

УДК 541.64:539.2

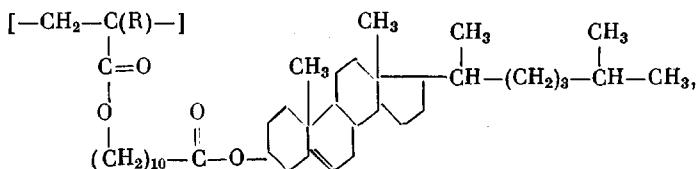
ОСОБЕННОСТИ СЛОЕВОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

**Фрейдзон Я. С., Тропша Е. Г., Щукрук В. В., Шилов В. В.,
Шибаев В. П., Липатов Ю. С.**

Рентгенографическим методом изучена структура холестеринсодержащих гомополимеров в смектической и холестерической мезофазах. Показано, что полимеры образуют смектическую мезофазу S_A -типа, в которой боковые мезогенные группы расположены перпендикулярно плоскостям смектических слоев, при этом существуют два типа упаковки — с антипараллельным расположением мезогенных групп и с перекрыванием концевых алифатических заместителей. В холестерической мезофазе существует слоевой порядок в расположении мезогенных групп. Предложена схема упаковки макромолекул в холестерической мезофазе.

Среди большого числа ИК-полимеров с боковыми мезогенными группами, образующих мезофазы различных типов, особый интерес представляют холестеринсодержащие полимеры, которые благодаря наличию оптически активных холестериновых групп способны образовывать мезофазы со спиральной надмолекулярной структурой [1—3]. Ранее [4, 5] было показано, что полиакрилаты и полиметакрилаты с боковыми холестеринсодержащими группами образуют смектическую и холестерическую мезофазы, температурный интервал существования которых зависит от ММ полимера. В холестерической мезофазе полимеры селективно отражают свет видимого или УФ-диапазона, однако при этом наблюдается отчетливо выраженный слоевой порядок, характерный для смектических мезофаз.

В настоящей статье представлены результаты детального изучения слоевой упорядоченности смектической и холестерической мезофаз фракций двух холестеринсодержащих гомополимеров акрилового и метакрилового ряда, имеющих близкие степени полимеризации, одинаковые боковые ответвления, но различающиеся строением основной цепи



где $R=H$ (ПХА-10) или $R=CH_3$ (ПХМ-10).

Мономеры синтезировали по методикам, описанным ранее [6]. Полимеры получали радикальной полимеризацией мономеров в их растворах в бензоле (инициатор — ДАК, 60°). Фракции выделяли дробным осаждением из растворов полимеров в бензоле метанолом. ММ определяли с помощью малоуглового лазерного фотометра, оборудованного системой ГПХ («Waters 401», Milton Ray, США). Для структурных исследований были выбраны фракции ПХА-10 с $M_w=1,2 \cdot 10^5$ и ПХМ-10 с $M_w=1,4 \cdot 10^5$. Температуры и теплоты фазовых переходов определяли методом ДСК (микрокалориметр «Du Pont 1090») и по данным поляризационной микроскопии.

Образцы для рентгенографических исследований готовили следующим образом. Полимеры нагревали выше температуры перехода в изотропный расплав T_{pr} , помещали в кювету с тонкими лавсановыми окнами, охлаждали до температуры на 10—15° ниже T_{pr} и выдерживали при этой температуре 5—6 ч, а затем медленно (~0.1 град/мин) охлаждали до комнатной температуры. Образцы помещали в микротермостат, поддерживающий заданную температуру с точностью $\pm 1^\circ$.

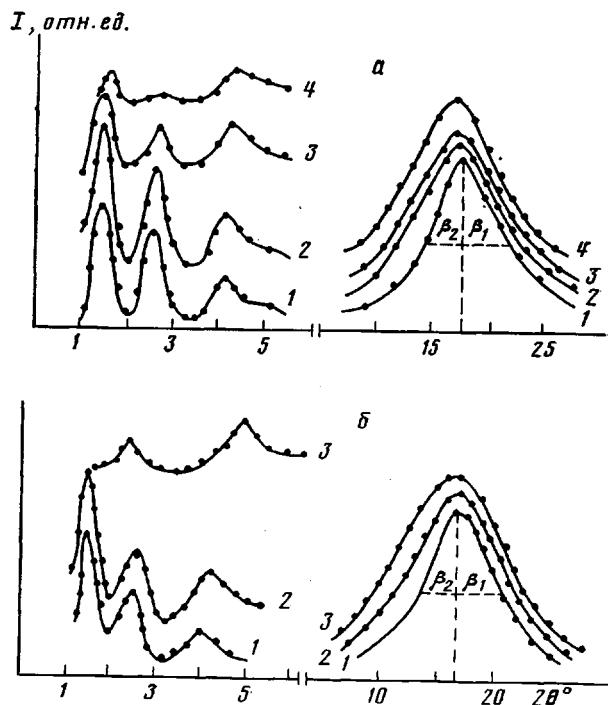


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновых лучей от угла рассеяния для ПХА-10 (а) и ПХМ-10 (б) при 25 (1), 90 (2), 140 (3) и 151° (4)

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре на базе генератора УРС-2,0. Рабочие режимы генератора 30 кВ, 50 мА. Использовали медное излучение, фильтрованное никелевой фольгой, пропорциональный детектор, амплитудную дискриминацию. Полуширина инструментальной функции при используемых коллимационных условиях и точечном первичном пучке составляла 0,32°. Кривые интенсивности снимали в режиме автоматического шагового сканирования в интервале углов 0,9–7° с шагом 10' и в интервале углов 7–35° с шагом 0,5°. Из полученных кривых интенсивности вычитали рассеяние воздухом с учетом поглощения в образце.

Калориметрические и поляризационно-микроскопические исследования полимеров показали, что оба образца при всех температурах ниже некоторой температуры T_1 образуют смектическую мезофазу, а в интервале температур между T_1 и $T_{\text{пр}}$ – холестерическую. Значения T_1 и $T_{\text{пр}}$ составляют 149,5 и 153° для ПХА-10 и 114 и 155° для ПХМ-10 соответственно. Во всем интервале существования холестерической мезофазы ПХА-10 наблюдается селективное отражение видимого света. Для ПХМ-10 селективное отражение света проявляется в очень узком (<0,2°) температурном интервале.

Зависимости интенсивности рассеяния рентгеновых лучей от угла рассеяния для исследованных образцов при различных температурах приведены на рис. 1. Видно, что кривые рассеяния для обоих полимеров при температурах ниже T_1 весьма схожи: в области малых углов рассеяния наблюдается три острых рефлекса, а в широкугловой области – один размытый максимум. Рассмотрим сначала рентгенографические данные для больших углов рассеяния.

Известно, что наличие диффузного широкуглового максимума на кривой рассеяния свидетельствует о жидкостном характере боковой упаковки мезогенных групп [7]. Средние расстояния между параллельно расположеными боковыми группами, рассчитанные из положения широкугловых максимумов, составляют для обоих полимеров 5,8–6,0 Å. Подобие широкугловых максимумов свидетельствует о том, что несмотря на различное химическое строение основных цепей, характер ближней упорядоченности мезогенных групп идентичен. Вместе с тем широкугловые максимумы различаются шириной: полуширина максимума

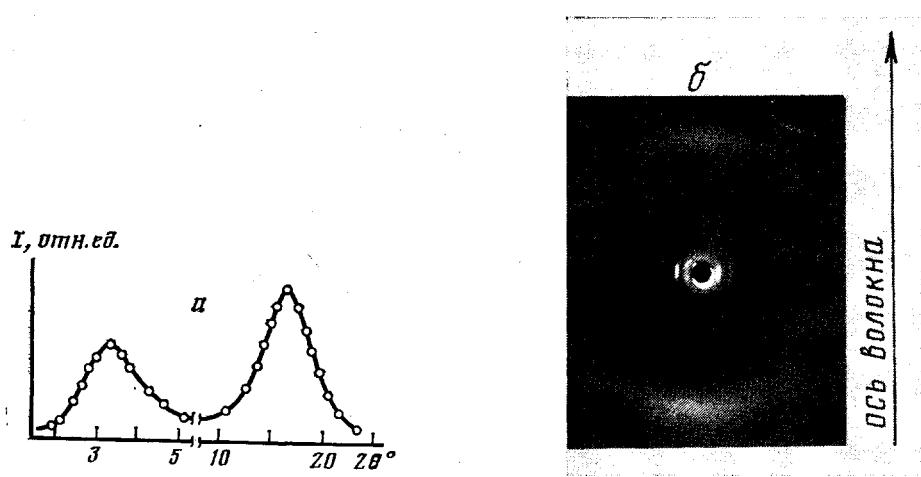


Рис. 2. Дифрактограмма холестерилиларгоната в холестерической мезофазе при 83°^o
(а) и рентгенограмма волокна полимера PHM-10 (б)

ПХА-10 на 15% больше соответствующего значения ПХМ-10. Полуширина дифракционных максимумов непосредственно связана со степенью совершенства ближнего порядка. В предположении лоренцовой формы профиля максимума можно оценить корреляционную длину в направлении, перпендикулярном нормали к плоскости смектического слоя ε_{\perp} , пользуясь соотношением $\varepsilon = \lambda / (\beta - \beta_0)$, где λ — длина волны рентгеновского излучения; β — полуширина дифракционного максимума; β_0 — полуширина инструментальной функции [8]. При этом необходимо учитывать, что при используемых коллимационных параметрах разрешение дифрактометра не превышает 300 Å. Величина ε_{\perp} определяет то расстояние в упаковке мезогенных групп в слое, в пределах которого сохраняется заметная корреляция в их размещении. Расчеты показали, что величина ε_{\perp} составляет 20 Å для ПХМ-10 и 16 Å для ПХА-10. Такие значения ε_{\perp} характерны для низкомолекулярных эфиров холестерина. Так, значение ε_{\perp} для холестерической мезофазы холестерилиларгоната, являющегося низкомолекулярным аналогом боковой группы полимеров, рассчитанное из дифрактограмм (рис. 2, а), составляет 18 Å.

Существенная особенность широкоугловых максимумов обоих полимеров — значительная асимметрия их профилей, характеризуемая параметром $k = \beta_1 / \beta_2$ (рис. 1). Для исследованных полимеров при комнатной температуре $k = 1,6 - 1,7$, что значительно превышает значение $k = 1$ для симметричного профиля (например, для низкомолекулярного жидкого кристалла холестерилиларгоната). Асимметричность профиля широкоуглового максимума обусловлена наличием в системе двух различных межмолекулярных расстояний D_1 и D_2 . Для выяснения причин возникновения двух межмолекулярных расстояний обратимся к результатам изучения малоуглового рассеяния рентгеновых лучей.

Наличие острых малоугловых максимумов наряду с диффузным широкоугловым рассеянием свидетельствует о реализации смектического S_A - или S_c -типа с жидкостной внутрислоевой упаковкой и толщинами смектических слоев d , определяемыми положениями малоугловых рефлексов [7]. На рентгенограммах одноосно ориентированных полимеров ПХА-10 и ПХМ-10 широкоугловой максимум превращается в меридиональные дуги, а малоугловые рефлексы стягиваются к экватору (рис. 2, б). Такой характер рентгенограмм указывает на перпендикулярное расположение мезогенных групп по отношению к плоскостям смектических слоев, т. е. на реализацию S_A -типа мезофазы.

Значения межплоскостных расстояний, соответствующие малоугловым максимумам, составляют 20, 31 и 55 Å для ПХА-10 и 21, 32 и 55 Å для ПХМ-10. Сопоставление этих значений для каждого полимера не позволяет отнести их к порядкам отражения от единой системы плос-

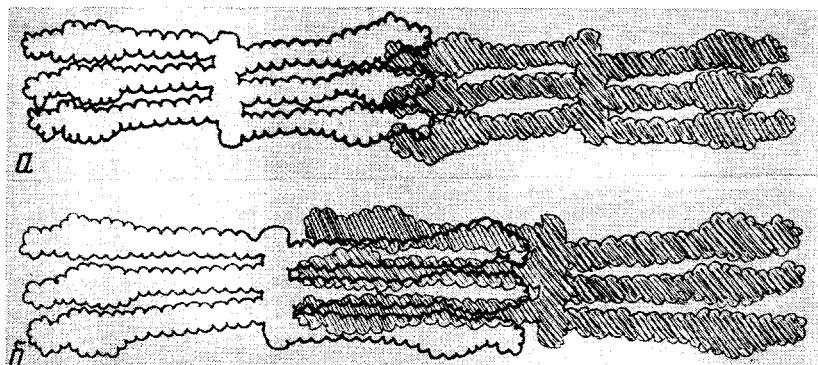


Рис. 3. Схемы упаковок макромолекул холестеринсодержащих полимеров: *а* – упаковка с перекрыванием концевых алифатических заместителей; *б* – антипараллельная упаковка боковых заместителей

костей. Оценка возможных вариантов размещения боковых мезогенных групп макромолекул, проведена с помощью молекулярных моделей и с привлечением значений стандартных длин связей и валентных углов, показала, что значение $d=55 \text{ \AA}$ удовлетворяет размещению мезогенных групп с перекрыванием алифатических заместителей у 17-го атома холестериновой группы (рис. 3, *а*). В рамках этой же слоевой структуры можно выделить и период в $20\text{--}21 \text{ \AA}$. Периодичность в $31\text{--}32 \text{ \AA}$ соответствует другому типу слоевой упаковки, при котором боковые группы расположены антипараллельно, так что жесткие холестериновые ядра одной макромолекулы окружены гибкими метиленовыми развязками другой макромолекулы (рис. 3, *б*). Очевидно, что существование двух типов слоевой упаковки должно приводить к появлению двух расстояний между параллельно расположенными боковыми группами. Для структуры, представленной на рис. 3, *а*, это расстояние должно составлять $6,0 \text{ \AA}$, а для структуры на рис. 3, *б* – $5,8 \text{ \AA}$. Таким образом, результаты исследования малоуглового рассеяния подтверждают предположение о существовании двух различных межмолекулярных расстояний D_1 и D_2 .

Из полуширины малоугловых рефлексов можно оценить корреляционную длину в продольной упаковке мезогенных групп ξ_{\parallel} . Лоренцева форма профиля малоугловых дифракционных максимумов смектических полимеров следует из экспоненциального характера соответствующих кривых корреляций [9]. Величины ε_{\parallel} , оцененные из полуширины дифракционных максимумов, выходят за границу разрешения используемого дифрактометра и, следовательно, превышают 300 \AA . Такие значения длины корреляции ε_{\parallel} выше определенных ранее для полимерных смектиков S_A -типа с боковыми мезогенными группами, присоединенными непосредственно к основной цепи, где эта величина составляет $100\text{--}200 \text{ \AA}$ [10].

Рассмотрим структурные изменения в упаковке исследованных полимеров, происходящие при повышении температуры. Средние межмолекулярные расстояния в боковой упаковке обоих полимеров возрастают, увеличивается также ширина широкоуглового максимума, а его асимметричность уменьшается (рис. 1, 4).

Увеличение средних межмолекулярных расстояний при повышении температуры обусловлено тепловым расширением образцов. Как показывают результаты расчета, коэффициент термического расширения $K=(D-D_0)/D_0\Delta T$ составляет $3\cdot10^{-4} \text{ град}^{-1}$. Такие же значения характерны для ранее исследованных ЖК-полимеров с другими боковыми мезогенными группами [10]. В пределах точности эксперимента температурная зависимость $D(T)$ идентична для обоих полимеров и не претерпевает существенных изменений в области T_1 и $T_{\text{пп}}$. Вместе с тем интенсивность широкоуглового максимума и корреляционная длина ε_{\perp} , отражающие совершенство ближнего порядка в боковой упаковке ме-

Рис. 4. Температурные зависимости средних межмолекулярных расстояний (*a*), корреляционных длин ξ_{\perp} (*b*) и асимметричности широкоуглового максимума (*c*) для полимеров ПХА-10 (1) и ПХМ-10 (2)

Рис. 5. Схемы расположения боковых мезогенных групп в S_A (*a*) и холестерической фазах полимеров (б)

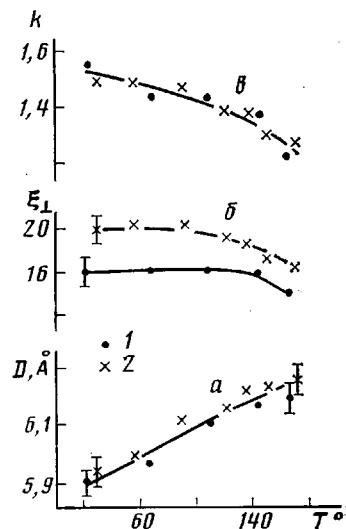


Рис. 4

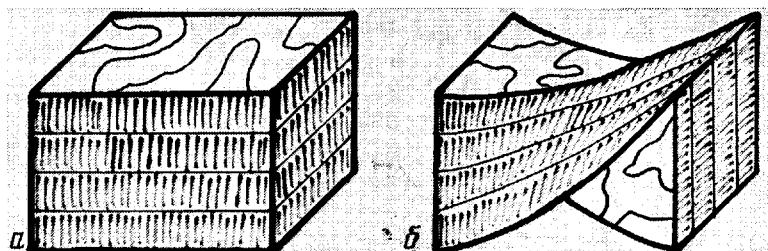


Рис. 5

зогенных групп, уменьшаются на 20% при температурах выше T_1 . Подобное ухудшение совершенства боковой упаковки мезогенных групп может быть связано с некоторым изменением их ориентации и, в частности, поворотом их длинных осей друг относительно друга при переходе из S_A в холестерическую фазу.

Повышение температуры приводит и к перестройкам слоевой упаковки. В холестерической мезофазе ПХМ-10 меняется картина малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, однако слоевая структура сохраняется. Из положения и формы малоугловых рефлексов (рис. 1, б, кричая 3) можно сделать вывод о том, что сохраняется только антипараллельная упаковка боковых групп и что значения корреляционных длин уменьшаются до 200 Å. Изменения слоевой структуры происходят и в холестерической мезофазе ПХА-10 (рис. 1, а, кричая 4), однако провести однозначное исследование структуры в очень узком температурном интервале (от 149,5 до 153°) трудно. Можно лишь предположить, что и в этом полимере происходят такие же структурные перестройки, как и в ПХМ-10.

При сохранении только одного типа слоевой структуры должно сохраняться лишь одно расстояние между мезогенными группами в слоях, а следовательно, должна исчезнуть асимметрия широкоуглового максимума, что, как было показано выше, наблюдается экспериментально.

Приведенные результаты показывают, что холестерическую мезофазу полимеров нельзя рассматривать, как это принято в случае низкомолекулярных холестериков, как закрученную нематическую. По-видимому, для изученных полимеров холестерическую мезофазу можно представить следующим образом (рис. 5). При температурах ниже T_1 реализуется мезофаза S_A -типа (рис. 5, а), в области перехода смектик — холестерик происходит закручивание смектических слоев по спирали вдоль оси,

параллельной плоскости слоя так, что любое сечение, перпендикулярное оси закручивания, представляет собой структуру, характерную для S_A -фазы (рис. 5, б). Спиральное закручивание слоев должно приводить к их некоторому искажению. Очевидно, при этом в некоторой степени должна нарушаться как корреляция в положениях мезогенных групп в слоях, так и корреляция слоев. Именно это и наблюдается в изученных полимерах.

Таким образом, холестеринсодержащие гомополимеры образуют в широком интервале температур смектическую мезофазу S_A -типа, в которой сосуществуют два типа упаковки макромолекул — антипараллельная упаковка боковых заместителей и упаковка с перекрыванием концевых алифатических заместителей мезогенных групп. Холестерическая мезофаза, которая образуется в интервале температур между T_i и T_{cr} , характеризуется заметно выраженным слоевым порядком в расположении мезогенных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Platé N. A., Shibaev V. P. // Makromolek. Chem. Suppl. 1984. № 6. S. 3.
2. Shibaev V. P., Platé N. A. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 60/61. P. 173.
3. Platé N. A., Freidzon Ya. S., Shibaev V. P. // Pure and Appl. Chem. 1985. V. 57. № 11. P. 1715.
4. Freidzon Ya. S., Kharitonov A. V., Shibaev V. P., Platé N. A. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 3. P. 211.
5. Freidzon Ya. S., Tropsha Ye. G., Shibaev V. P., Platé N. A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 625.
6. Freidzon Ya. S., Kharitonov A. V., Shibaev V. P., Platé N. A. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1982. V. 88. № 1/2. P. 87.
7. De Vries A. // Pramana. Suppl. 1975. № 1. P. 93.
8. Ocko B. M., Kortan A. R., Birgenean R. J., Goodby J. W. // J. Phys. 1984. V. 45. № 1. P. 113.
9. Цукрук В. В., Шилов В. В., Лохоня О. А., Липатов Ю. С. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 4. С. 157.
10. Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V. // J. Macromol. Sci. Rev. 1984. V. 22. № 2. P. 173.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
23.I.1986

FEATURES OF LAYER ORDERING OF CHOLESTEROL-CONTAINING POLYMERS

Freidzon Ya. S., Tropsha Ye. G., Tsukruk V. V., Shilov V. V.,
Shibaev V. P., Lipatov Yu. S.

Summary

The structure of cholesterol-containing homopolymers in smectic and cholesteric mesophases has been studied by X-ray analysis. The formation of smectic S_A mesophase is shown with side mesogenic groups being perpendicular to planes of smectic layers. Two types of packing are shown to coexist: with antiparallel disposition of mesogenic groups and with overlapping of end aliphatic substituents. In cholesteric mesophase the layer order in disposition of mesogenic groups is observed. The scheme of packing of macromolecules in cholesteric mesophase is proposed.