ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXIII 1981 № 4

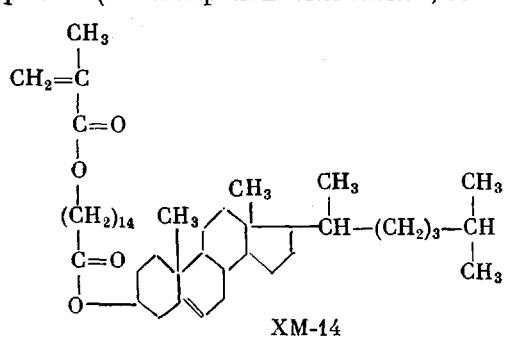
УДК 541.64:539.2

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКОГО ТИПА

Шибаев В. П., Финкельман Х., Харитонов А. В., Португалл М., Платэ Н. А., Рингсдорф Х.

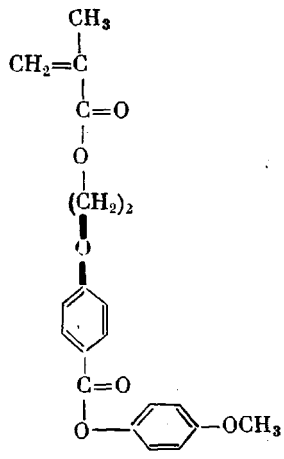
В статье представлены результаты исследований структуры и жидкокристаллических свойств сополимеров холестеринового эфира 15-метакрилоилоксипентадекановой кислоты с *n*-метоксифениловым эфиром *n'*-(2-метакрилоилоксиэтокси)бензойной кислоты (Сополимер I) и *n*-метоксидифениловым эфиром *n'*-(2-метакрилоилоксиэтокси)бензойной кислоты (Сополимер II). Все сополимеры выше T_c переходят в жидкокристаллическое состояние, характеризующееся спонтанно возникающей анизотропией, которая может быть «заморожена» в стеклообразной матрице ниже T_c. Сополимер II при содержании холестеринсодержащего компонента в количестве 12–24 мол.% образует жидкокристаллическую фазу холестерического типа, фиксируемую по наличию селективного отражения света. Значение длины волны максимального селективного отражения света, лежащей в ИК-области, $\lambda_{макс}$, остается постоянным ниже T_c и при повышении температуры смещается в длинноволновую область.

Работы, посвященные получению жидкокристаллических полимеров холестерического типа появились уже достаточно давно [1—4]. Однако лишь сравнительно недавно, используя разработанный Шибаевым, Фрейдзоном и Платэ принцип получения жидкокристаллических полимеров на основе гребнеобразных полимеров [5—10], Рингсдорфу и Финкельману с сотр. [11, 12] удалось получить жидкокристаллические полимеры, проявляющие свойства холестерических жидких кристаллов. При совместном исследовании в этом направлении с целью изучения структуры и выявления специфики полимерной холестерической мезофазы нами осуществлен синтез сополимеров холестеринового эфира 15-метакрилоилоксипентадекановой кислоты (**ХМ-14**[1]) с *n*-метоксифениловым эфиром *n'*-(2-метакрилоилоксиэтокси)бензойной кислоты (**ФМ-2**) и *n*-метоксидифениловым эфиром *n'*-(2-метакрилоилоксиэтокси)бензойной кислоты (**ДФМ-2**)

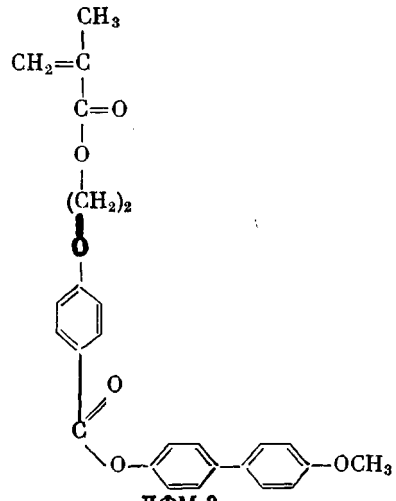


ХМ-14

[1] Число в сокращенном названии мономера соответствует количеству метиленовых звеньев в участке крепления, связывающем холестерин или фенилсодержащие остатки с метакрилатной группой.



ФМ-2



ДФМ-2

Выбор указанных пар мономеров для синтеза сополимеров холестерического типа был обусловлен следующими причинами. Известно, что холестерическая мезофаза в определенной степени может рассматриваться как «производная» нематической структуры, где молекулы, располагаясь спирально, как бы закручены вокруг оси, перпендикулярной преимущественному направлению длинных осей молекул. Поскольку гомополимеры ФМ-2, ДФМ-2, ПФМ-2 и ПДФМ-2 соответственно имеют нематический тип структуры [11], можно было предполагать, что введение в состав их макромолекул оптически активных холестеринсодержащих звеньев ХМ-14 позволит осуществить образование «закрученной структуры», характерной для холестерической мезофазы.

Основные характеристики исходных гомополимеров и сополимеров представлены в табл. 1 и 2.

Прежде всего следует отметить, что все сополимеры выше температуры столкновения переходят в жидкокристаллическое состояние, характеризующееся спонтанно возникающей оптической анизотропией, исчезающей в точке прояснения ($T_{пр}$). Охлаждение изотропных расплавов сополимеров вновь вызывает появление оптической анизотропии, которая сохраняется ниже T_c в стеклообразном состоянии. Таким образом, ниже температуры стеклования жидкокристаллическая структура замораживается в стеклообразной полимерной матрице.

Рентгенографическое исследование всех представленных в табл. 2 сополимеров, проведенное в интервале температур 25—200°, обнаружило лишь наличие одного диффузного рефлекса в больших углах и полное отсутствие малоугловой периодичности. Подобный характер рентгенограмм свидетельствует об отсутствии во всех сополимерах смектического типа упаковки, но оставляет открытым вопрос об отнесении данной структуры к нематической или холестерической мезофазе.

Оптико-микроскопические исследования обнаружили некоторое различие в надмолекулярной структуре сополимера I и сополимеров II — IV (рис. 1). Так, если для сополимера I характерна как бы «бесструктурная» картина (лишенная заметных надмолекулярных образований), то для сополимеров II — IV наблюдается «мелкозернистая» картина с размером двулучепреломляющих «зерен» ~10—100 мкм.

Однако наиболее отчетливо различие между этими сополимерами проявляется при исследовании их оптических характеристик. Так, сополимеры ХМ-14 с дифенилсодержащим мономером (сополимеры II — IV), в отличие от сополимера I, способны селективно отражать свет с длиной волны, лежащей в ИК-области, как это видно из рис. 2. Значения максимума

Таблица 1

Температуры стеклования (T_c) и прояснения ($T_{пр}$) и структура жидкокристаллических гомополимеров

Гомополимер	T_c	$\frac{T_{пр}}{\Delta H^*, кал/г}$	Рентгенодифракционные максимумы, Å	Тип жидкокристаллической структуры
ПФМ-2	120	132	5,4 ***	Нематический
ПДФМ-2	150	$\frac{283}{0,48}$	5,1 ***	»
ПХМ-14 [13]	54 **	$\frac{153}{1,5}$	5,7 ***	Смектический
			(39,0; 19,9 и 13,4)	

* ΔH — теплота перехода из жидкокристаллического в изотропное состояние.
** Температура соответствует переходу из одной смектической формы в другую.
*** Диффузный.

Таблица 2

Температуры стеклования и прояснения и структура жидкокристаллических сополимеров

Образец, №	Сополимер	Содержание ХМ-14 в сополимере, мол.%	T_c	$T_{пр}$	Рентгенографические максимумы, Å	$\lambda^*_{макс}$, нм	Тип жидкокристаллической структуры
I	ФМ-ХМ-14	22	85	102	5,7 **	–	Нематический
II	ДФМ-ХМ-14	12	130	260	5,1 **	1500	Холестерический
III	ДФМ-ХМ-14	16	125	245	5,1 **	1200	»
IV	ДФМ-ХМ-14	24	120	238	5,1 **	1100	»

* Длина волны максимума отражения света при 25°.
** Диффузное рассеяние.

длины волны отраженного света $\nu_{макс}$ для сополимеров II — IV приведены в табл. 2. Эти данные свидетельствуют о реализации холестерического типа мезофазы для сополимеров II — IV.

Рассмотрим, в чем проявляются особенности холестерической мезофазы, связанные с полимерной природой исследуемых соединений.

Как видно из табл. 2, значения $\nu_{макс}$ в ряду сополимеров II — IV резко уменьшаются с увеличением доли холестеринсодержащего мономера ХМ-14. По-видимому, увеличение содержания компонента ХМ-14, гомополимер которого склонен к образованию смектической модификации, вызывает нарушение в спиральной структуре холестерического типа, следствием чего и является уменьшение значений $\nu_{макс}$.

Особый интерес вызывает рассмотрение температурной зависимости $\nu_{макс}$ (рис. 3). Как видно из этого рисунка, ниже 150° значения $\nu_{макс}$ практически не зависят от температуры как для сополимера II, так и для сополимера III. Сопоставление этой области температур с температурами переходов для этих сополимеров (табл. 2) свидетельствует о неизменности замороженной холестерической структуры при температурах, близких к температурам стеклования.

Дальнейшее увеличение температуры вызывает изменение значений $\nu_{макс}$, что свидетельствует об увеличении шага спиральной структуры сополимеров. Сохранение неизменными значений $\nu_{макс}$ в широком интервале температур (практически от температуры жидкого азота до температуры стеклования) и возрастание шага спиральной структуры выше температуры стеклования — типичное проявление полимерной специфики изучен-

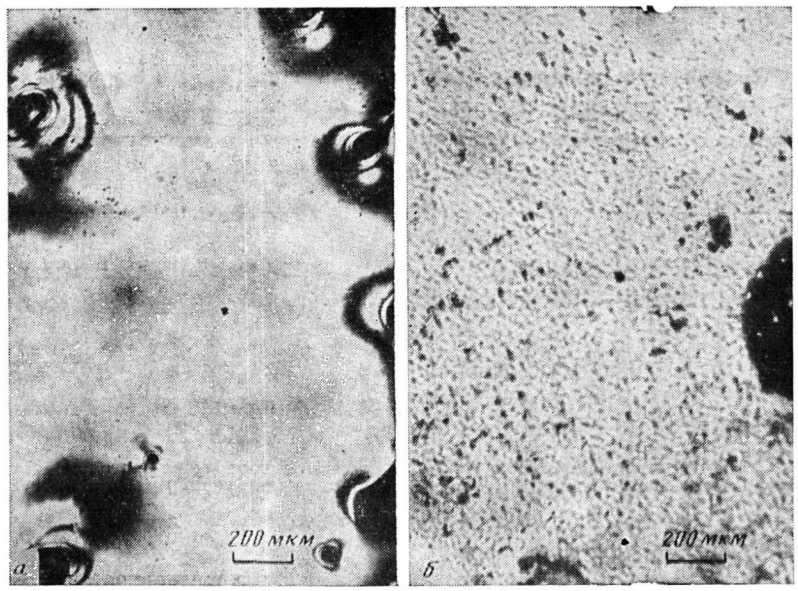


Рис. 1. Оптические микрофотоснимки, полученные в поляризованном свете: *а* – нематическая структура сополимера I; *б* – холестерическая структура сополимера IV

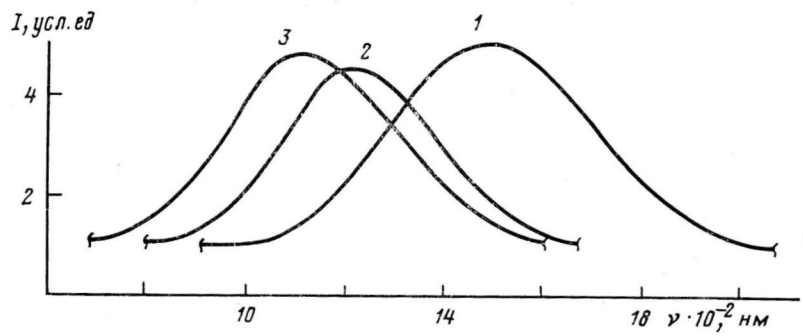


Рис. 2. ИК-спектры отражения для сополимеров II (*1*), III (*2*), IV (*3*)

ных жидкокристаллических соединений. Известно, что в случае большинства низкомолекулярных жидких кристаллов холестерического типа величина шага спирали есть падающая функция температуры [14]. По-видимому, увеличение температуры выше T_c, вызывая увеличение сегментальной подвижности, способствует в случае полимеров большей конформационной свободе макромолекул (и, в частности, основной цепи), что находит свое отражение в более совершенной упаковке мезогенных групп.

Обнаруженные в работе особенности поведения метакриловых сополимеров холестерического типа могут быть использованы для получения полимерных соединений с определенными оптическими характеристиками, которые могут легко варьироваться за счет изменения температуры и состава сополимеров.

Сополимеры I–IV получали сополимеризацией в растворе в ТГФ в присутствии ДАК при 60° в течение нескольких часов. Полученные сополимеры переосаждали несколько раз метанолом и сушили в вакууме. Отсутствие мономеров в полученных полимерных соединениях проверяли по исчезновению полосы поглощения 1640 $см^{-1}$. Отсутствие примесей гомополимеров проверяли турбидиметрическим титрованием растворов сополимеров в толуоле метанолом. Оптическую плотность измеряли на фо-

тоэлектрическом калориметре ФЭК-М. На рис. 4 приведена дифференциальная кривая турбидиметрического титрования сополимера IV. Наличие одного максимума свидетельствует об отсутствии примесей гомополимеров.

Состав определяли для сополимеров II, III на спектрофотометре Бекман, модель 25 (использовали калибровочный график зависимости оптической плотности полосы поглощения ν=268 нм (электронные переходы в бензольном кольце) от концентрации фенилсодержащего компонента; спектры в УФ-области записывали для образцов, приготовленных в виде растворов в хлороформе); для сополимеров I, IV — на спектрофотометре UR-10 (состав определяли по соотношению полос поглощения

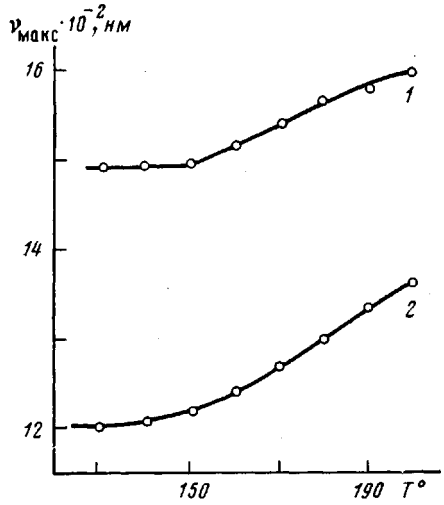


Рис. 3. Зависимость длины волны максимального селективного отражения света $\nu_{макс}$ от температуры для сополимеров II (*1*) и III (*2*)

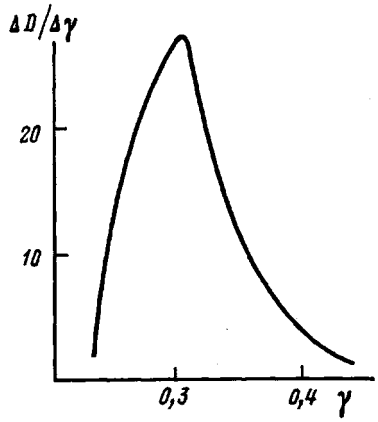


Рис. 4. Дифференциальная кривая турбидиметрического титрования сополимера IV

1730 см$^{-1}$ (колебания C=O в сложноэфирной группе) и 1610 см$^{-1}$ (колебания связей C=C в бензольном кольце)). Образцы для снятия ИК-спектров готовили в виде пленок.

Оптические исследования в скрещенных поляроидах вели в поляризационном микроскопе МИН-8, оборудованном нагревательным столиком. Образцы сополимеров исследовали в виде тонких пленок. Съемку осуществляли фотоаппаратом «Зенит-3М», соединенным с тубусом микроскопа микрофотонасадкой. Рентгенограммы получали на аппарате УРС-55 с плоской касетой на CuK_α-излучении. Значения длины волны селективного отражения света для сополимеров определяли при различных температурах на спектрофотометрах «Cary-14» и «Hitachi». Образцы готовили в виде тонких пленок из расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. C. De Visser, K. De Croof, I. Feyen, A. Bantijes,* J. Polymer Sci., *9, A-1,* 1893, 1971; J. Polymer Sci., *B10,* 851, 1972.
2. *H. Saeki, K. Iimura, M. Takeda,* Polymer J., *3,* 414, 1972.
3. *A. De Visser, J. Van der Berg, A. Bantjes,* Makromolek. Chem., *176,* 495, 1975.
4. *H. Kamogava,* J. Polymer Sci., *B10,* 7, 1972.
5. *Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ,* В сборнике материалов III Всесоюзной конференции по жидким кристаллам, Ивановский гос. ун-т, 1974.
6. *В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ,* В сб. Рефераты докладов XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, т. 2, «Наука», 1975, стр. 164.
7. *В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ,* Авт. свид. № 525709, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 31.
8. *В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ,* Докл. АН СССР, *227,* 1412, 1976.
9. *В. П. Шибаев, Н. А. Платэ,* Высокомолек. соед., *A19,* 923, 1977.
10. *V. P. Shibaev, N. A. Plate, J. S. Freidzon,* In: Mesomorphic Order in Polymers, Ed. A. Blumstein, Washington, 1978, p. 4.
11. *H. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol, J. Wendorff,* In: Mesomorphic Order in Polimers, Ed. A. Blumstein, Washington, 1978, p. 22.
12. *H. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol, J. Wendorff,* Makromolek. Chem., *179,* 829, 1978.

13. *В. П. Шибаев, А. В. Харитонов, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ,* Высокомолек. соед., *A21*, 1849, 1979.
14. *П. Де Жен,* Физика жидких кристаллов, «Мир», 1977, стр 258.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25.II.1980

Институт органической химии
Майнцского университета, ФРГ

LIQUID CRYSTALLINE COPOLYMERS OF CHOLESTERIC TYPE

Shibaev V. P., Finkelmann H., Kharitonov A. V., Portugal M., Platé N. A., Ringsdorf H.

Summary

The structure and liquid crystalline properties of copolymers of cholesteric ester of 15-methacryloyloxypentadecane acid with *p*-methoxyphenyl ester of *p'*-(2-methacryloyloxyethoxy)benzoic acid (copolymer I) and with *p*-methoxydiphenyl ester of *p'*-(2-methacryloyloxyethoxy)benzoic acid (copolymer II) have been studied. For all the copolymers above T_g the transition into liquid cristalline state is observed being characterized by the spontaneously appearing anisotropy. Below T_g the liquid cristalline structure is «freezed» in polymer matrix. Copolymers II with 12-24 mol % of cholesterol-containing component form the liquid cristalline phase of cholesteric type indicated by the selective light reflection. The value of the wave length of maximum selective light reflection (λ_{max}) is retained constant below T_g, while with enhancing of temperature is displaced into long-wave field.