

В. П. ШИБАЕВ, Я. С. ФРЕЙДЗОН, член-корреспондент АН СССР Н. А. ПЛАТЭ

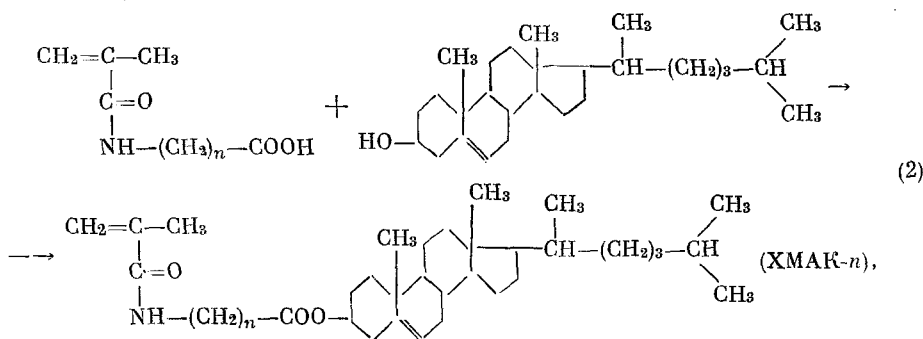
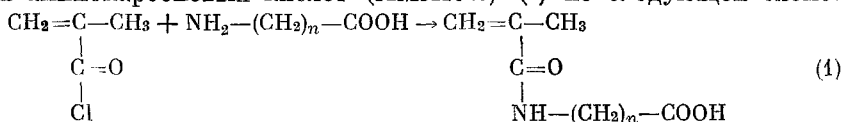
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Среди возможных типов полимерных жидкокристаллических (ж.к.) систем, таких как лиотропные жидкие кристаллы и некоторые блок-сополимеры, наибольший научный и практический интерес представляют, по-видимому, полимеры, макромолекулы которых в качестве боковых групп содержат анизодиаметричные группировки, аналогичные по своему химическому строению молекулам низкомолекулярных жидких кристаллов. При этом особое место должны занимать холестерические жидкие кристаллы, которые среди низкомолекулярных ж.к. соединений имеют наиболее широкие области использования. Образование ж.к. систем холестерического типа характерно для эфиров холестерина и объясняется образованием особого рода «закрученной» структуры, определяющей ряд уникальных оптических свойств ⁽¹⁾.

Попытки получения полимерных жидких кристаллов такого типа, основанные на синтезе полимеров, содержащих холестерин в боковых группах, непосредственно связанных с основной цепью (полихолестерилакрилат, полихолестерилметакрилат) не привели к успеху, а полученные полимерные вещества не проявляли свойств жидких кристаллов ⁽²⁻⁵⁾. По нашему мнению, для реализации ж.к. структуры требуется определенная лабильность боковых ответвлений, обеспечивающая образование особой холестерической структуры, определяющей комплекс свойств, характерных для низкомолекулярных жидких кристаллов.

Учитывая найденные ранее закономерности между структурой и свойствами гребнеобразных полимеров, содержащих длинные алифатические ответвления в каждом мономерном звене ⁽⁶⁾, в частности, тот факт, что боковые алкильные цепочки могут легко подстраиваться друг к другу и образовывать кристаллическую фазу, независимо от конфигурации основной цепи, нам удалось использовать лабильность боковых цепей и, присоединив к их концевым группам молекулы холестерина, осуществить синтез полимерных термотропных ж.к. систем.

С этой целью нами проведен синтез холестериновых эфиров N-метакрилоил-ω-аминокарбоновых кислот (ХМАК-*n*) ⁽⁷⁾ по следующей схеме:



где $n = 5, 6, 8, 10, 11$.

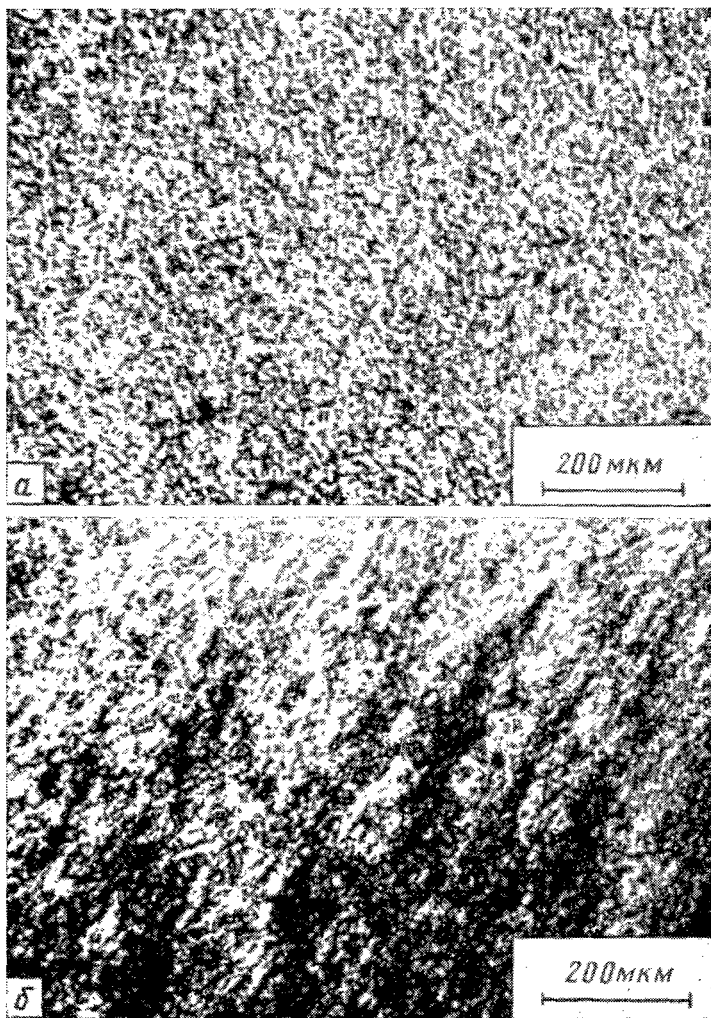


Рис. 1. Оптические микрофотографии сополимера ХМАК-11 с А-4 (42 : 58) в скрещенных поляроидах в стеклообразном ($T=25^{\circ}\text{C}$) (а) и вязкотекучем ($T=135^{\circ}\text{C}$) состояниях (б)

Радикальной полимеризацией мономеров получены гомополимеры (ПХМАК- n) и сополимеры ХМАК-11 с бутилакрилатом (А-4), децил-метакрилатом (МА-10) и докозилметакрилатом (МА-22) различного состава. В макромолекулах всех этих гомополимеров и сополимеров, в отличие от ⁽²⁻⁵⁾, холестериновые группы присоединены к основной цепи посредством цепочки метиленовых групп.

Пленки синтезированных полимеров (кроме сополимера с МА-22) проявляют типичные свойства ж.к. соединений, т. е. обладают значительной самопроизвольно возникающей оптической анизотропией ⁽⁸⁾. В них обнаружено существование двулучепреломляющих областей, средний размер которых составляет величины порядка 5—10 мкм (рис. 1а). Наблюдаемые оптические картины практически не меняются при изменении физического состояния полимера, и пленки холестеринсодержащих полимеров обладают интенсивным двойным лучепреломлением в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях (рис. 1б). Температуры стеклования (T_g) и температуры течения (T_f) некоторых исследован-

ных полимеров представлены в табл. 1. Здесь же приведены значения температур, соответствующих переходу полимера из анизотропного в изотропное состояние ($T_{a \rightarrow и}$), которые легко фиксируются в процессе оптических исследований по резкому (в пределах $2-3^\circ \text{C}$) исчезновению (появлению) двулучепреломления при нагревании (охлаждении) полимерных пленок.

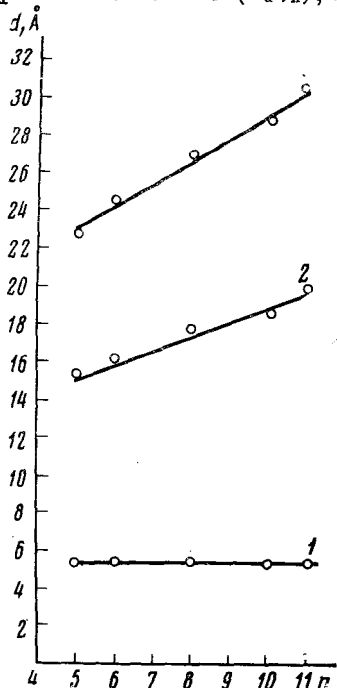


Рис. 2. Зависимость дифракционных максимумов d_1 (1), d_2 (2) и d_3 (3) от числа атомов углерода в алкильном радикале боковой цепи для гомополимеров ПХМАК- n ($T = 25^\circ \text{C}$)

Рентгенографическое исследование гомополимеров показало наличие в области $5,3 \text{ \AA}$ широкого диффузного максимума (d_1), величина которого не зависит от длины боковой цепи и соответствует расстоянию между параллельно располагающимися боковыми метиленовыми цепями (рис. 2).

В области меньших углов расстояния наблюдаются два резких дифракционных максимума (d_2 и d_3), значения которых линейно возрастают с увеличением n (рис. 2). Поскольку при ориентации образцов рефлексы d_2 и d_3 располагаются в экваториальной плоскости, это дает основание утверждать, что их появление связано с определенным слоевым порядком в направлении, совпадающем с осью боковых ответвлений. Боковые ответвления холестеринсодержащих полимеров располагаются преимущественно перпендикулярно оси основной цепи. Холестериновые группы совместно с метиленовыми цепями, по-видимому, лежат в параллельных плоскостях, однако направление длинных осей холестерина может несколько различаться при переходе от слоя к слою. Такой характер упаковки объясняет появление оптической анизотропии пленок синтезированных полимеров.

Наличие в макромолекулах сополимеров ХМАК-11 с А-4 и МА-10 коротких «инородных» боковых заместителей даже в количестве до 83 мол. % не нарушает способности холестеринсодержащих ответвлений к образованию структур, обладающих оптической анизотропией. Как видно из табл. 1, сополимеризация ХМАК-11, понижая T_c и T_t , одновременно расширяет интервал существования высокоэластического и вязкотекучего ж.к. состояния.

Таблица 1
Температуры переходов сополимеров ХМАК-11

Содержание ХМАК-11 в сополимере, мол. %	$T_c, ^\circ \text{C}$	$T_t, ^\circ \text{C}$	$T_{a \rightarrow и}, ^\circ \text{C}$
100	120	135	180
Сополимер с А-4			
42	65	115	160
37	60	100	140
17	<20	60	100
Сополимер с МА-10			
58	70	120	170
Сополимер с МА-22			
50	40	80	Анизотропия отсутствует

В то же время, пленки сополимеров ХМАК-11 с МА-22, имеющем более длинные алифатические боковые цепи, не проявляют двулучепреломления ни в одном из трех физических состояний полимеров. Наличие столь длинных боковых ответвлений, по-видимому, нарушает способность холестеринсодержащих звеньев к реализации характерной для ж.к. состояния структуры за счет экранирования холестериновых групп длинными алифатическими цепями.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что если полимеры содержат холестериновые группы, гибко связанные с основной цепью, то они способны к образованию структур ж.к. типа, характеризующихся высокой оптической анизотропией в стеклообразном высокоэластическом и вязкотекучем состояниях в широком интервале температур.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. W. Gray, *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, London — N. Y., 1962. ² W. I. Toth, A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.*, v. B-8, 289 (1970). ³ A. C. de Visser, K. de Groot et al., *J. Polym. Sci.*, v. B-10, 851 (1972). ⁴ H. Saeki, K. Iimura, M. Takeda, *Polymer J.*, v. 3, 414 (1972). ⁵ Gy. Hardy, F. Cser et al., *Magyar kém. fol.*, v. 76, 176 (1970). ⁶ N. A. Platé, V. P. Shibaev, *Macromol. Rev.*, v. 8, 117 (1974). ⁷ Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибеев, Н. А. Платэ, Тез. докл. III Всесоюзн. конфер. по жидким кристаллам, Иваново, 1974, стр. 214. ⁸ В. П. Шибеев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Реф. докл. XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, сб. № 2, М., «Наука», 1975, стр. 164.