

УДК 541.64:539.2

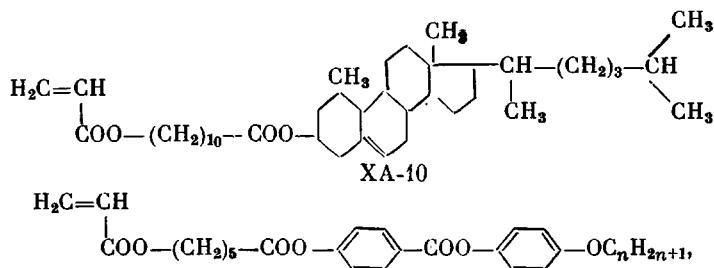
© 1990 г. Н. И. Бойко, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев,  
Н. А. Платэ

### ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ С БОКОВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ

Сополимеризацией нематогенных фенилбензоатных и холестеринсодержащих мономеров получены три серии сополимеров, образующих холестерическую мезофазу. Определены температурные интервалы существования холестерической и смектической мезофаз. Изучена структура и проведена оценка оптических свойств полученных сополимеров (длина волны селективного отражения света и ее температурная зависимость).

Хорошо известно, что полимеры, содержащие в качестве боковых фрагментов мезогенные группы, способны образовывать мезофазы различных типов. Интерес, проявляемый к одному из типов мезофаз (холестерическому) обусловлен их особой надмолекулярной спиральной структурой, приводящей к появлению у холестерических полимеров уникальных оптических свойств, в частности селективного отражения циркулярно-поляризованного света. Несмотря на наличие обширного экспериментального материала по синтезу и изучению таких полимеров [1–8], до сих пор остаются открытыми вопросы о взаимосвязи химического строения полимеров, способных образовывать холестерическую мезофазу, с их структурой и оптическими свойствами. Установление таких корреляций имеет с одной стороны значительный теоретический интерес, связанный с выяснением особенностей структуры и свойств полимерных холестериков, а с другой — с возможностью практического использования таких полимеров.

С этой целью в работе синтезирован ряд ЖК-сополимеров путем сополимеризации холестеринсодержащего мономера (**ХА-10**) и фенилбензоатных мономеров, различающихся длиной алкильного заместителя ( $n=1, 3, 4$ ), формулы которых представлены ниже.



где  $n=1$  (АМ), 3 (АП), 4 (АБ).

Сополимеры получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в бензоле с использованием в качестве инициатора  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изобутиронитрила при  $60^\circ$  в течение 30 ч. Состав сополимеров рассчитывали из УФ-спектров их растворов в ДХ по оптической плотности полосы поглощения фенилбензоатной группы. Рентгенографические исследования образцов сополимеров проводили на приборе УРС-55 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, фильтрованного никелевым фильтром; калориметрические исследования — на дифференциальном сканирующем калориметре «DuPont 1090». Оптические исследования осуществляли, используя поляризационный микроскоп «ПОЛАМ-Р-112», снабженный нагревательной системой «Mettler FP-800» в скрещенных поляризаторах. Селективное отражение видимого света изме-

Таблица 1

## Сополимеры, образующие холестерическую мезофазу

Сополимер, №	Холестеринсодержащие звенья, мол. %	$T_c^\circ$	Фазовые переходы *, $T^\circ$
Серия I АМ : ХА-10			
1	17	20	<i>Ch</i> 121(0,9) <i>I</i>
2	21	20	<i>Ch</i> 110 <i>I</i>
3	24	25	<i>Ch</i> 127 <i>I</i>
4	28	25	<i>Ch</i> 118 <i>I</i>
5	36	25	<i>Ch</i> 109 <i>I</i>
6	38	30	<i>Ch</i> 115(0,9) <i>I</i>
Серия II АП : ХА-10			
7	28	25	<i>S<sub>A</sub></i> 100(2,7) <i>Ch</i> 118(0,4) <i>I</i>
8	31	25	<i>S<sub>A</sub></i> 98 <i>Ch</i> 110 <i>I</i>
9	40	25	<i>S<sub>A</sub></i> 80 <i>Ch</i> 96 <i>I</i>
10	55	30	<i>S<sub>A</sub></i> 85 <i>Ch</i> 104 <i>I</i>
Серия III АБ : ХА-10			
11	27	25	<i>S<sub>A</sub></i> 126(2,2) <i>Ch</i> 157(0,3) <i>I</i>
12	45	25	<i>S<sub>A</sub></i> 92 <i>Ch</i> 135 <i>I</i>
13	60	30	<i>S<sub>A</sub></i> 114 <i>Ch</i> 148 <i>I</i>

\* Температуры фазовых переходов соответствуют нефракционированным образцам; *Ch* — холестерическая мезофаза; *S<sub>A</sub>* — смектическая мезофаза *A*. В скобках указана теплота перехода, Дж/г.

ряли на спектрофотометре «Specord UV-VIS», снабженном термостатируемой ячейкой, в интервале длин волн 400–800 нм. Образцы готовили в виде тонких пленок (15–20 мкм), помещенных между двумя стеклами. Точность термостатирования  $\pm 0,1^\circ$ . Некоторые характеристики синтезированных сополимеров представлены в табл. 1.

Прежде чем приступить к обсуждению результатов изучения структуры сополимеров, отметим, что все они в интервале температур между температурой стеклования  $T_c$  и температурой просветления находятся в ЖК-состоянии и сохраняют ЖК-структуру при охлаждении ниже  $T_c$ .

Сополимеры на основе мономера АМ во всем интервале существования мезофазы, в том числе и ниже  $T_c$ , проявляют свойство селективного отражения света, что свидетельствует о формировании в них спиральной структуры. Для сополимеров на основе мономеров АП и АБ селективное отражение света проявляется лишь в некотором интервале температур между  $T_{s-ch}$  и  $T_{n-p}$ .

**Структура холестеринсодержащих сополимеров.** Как было показано ранее [9, 10], холестеринсодержащий гомополимер ПХА-10 образует как смектическую *S<sub>A</sub>*, так и холестерическую мезофазы. Что касается фенилбензоатных гомополимеров, полученных радикальной полимеризацией соответствующих мономеров, то их структура определяется длиной алкооксигруппы заместителя в мезогенном фрагменте [11]. Так, гомополимер на основе мономера АМ образует только нематическую *N*-фазу. В гомополимере на основе мономера АП наряду с нематической фазой появляются две наклонные смектические фазы типов *S<sub>F</sub>* и *S<sub>C</sub>*. Удлинение концевого заместителя еще на одно метиленовое звено приводит к тому, что в гомополимере на основе мономера АБ нематическая фаза исчезает, но сохраняются наклонные смектические фазы *S<sub>F</sub>* и *S<sub>C</sub>*. Такое различие в структуре гомополимеров приводит также и к некоторым особенностям структуры сополимеров, которые будут рассмотрены ниже на примере конкретных систем.

**Сополимеры серии I.** Результаты рентгеноструктурного анализа (табл. 2) показали, что для сополимеров этой серии, содержащих <25 мол.% хиальных звеньев, характерно наличие одного аморфного гало в области больших углов рассеяния рентгеновских лучей. Как видно

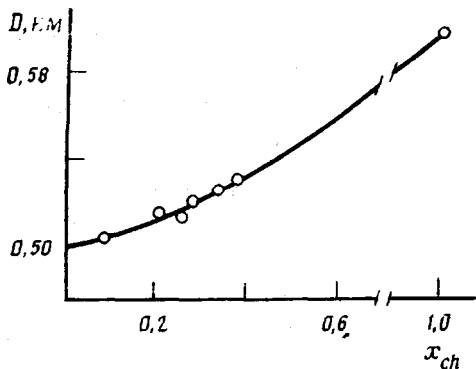


Рис. 1. Зависимость среднего расстояния между боковыми группами  $D$  от концентрации  $x_{ch}$  холестеринсодержащих звеньев в сополимерах серии I. Крайняя правая точка отвечает значению  $D$  соответствующего холестеринсодержащего гомополимера

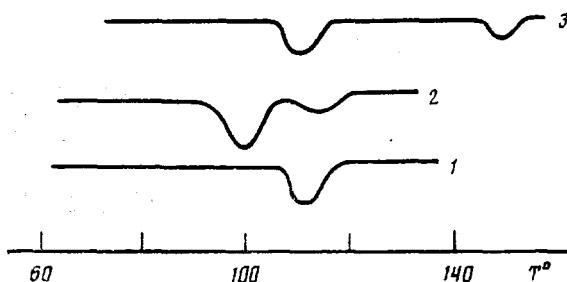


Рис. 2. Калориметрические кривые образцов 6 (1), 7 (2) и 13 (3). Здесь и на рис. 3–6 номера образцов соответствуют табл. 1

из рис. 1, введение такого небольшого количества холестериновых звеньев в нематический полимер при индуцировании спиральной надмолекулярной структуры практически не сказывается на характере расположения боковых мезогенных групп. Однако при дальнейшем увеличении доли холестериновых звеньев в сополимере, во-первых, увеличивается расстояние между боковыми мезогенными группами (рис. 1), и, во-вторых, на рентгенограммах появляются рефлексы в малых углах рассеяния рентгеновских лучей (табл. 2).

Как уже упоминалось, холестеринсодержащий гомополимер ПХА-10 образует в широком температурном интервале смектическую мезофазу. Тенденция холестериновых групп к формированию слоевого порядка проявляется и в сополимерах, содержащих  $>25$  мол. % холестериновых звеньев. Рефлексы на их рентгенограммах совпадают с рефлексами холестеринсодержащего гомополимера в смектической фазе  $S_A$  (табл. 2), что

#### Таблица 2

Значения межплоскостных расстояний для некоторых холестерических сополимеров и холестеринсодержащего гомополимера при  $25^\circ$

Образец, №	Сополимер	Межплоскостные расстояния, нм			
		$d_1 \pm 0,1$	$d_2 \pm 0,05$	$d_3 \pm 0,05$	$d_4 \pm 0,05$
1	AM : XA-10 = 83 : 17	—	—	—	0,51
5	AM : XA-10 = 64 : 36	5,5 с	3,10 сл	—	0,53 д
6	AM : XA-10 = 62 : 38	5,5 с	3,10 сп	2,00 сл	0,54 д
9	АП : XA-10 = 60 : 40	5,4 с	3,10 с	1,95 сл	0,53 д
11	АБ : XA-10 = 73 : 27	5,8 с	2,90 с	2,10 с	0,51 д
	ПХА-10	5,5 с	3,10 с	2,00 сп	0,60 д

Примечание. с — сильный, сп — средний, сл — слабый, д — диффузный.

Рис. 3. ТекстуррентгеноGRAMМА сополимера 13 (табл. 1) при комнатной температуре

Рис. 4. Зависимость длины волны селективного отражения света от температуры для образцов 1 (1), 2 (2), 4 (3), 5 (4) и 6 (5)

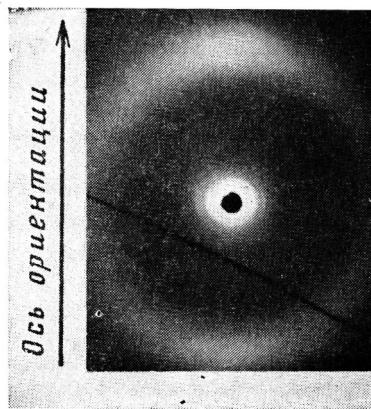


Рис. 3

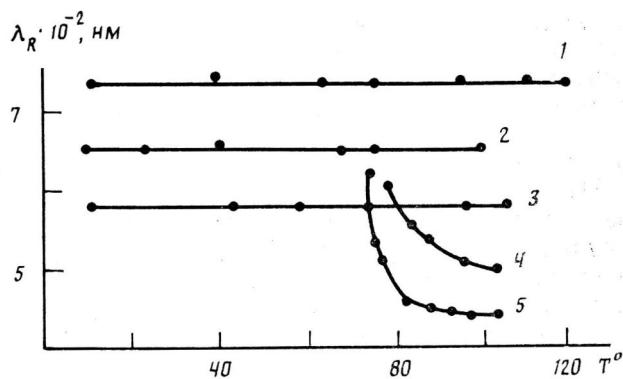


Рис. 4

свидетельствует о наличии слоевого порядка в расположении боковых мезогенных групп. В то же время селективное отражение света во всем интервале существования мезофазы, в том числе ниже  $T_c$ , а также единственный эндотермический пик на кривой ДСК (рис. 2, кривая 1) позволяют сделать вывод о том, что в сополимерах, содержащих >25 мол. % хиральных звеньев, формируется холестерическая структура с элементами слоевого порядка, где боковые мезогенные группы расположены перпендикулярно к плоскостям слоев. При повышении температуры интенсивность малоугловых рефлексов постепенно уменьшается и слоевой порядок пропадает.

Таким образом, решающий вклад в структуру холестерической мезофазы сополимеров этой серии, содержащих <25 мол. % хиральных звеньев, вносят фенилбензоатные мезогенные группы. При увеличении доли хиральных звеньев в сополимерах структура холестерической мезофазы определяется взаимодействием холестеринсодержащих мезогенных групп.

**Сополимеры серий II—III.** На калориметрических кривых сополимеров этих серий отчетливо видны два эндотермических пика, что свидетельствует о наличии двух фазовых переходов, происходящих в полимерах при изменении температуры (рис. 2, кривые 2, 3).

Рентгеноструктурный анализ показал (табл. 2), что при комнатной температуре на рентгенограммах этих полимеров присутствуют диффузное гало в области больших углов рассеяния рентгеновских лучей и три малоугловых рефлекса. При одноосной ориентации образцов малоугловые рефлексы стягиваются в экваториальные, а широкоугловой — в меридиональные дуги (рис. 3), что свидетельствует о расположении смектических слоев параллельно оси ориентации, а мезогенных групп — нормально к плоскости смектического слоя, т. е. реализуется мезофаза смектического типа  $S_A$ .

Такое расположение мезогенных групп приводит к увеличению толщины смектических слоев по сравнению с фенилбензоатными гомополимерами, у которых, как известно, мезогенные группы расположены под углом к плоскости слоя [11, 12].

Переход от фазы  $S_F$  в фенилбензоатных гомополимерах к фазе  $S_A$  в сополимерах может быть обусловлен следующими причинами. Как известно [13], наклонные смектические мезофазы образуются вследствие стремления диполей, направленных под углом к длинным осям мезогенных групп, расположиться параллельно плоскости слоя. В сополимерах объемные холестеринсодержащие звенья ослабляют взаимодействие диполей, что приводит, во-первых, к разрушению порядка в слоях и, во-вторых, к перпендикулярному расположению мезогенных групп по отношению к плоскости слоев, т. е. к формированию мезофазы типа  $S_A$ .

При достижении определенной температуры в сополимерах этих серий появляется селективное отражение света, что свидетельствует о реализации в них мезофазы со спиральной надмолекулярной структурой. На рентгенограммах образцов сополимеров, снятых в этой мезофазе, имеются широкоугловое диффузное гало и три малоугловых рефлекса, положение которых сохраняется тем же, что и в смектической фазе  $S_A$ . Малоугловые рефлексы в сополимерах сохраняются вплоть до температуры просветления, хотя их интенсивность заметно снижается с повышением температуры.

Такой характер рентгенограмм свидетельствует о том, что в сополимерах серий II–III при повышении температуры реализуется холестерическая мезофаза, в которой сохраняется слоевой порядок в расположении мезогенных групп, и в «квазинематических плоскостях», закрученных в холестерическую спираль, существуют элементы смектического порядка.

Приведенные результаты показывают, что полимерная природа таких систем является причиной заметно выраженного слоевого упорядочения в холестерической мезофазе. Иными словами, в холестерической мезофазе полимеров с боковыми мезогенными группами основная полимерная цепь является структурирующим фактором, способствующим образованию слоевого порядка.

**Оптические свойства холестерических сополимеров.** Одним из основных параметров жидких кристаллов со спиральной надмолекулярной структурой является шаг спирали. Поскольку шаг спирали  $P$  и длина волны селективного отражения света  $\lambda_R$  связаны соотношением  $\lambda_R = nP \sin \theta$  (показатель преломления  $n \sim 1,5$ ), судить в дальнейшем об изменении шага спирали будем по изменению  $\lambda_R$ .

Для сополимеров серии I, содержащих <30 мол. % холестериновых звеньев,  $\lambda_R$  зависит только от состава и не зависит от температуры (рис. 4, кривые 1–3). Существенно, что этот же шаг сохраняется и при охлаждении ниже  $T_c$ , что позволяет получить твердые полимерные стекла, селективно отражающие циркулярно-поляризованный свет заданной длины волны. Что касается сополимеров серии I, содержащих >80 мол. % хиальных звеньев, то, как видно из рис. 4 (кривые 4, 5), для них наблюдается совершенно иная температурная зависимость шага спирали: при понижении температуры шаг холестерической спирали возрастает. Как было показано выше, на рентгенограммах таких сополимеров в области малых углов рассеяния появляются малоугловые рефлексы (табл. 2), указывающие на появление элементов слоевого порядка, который усиливается с понижением температуры. Одновременно с этим взаимодействие холестериновых звеньев приводит к формированию слоевых структур, следствием чего является отрицательная температурная зависимость шага холестерической спирали.

Как видно из рис. 4, с увеличением концентрации холестериновых звеньев, когда смектогенность становится более выраженной, возрастает крутизна зависимости  $\lambda_R(T)$ . Обращает на себя внимание изменение формы пика пропускания при понижении температуры: уширение и появление асимметрии в коротковолновой области (рис. 5). По-видимому, усиление «смектогенности» в сополимерах приводит к появлению в планарной

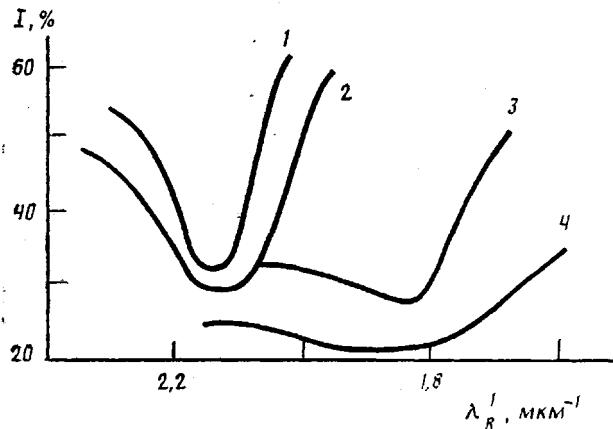


Рис. 5. Спектры пропускания образца 6 при 114 (1), 91 (2), 82 (3) и 20° (4)

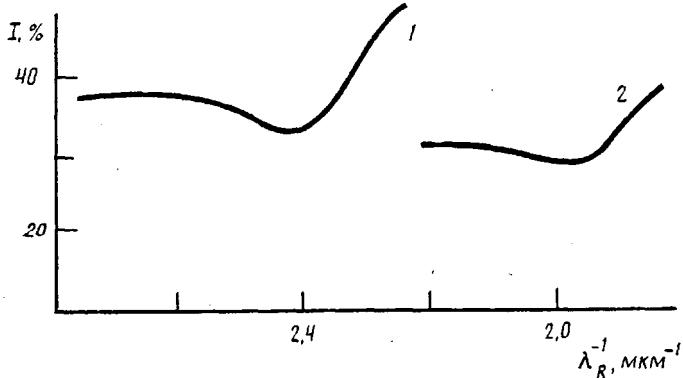


Рис. 6. Спектры пропускания сополимеров 10 (1) и 8 (2) при  $T=0,99 T_{\text{пр}}$

текстуре элементов конфокальной текстуры, следствием которой и является заметное уширение пика пропускания.

В сополимерах серий II–III «смектогенность», как упоминалось ранее, выражена в еще большей степени, вследствие чего планарная текстура неустойчива (образующаяся конфокальная текстура интенсивно рассеивает свет), поэтому спектрофотометрическое исследование этих сополимеров затруднено (рис. 6). Однако визуальные наблюдения показывают, что при понижении температуры для всех сополимеров этих серий происходит сдвиг селективного отражения света в длинноволновую область, т. е. вблизи перехода в фазу  $S_A$  происходит раскручивание холестерической спирали. Таким образом, оптические свойства исследуемых сополимеров определяются структурой полимерной матрицы, в которой индуцируется холестерическая спираль.

#### Список литературы

1. Шибаев В. П., Финкельман Х., Харитонов А. В., Платэ Н. А., Рингсдорф Х. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 919.
2. Finkelmann H., Rehage G. // Advances in Polymer Sci. 1984. V. 60/61. P. 99.
3. Finkelmann H., Koldenhoff J., Ringsdorf H. // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 1978. V. 17. P. 935.
4. Finkelmann H., Ringsdorf H., Sioł W., Wendorff J. H. // Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media/Ed. by Blumstein A. Washington, 1978. P. 22.
5. Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 6. С. 1412.
6. Фрейдзон Я. С., Костромин С. Г., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 686.
7. Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 82.
8. Shibaev V. P., Platé N. A., Freidzon Ya. S. // Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 1655.

9. Freidzon Ya. S., Tropsha Ye. G., Shibaev V. P., Platé N. A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. S. 625.
10. Freidzon Ya. S., Kharitonov A. V., Shibaev V. P., Platé N. A. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. P. 211.
11. Фрейдзон Я. С., Бойко Н. И., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 934.
12. Фрейдзон Я. С., Бойко Н. И., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 934.
13. Gray G. W., Goody J. W. // Smectic Liquid Crystals/Ed. by Hill L. Glasgow; London. 1984. P. 162.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
21.11.89

**N. I. Boiko, Ya. S. Freidzon, V. P. Shibaev, N. A. Platé**  
**CHOLESTERIC COPOLYMERS HAVING SIDE MESOGENIC**  
**FRAGMENTS**

**S u m m a r y**

Three ranges of copolymers forming the cholesteric mesophase have been obtained by copolymerization of nematogenic phenylbenzoate and cholesterine-containing monomers. The temperature ranges of existence of cholesteric and smectic mesophases were determined. The structure of synthesized copolymers was studied and their optical properties (the wave length of the selective light reflection and its temperature dependence) were evaluated.