить от холестерина не удалось ни перекристаллизацией, ни хроматографически. Полимер ПХАК-5 очищали от холестерина и мономера переосаждением из бензола ацетоном.

Холестерилакрилат получали взаимодействием хлорангидрида акриловой кислоты с холестерином в абсолютном эфире, очищали хроматографически на колонке с Al_2O_3 .

Полимеризацию мономеров проводили в растворе в бензоле при 60° в присутствии ДАК. Полимеры высаживали ацетоном. Полимеризацию в расплаве проводили на нагревательном столике поляризационного микроскопа.

Оптические исследования в скрещенных поляризаторах проводили в поляризационном микроскопе МИН-8, оборудованном нагревательным столиком. Образцы мономеров и полимеров в виде пленок или тонких таблеток помещали между предметным и покровным стеклами. Съемку осуществляли фотоаппаратом «Зенит-3М», соединенным с тубусом микроскопа микрофотонасадкой. Рентгенограммы получали на аппарате УРС-55 с плоской кассетой (излучение CuK_{α}).

ХА плавится при 125° с образованием изотропного расплава и быстро полимеризуется. При резком охлаждении расплава образуется жидкокристаллическая фаза, которая быстро переходит в кристаллическую, что затрудняет ее исследование.

ХАК-2 при температуре 125° переходит в жидкокристаллическое состояние. Одновременно начинается полимеризация мономера с образованием полимера, обладающего оптической анизотропией. Из-за быстрой полимеризации точно определить температуру плавления жидкокристаллической фазы чистого мономера не удается. Быстрое нагревание мономера выше температуры плавления и резкое охлаждение позволяют наблюдать энантиотропную жидкокристаллическую фазу.

ХАК-11 образует две кристаллические модификации. Форма I образуется при кристаллизации из раствора и при 86° переходит в жидкокристаллическое состояние. При 104° образуется изотропный расплав. Охлаждение расплава приводит к образованию жидкокристаллической фазы, которая при дальнейшем охлаждении переходит в кристаллическую форму II. Межплоскостные расстояния d_1 , d_2 , d_3 , d_4 и d_5 составляют соот-

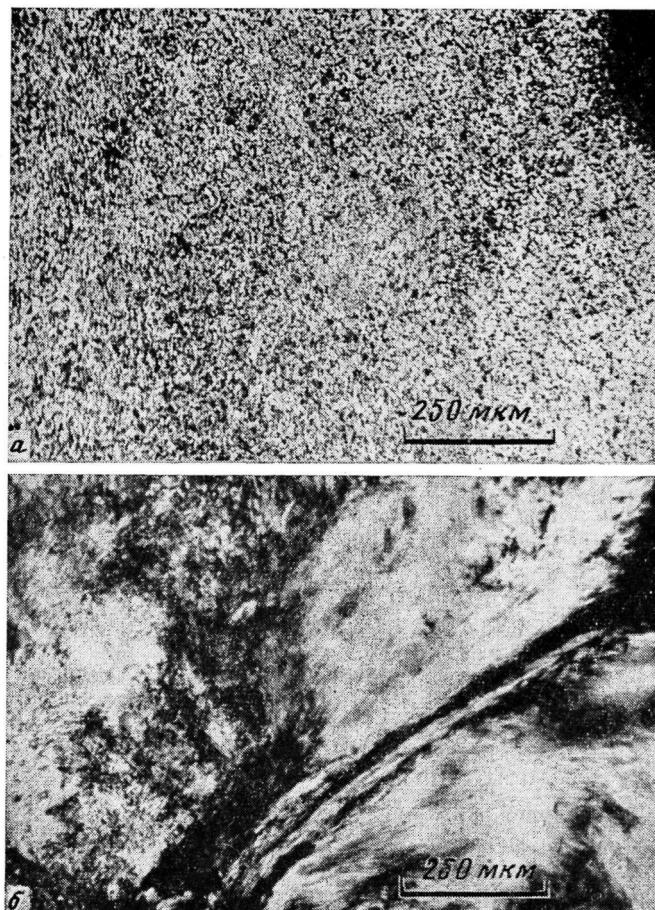


Рис. 1. Оптические микрофотографии пленок ПХАК-11 (а) и ПХМА (б). Поляроиды скрещены

ветственно 4,6; 10,4; 13,4; 17,1 и 26,8 Å для формы I и 4,9; 5,5; 6,1; 7,8 и 11,5 Å для формы II.

Таким образом, мономеры ХАК-2 и ХАК-11 образуют энантиотропную жидкокристаллическую фазу. Быстрая полимеризация мономеров в этой фазе не позволяет провести ее рентгенографическое исследование, однако оптическая картина, наблюдаемая в поляризационном микроскопе, дает возможность отнести жидкокристаллическую фазу мономеров к холестерическому типу.

При полимеризации всех синтезированных ХАК в расплаве образуются полимеры, обладающие самопроизвольно возникающей оптической анизотропией. Полимеризация холестерилацрилата приводит к образованию оптически изотропного аморфного полимера.

Ниже приведены температуры стеклования полученных полимеров.

Полимер	ПХА	ПХАК-2	ПХАК-5	ПХАК-11
T_c°	>200 (с разложением)	190	165	110

Исследование температур переходов полимеров показало, что ПХА находится в аморфном стеклообразном состоянии вплоть до температуры термического разложения. Полимеры ПХАК-2 и ПХАК-5 имеют высокие температуры стеклования, выше которых они находятся в высокоэластическом жидкокристаллическом состоянии. Это состояние сохраняется для

них до температур термического разложения. ПХАК-11 образует жидкокристаллическую структуру как в стеклообразном, так и в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. При температуре прояснения $T_{\text{пр}} = -185^\circ$ оптическая анизотропия исчезает. Этот переход обратим и многократно воспроизводится.

Оптические картины, наблюдаемые в скрещенных поляризаторах поляризационного микроскопа в пленках полимеров ПХАК аналогичны картинам, наблюдавшимся в пленках ПХМАК (рис. 1, а).

На рентгенограммах ПХАК в области больших углов рассеяния имеется диффузный максимум d_1 , а в области малых углов — три резких мак-

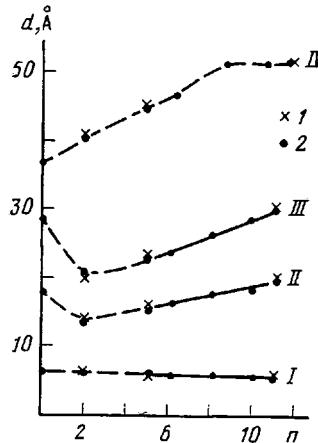


Рис. 2

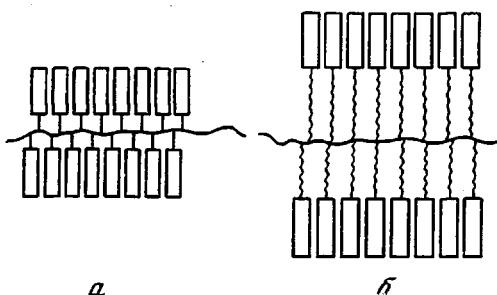


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость межплоскостных расстояний d_1 (I), d_2 (II), d_3 (III) и d_4 (IV) от числа атомов углерода в метиленовой цепочке бокового ответвления макромолекул ПХАК (1) и ПХМАК (2). Точки на оси ординат относятся к полихолестерилметакрилату

Рис. 3. Схемы строения макромолекул с боковыми мезогенными группами, присоединенными к основной цепи непосредственно (а) и посредством последовательности метиленовых групп (б)

симума, которые совпадают с соответствующими максимумами для ПХМАК [3]. На рис. 2 приведены для сравнения рентгенографические данные для полимеров ПХАК и ПХМАК. Тот факт, что полимеры ПХАК и ПХМАК имеют одинаковые оптические картины и межплоскостные расстояния, свидетельствует об идентичности их структуры. Поскольку ранее было показано, что ПХМАК образуют жидкокристаллическую структуру смектического типа [4, 5], можно считать, что жидкокристаллическая структура ПХАК тоже смектическая.

Сравнение оптических свойств полихолестерилметакрилата (ПХМА) и полихолестерилакрилата, полученных полимеризацией в расплаве, показало, что в то время как ПХА является аморфным полимером, ПХМА образует жидкокристаллическую структуру в стеклообразном состоянии (рис. 1, б). Рентгенографическое исследование этих полимеров выявило наличие трех резких малоугловых рефлексов у ПХМА (рис. 2) и только одного диффузного малоуглового рефлекса в области 35 Å у ПХА. Такое же различие в рентгенографических данных ПХМА и ПХА наблюдалось в работах [8, 9].

Полимеры ПХА и ПХМА, полученные полимеризацией в растворе, аморфны, и из них не удается получить образцы с жидкокристаллической структурой ни отжигом, ни обработкой различными растворителями. Ранее [10] нами было показано, что из аморфных образцов ПХМАК можно

получить жидкокристаллические, нагревая их выше температуры стеклования. Такая обработка для ПХА и ПХМА не применима, так как их температуры стеклования лежат выше начала термического разложения. Поэтому единственным способом получения жидкокристаллической структуры для ПХМА является полимеризация в расплаве, а ПХА является аморфным полимером при любых способах синтеза и обработки.

Таким образом, полимеры, содержащие холестериновые группы, присоединенные к основной полимерной цепи посредством «мостика», образуют жидкокристаллическую структуру независимо от природы основной цепи. Если холестериновые группы присоединены непосредственно к основной цепи, то в случае полиметакрилата образуется жидкокристаллическая структура, а в случае полиакрилата не образуется. Чем же определяется различие между ПХМА и ПХА?

Попытаемся ответить на этот вопрос с помощью модельных представлений, предложенных в работах [1, 5].

Для этого надо сначала рассмотреть, что происходит в низкомолекулярных соединениях при образовании жидкокристаллической фазы. Образование жидкокристаллической фазы – это возникновение анизотропии в жидкости, сопровождаемое ограничением движения молекул за счет анизотропного взаимодействия с соседними молекулами. Последнее приводит к образованию ориентационного дальнего порядка, и в случае сильных «боковых» взаимодействий – к образованию слоевых структур.

Когда молекулы типичных жидкокристаллических веществ присоединены к полимерной цепи в качестве боковых групп (рис. 3, а), полимерная цепь накладывает на них движение дополнительные стерические ограничения. С другой стороны, основная полимерная цепь стремится приобрести некоторую наиболее вероятную конформацию, но движение ее ограничено взаимодействием боковых мезогенных групп. Таким образом, здесь имеются две противодействующие тенденции: стремление основных цепей к скручиванию и стремление боковых групп к образованию упорядоченных структур. Поскольку мезогенные группы непосредственно связаны с основными цепями, доминирующая тенденция определяет структуру полимера. Если основная полимерная цепь, приобретая свернутую конформацию, затрудняет анизотропную ориентацию боковых групп, получается аморфный полимер. Если в процессе структурообразования упорядочение боковых групп «блокирует» движение основных цепей, то в полимере фиксируется упорядоченная жидкокристаллическая структура в стеклообразном состоянии.

Известно, что подвижность основной метакрилатной цепи существенно меньше, чем акрилатной, вследствие чего, например, полиметилметакрилат имеет значительно более высокую температуру стеклования, чем полиметилакрилат [11]. Поэтому движение основной цепи ПХМА при полимеризации в расплаве не может разрушить анизотропную ориентацию боковых холестериновых групп. Более подвижная основная цепь ПХА в тех же условиях приобретает, по-видимому, скрученную конформацию, «неблагоприятную» для упаковки холестериновых групп, и поэтому образуется аморфный полимер.

При формировании пленок из растворов этих полимеров наличие растворителя приводит к повышению подвижности основной цепи и к ослаблению взаимодействия боковых холестериновых групп, поэтому доминирующей тенденцией является образование статистической конформации основной цепи, препятствующей анизотропной упаковке холестериновых групп.

Повышение подвижности основных цепей и ослабление взаимодействия боковых групп в растворах полимеров, по-видимому, являются причиной образования аморфных полимеров и в случае полимеров с другими боковыми мезогенными группами. Так, например, поли-*n*-бифенилакрилат [12] и поли-*n*-4-этоксифенилиминометиленфенилакрилат [13], образую-

ющие упорядоченные структуры из расплавов, при формировании из растворов являются аморфными.

Если, однако, сделать так, чтобы указанные выше две тенденции действовали более или менее независимо друг от друга, т. е. снизить стерические ограничения, то возможно образование жидкокристаллической структуры независимо от конформации основной цепи. Именно это и реализуется в полимерах, где холестериновые группы присоединены к основной полимерной цепи посредством «мостиков» из метиленовых звеньев (рис. 3, б). В этих случаях основная цепь может находиться в свернутой конформации, а боковые группы могут образовать жидкокристаллическую структуру. В качестве «связки», соединяющей холестерин с основной цепью, могут выступать, по-видимому, не только метиленовые, но и другие группы. В работах [8, 9] изучена структура полихолестерилаакрилоил-оксибензоата, макромолекулы которого содержат в боковых ответвлениях холестериновые группы, присоединенные к основной цепи посредством остатка оксибензойной кислоты. Несмотря на то, что в указанных работах не приводятся оптические данные, рентгенографические данные позволяют предположить, что и в этом полимере реализуется жидкокристаллическая структура в стеклообразном состоянии.

Из сопоставления результатов исследования структуры и свойств холестеринсодержащих полимеров акрилового и метакрилового рядов видно, что если ПХА и ПХМА значительно отличаются друг от друга, то ПХМАК и ПХАК имеют идентичные структуру и свойства (совпадение межплоскостных расстояний и одинаковые картины, наблюдаемые в поляризационном микроскопе).

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что, если мезогенные группы присоединены непосредственно к основной полимерной цепи, способность таких полимеров к образованию жидкокристаллической структуры в значительной степени определяется природой основной цепи. Удаление мезогенных групп от основной цепи приводит к образованию полимеров, в которых способность к реализации жидкокристаллической структуры и тип структуры определяются боковыми мезогенными группами.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ. III Всесоюзная конференция по жидким кристаллам, Тезисы докладов, Иваново, 1974, стр. 214.
2. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Авт. свид. 525709, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 31.
3. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 227, 1412, 1976.
4. В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A19, 923, 1977.
5. V. P. Shibaev, N. A. Platé, Ya. S. Freidzon, In Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media, Amer. Chem. Soc. Symposium Series, 1978, вып. 74, р. 33.
6. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A20, 82, 1978.
7. Н. А. Платэ, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Ташкент, «Наука», т. 1, 1978, стр. 53.
8. E. S. Hsu, S. B. Clough, A. Blumstein, Polymer Letters, 15, 545, 1977.
9. A. Blumstein, Y. Osada, S. B. Clough, E. S. Hsu, R. B. Blumstein, In Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media, Amer. Chem. Soc., Symposium Series, 1978, вып. 74, р. 56.
10. Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, И. М. Агранович, В. Д. Паутов, Е. В. Ануфриева, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A20, 2601, 1978.
11. Энциклопедия полимеров, «Советская энциклопедия», 1972.
12. B. A. Newman, V. Frosini, P. Magagnini, In Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media, Amer. Chem. Soc., Symposium Series, 1978, вып. 74, р. 71.
13. E. Perplies, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, Makromolek. Chem., 175, 553, 1974.

THE COMPARATIVE STUDY OF LIQUID-CRYSTALLINE CHOLESTEROL-
CONTAINING ACRYLIC AND METHACRYLIC POLYMERS

Freidzon Ya. S., Shibaev V. P., Kustova N. N., Peaté N. A.

S u m m a r y

The new monomers, cholesterol esters of N-acryloyl- ω -aminocarboxylic acids and their polymers have been synthesized. The comparison of results of the study of the structure and properties of these polymers, polycholesterylacrylate and corresponding methacrylic derivatives showed that the polymers of liquid-crystalline structure can be obtained by the attachment of mesogenic cholesterol groups to the main polymer chain via methylene groups chain. It was shown by X-ray study that the structure of liquid-crystalline polymers is determined only by mesogenic groups. For polymers with mesogenic groups in the immediate proximity to the main chain the capacity to the liquid-crystalline structure formation depends on the nature of the main chain.