

Научная статья

УДК 541.64.536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕЗОГЕННЫХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНЫХ И АХИРАЛЬНЫХ АКРИЛАТОВ

Анатолий Иванович Александров^{1*}, Тамара Викторовна Пашкова^{1,2}

¹ *Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

² *Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Иваново, Россия*

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 27.09.2023

Одобрена 24.10.2023

Принята 7.11.2023

Ключевые слова:

жидкокристаллические
хиральные и ахиральные
гомо- и сополимеры,
дифракция рентгеновских
лучей,
структура

АННОТАЦИЯ

Методом рентгеновской дифракции исследованы структуры мезогенных гомо- и сополимеров на основе хиральных и ахиральных акрилатов (дизамещенные бифенил и фенилбензоат) при ориентирующем воздействии магнитного и (в некоторых случаях) электрического поля. Анализ дифракционных картин проводили в терминах хоземановской модели паракристалла с использованием структурного моделирования и дифракционных расчетов на моделях. Установлено, что хиральный и ахиральный гомополимеры образуют смектические бислоевые полярные структуры, но структура ахирального гомополимера слабо полярна из-за малой величины суммарных дипольных моментов С=О групп в боковых цепях. Смектические структуры сополимеров (как и структура хирального гомополимера) – геликоидальные бислоевые и полярные. Распределение хиральных и ахиральных компонентов в слоях общего бислоя зависит от их соотношений в сополимере. В свою очередь это распределение влияет как на шаг геликоидальной структуры, так и на характер структурно-фазовых превращений в сополимерах. Проведена сравнительная оценка ориентационных эффектов магнитного и электрического полей на структуру хирального гомополимера и сополимеров. Анализ температурных зависимостей дифракционных и структурных параметров исследованных полимерных систем позволил объяснить некоторые особенности их поведения в пределах, казалось бы, однотипных (по виду рентгенограмм) смектических фаз.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.4.82

Для цитирования:

Александров А. И., Пашкова Т. В. Исследование структуры мезогенных гомо- и сополимеров на основе хиральных и ахиральных акрилатов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2023. Т. 23, № 4. С. 82–93.

*Адрес для переписки: anival@yandex.ru

© Александров А. И., Пашкова Т. В., 2023

Research Article

**STRUCTURE INVESTIGATION OF MESOGENIC HOMO- AND COPOLYMERS
BASED ON CHIRAL AND ACHIRAL ACRYLATES**

Anatoly I. Alexandrov^{1*}, Tamara V. Pashkova^{1,2}

¹ Ivanovo State University, Ivanovo, Russia

² Ivanovo Fire Rescuer Academy of GFS MES of Russia, Ivanovo, Russia

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 27 September 2023

Approved 24 October 2023

Accepted 7 November 2023

Key words:

liquid crystal chiral
and achiral homo- and
copolymers,
X-ray diffraction,
structure

ABSTRACT

The X-ray diffraction method was used to study the structure of mesogenic homo- and copolymers based on chiral and achiral acrylates (disubstituted biphenyl and phenylbenzoate) under the orienting influence of magnetic and (in some cases) electric fields. The analysis of diffraction patterns was carried out in terms of the Hosemann model of a paracrystal using structural modeling and diffraction calculations on models. It was established that chiral and achiral homopolymers form smectic bilayer polar structures, but the structure of the achiral homopolymer possesses weak polarization due to small value of total dipole moment of C=O groups in the side chains. The copolymers (as the chiral homopolymer) form smectic bilayer polar helicoidal structures. The distribution of chiral and achiral components in the layers of the common bilayer depends on their ratios in the copolymer. In turn, this distribution affects both the step of helicoidal structure and the nature of structural-phase transformations in the copolymers. A comparative evaluation of the orientational effects of magnetic and electric fields on the structure of the chiral homopolymer and the copolymers has been carried out. The analysis of the temperature dependences of diffraction and structural parameters of the investigated polymers allowed us to explain some features of their behaviour within seemingly similar (by the type of X-ray patterns) smectic phases.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.4.82

For citation:

Alexandrov A. I., Pashkova T. V. Structure investigation of mesogenic homo- and copolymers based on chiral and achiral acrylates. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (4), 82–93 (in Russ.).

*Corresponding author: anival@yandex.ru

© Alexandrov A. I., Pashkova T. V., 2023

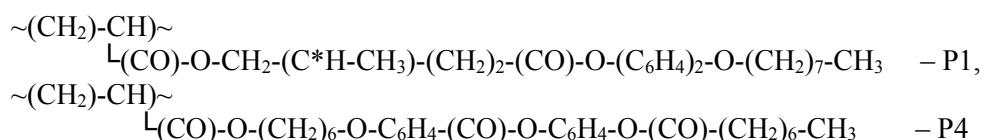
Введение

Настоящая работа является логическим продолжением ранее проведенных исследований структуры хиральных и ахиральных акрилатов и их смесей [1] в рамках проблемы поиска молекулярных систем, способных к образованию хиральных смектических фаз [2, 3], интерес к которым вызван обнаружением у этих фаз сегнето-, пиро- и пьезоэлектрических свойств [4]. Необходимое условие обладания такими свойствами – присутствие в молекулах латеральных фрагментов с дипольными моментами, обеспечивающими большой суммарный дипольный момент, что можно осуществить путем определенного расположения хиральных групп при синтезе молекул. Однако хиральные молекулы за счет стерического фактора могут проявлять тенденцию к образованию структур с антипараллельной укладкой, что может приводить к компенсации дипольных моментов на

уровне слоевой упаковки. Предотвращению этого эффекта может помочь использование комбинаций хиральных и ахиральных молекул и их полимеризация. В последнем случае образование гребнеобразной полимерной структуры исключает факт антипараллельной продольной укладки соседних боковых групп полимера, принадлежащих общей основной цепи. С учетом этих фактов задачей настоящего исследования является установление структуры и структурно-фазовых превращений хиральных и ахиральных гомополимеров и сополимеров на основе смесей хиральных и ахиральных молекул и прогнозирование полярных свойств в этих системах на основе полученных данных.

Объекты исследования и методика эксперимента

Объектами исследования служили гребнеобразные гомополимеры:



и сополимеры: CPL₁₋₄75, CPL₁₋₄50 и CPL₁₋₄25 (с содержанием хирального компонента 75, 50 и 25 %), полученные на основе ранее исследованных мезогенных хиральных и ахиральных акрилатов и их смесей с разным содержанием хиральных и ахиральных компонентов [1]. Соединения синтезированы в Институте нефтехимического синтеза РАН Константиновым И. И.

Для построения моделей структурной организации молекул и определения их пространственных характеристик при анализе данных рентгеновской дифракции использовалась программа молекулярного моделирования *Hyper Chemistry* (метод ММ+, геометрическая оптимизация). С помощью этой программы проводилась и энергетическая оценка стабильности моделируемых структур.

Рентгеноструктурные исследования ориентированных образцов хиральных и ахиральных гомо- и сополимеров проводились на установке УРС-2.0 в магнитной камере и камере URK-3 с электрической ячейкой, которые позволяют *in situ* ориентировать образцы соответственно магнитным и электрическими полями и проводить их рентгено съемку в широком температурном интер-

вале. Ориентация осуществлялась при медленном охлаждении образцов из изотропного расплава в магнитном поле 1,2 Тл или в постоянном электрическом поле 10 кВ/см. Рассеянное излучение регистрировалось на плоскую фотопленку с последующей обработкой рентгенограмм на автоматизированном денситометрическом комплексе. Во всех случаях использовалось фильтрованное (Ni-фильтр) излучение CuK α .

Дифракционные картины жидкокристаллических фаз анализировали с использованием хоземановской модели паракристалла [5] (оценивалась величина трансляционных нарушений дальнего порядка g_1 и длина когерентного рассеяния L для укладки смектических слоев и боковых групп полимеров. Межслоевые периоды d_m и периоды внутрислойной укладки боковых групп d_{eq} определялись из угловых положений меридиональных и экваториальных рефлексов соответственно. Из азимутального распределения интенсивности в рефлексах ориентированных мезофаз определялись средние квадратичные значения синусов углов разброса осей мезогенных групп и нормалей к смектическим плоскостям относительно оси текстуры [6], а через них рассчитывались

соответственно степени ориентации S боковых групп и слоевых пакетов. При анализе рентгеновского рассеяния слоевыми структурами применялись структурное моделирование и дифракционные расчеты на моделях. На основании экспериментально полученного периода с использованием программы *Hyper Chemistry* строился структурообразующий фрагмент для слоевой структуры. Рассчитанная от нее дифракционная картина подгонялась к экспериментальной, путем варьирования следующими параметрами: наклоном молекул, азимутальным углом при наклоне, перекрытием концевых фрагментов молекул в соседних бислоях и их конформаций. Контроль результата проводился по фактору расходимости (R -фактору) экспериментальных I_{exp} и рассчитанных I_{calc} интенсивностей [7].

Результаты и обсуждение

Хиральный гомополимер P1 в температурном диапазоне 20–181 °C дает два типа рентгенограмм

(рис. 1), которые отличаются видом широкоугольных (экваториальных) рефлексов: острые или диффузные. Оба типа рентгенограмм имеют по три острых малоугловых (меридиональных) рефлекса. На рентгенограммах ориентированных образцов отсутствуют рефлексы на слоевых линиях. По этим признакам рентгенограммы соответствуют смектическим фазам с позиционной корреляцией (низкотемпературная фаза ниже 122 °C) и с жидкоподобными нарушениями (высокотемпературная фаза выше 122 °C) в упаковке мезогенных групп в смектических слоях. Соотношение удвоенной длины боковых групп полимера (63 Å) и наблюдаемых периодов межслоевой дифракции (54–47 Å) свидетельствует о том, что оба типа рентгенограмм соответствуют бислоевым смектическим фазам с наклонным расположением боковых групп в слоях, то есть низкотемпературная фаза может быть SmI^* или SmF^* , а высокотемпературная – SmC^* .

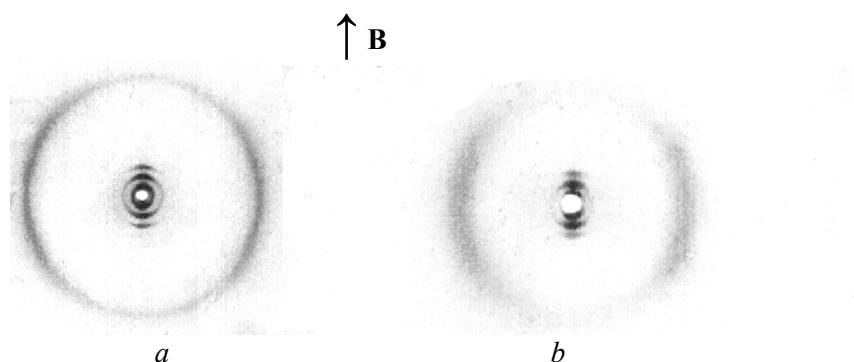


Рис. 1. Рентгенограммы гомополимера P1, ориентированного магнитным полем: низкотемпературная ($T = 80$ °C) (a) и высокотемпературная ($T = 136$ °C) (b) смектические фазы

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of P1 homopolymer oriented by a magnetic field: low-temperature ($T = 80$ °C) (a) and high-temperature ($T = 136$ °C) (b) smectic phases

Рассмотрение температурного поведения (цикл нагрева) межслоевых периодов d_m (рассчитываются из угловых положений меридиональных рефлексов на рентгенограмме), периодов внутрислойной укладки боковых групп d_{eq} (расчет из положений экваториальных рефлексов) и соответствующих паракристаллических нарушений (g_{lm} и g_{leq}) позволяет увидеть более сложный характер структурно-фазовых превращений, чем это предполагает внешний вид рентгенограмм (рис. 2).

Так при температуре около 62 °C происходит процесс расстеклования. В диапазоне около 91 °C наблюдаются критические изменения периодов d_m и d_{eq} , что характерно для фазового перехода 2-го рода (λ -переход), (рис. 2, a). Около 122 °C происходят изменения этих периодов, характерные уже для фазовых переходов 1-го рода. При этом появляется некоторое запаздывание изменений межслоевых периодов от изменений внутрислоевых периодов.

В ходе температурных зависимостей паракристаллических нарушений также появляются характерные изменения в упомянутых выше температурных зонах (рис. 2, *b*). Кроме того, при нагреве выше 154 °C наблюдаются изменения как в темпе-

ратурном ходе межслоевых (резкое уменьшение d_m) и внутрислоевых (увеличение d_{eq}) периодов, так и в ходе паракристаллических нарушений в укладке смектических слоев и во внутрислоевой укладке боковых групп полимера (рост g_m и g_{eq}).

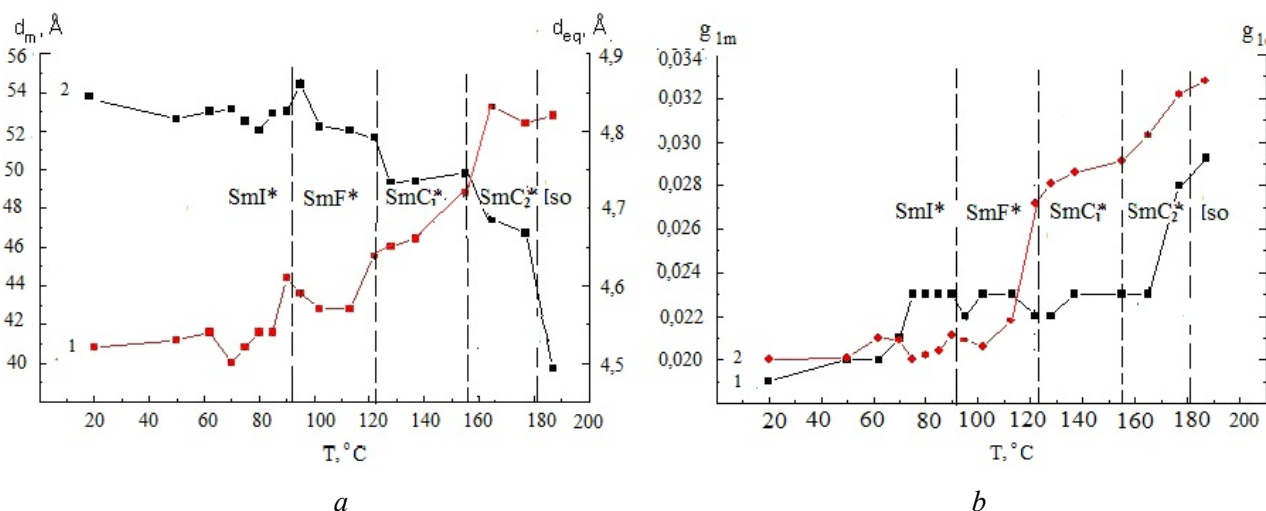


Рис. 2. Температурные зависимости: *a* – межслоевых d_m (1) и внутрислоевых d_{eq} (2) дифракционных периодов, *b* – межслоевых g_{lm} (1) и внутрислоевых g_{leq} (2) паракристаллических нарушений гомополимера P1

Fig. 2. Temperature dependences of: *a* – interlayer d_m (1) and intralayer d_{eq} (2) diffraction periods, *b* – interlayer g_{lm} (1) and intralayer g_{leq} (2) paracrystalline disorders of P1 homopolymer

Модельные расчеты дифракции на бислоевой структуре полимера P1 (табл. 1) показали, что до 91 °C его боковые группы имеют наклон к ближайшему соседу (NN наклон), а это признак смектической фазы *I*. Он реализуется при наклоне боковых групп к основной цепи. Выше этой температуры происходит смена NN наклона на NNN наклон групп, то есть рассматриваемый переход является переходом SmI* – SmF*. В этом случае основная цепь уходит из плоскости наклона. Переход 1-го рода при 122 °C с учетом анализа вида рентгенограмм является переходом SmF* – SmC*. Во всех рассмотренных случаях хиральные группы C*–CH₃ лежат в плоскости наклона, а поперечные дипольные моменты C=O групп близки к нормальному расположению относительно плоскости наклона. При этом структура бислоя оказывается полярной. Наблюдаемые изменения при температуре выше 154 °C могут быть связаны как с увеличением угла наклона, так и увеличением перекрытия концевых фрагментов боковых групп полимера в соседних бислоях. Структурное моделирование подтверждает эти предположения (табл. 1), то

есть структурные изменения при 156 °C можно рассматривать как переход SmC1* – SmC2*. Схема фазовых превращений, установленная по результатам рентгеноструктурных исследований, имеет вид G – 62 °C – SmI* – 91 °C – SmF* – 122 °C – SmC1* – 156 °C – SmC2* – 181 °C – Iso.

Дифракционные и структурные параметры образцов P1, ориентированных различными полями (магнитным и постоянным электрическим), имеют некоторые отличия. Магнитное и постоянное электрическое поле по-разному ориентируют полимер P1. В магнитном поле смектические слои ориентируются перпендикулярно направлению поля (рис. 1), а в электрическом – вдоль поля. Это связано с тем, что в магнитном поле ориентация происходит за счет диамагнитной анизотропии боковых групп. При охлаждении образца из изотропной фазы магнитное поле не в состоянии мешать образованию геликоидальной смектической структуры, поэтому боковые мезогенные группы не могут выстроиться строго вдоль силовых линий поля, вдоль них ориентируется ось геликоида, которая перпендикулярна смектическим бислоям.

При ориентации постоянным электрическим полем ситуация более сложная. Мезогенные группы P1, имеющие поперечный дипольный момент, будут стремиться развернуться поперек поля. В то же время смектические слои за счет ани-

зотропии проводимости будут ориентироваться вдоль поля. Такое поведение слоев не должно препятствовать полевой ориентации в случае ориентации дипольных моментов параллельно плоскости слоя.

Таблица 1. Структурные параметры гомополимера P1

Table 1. Structural parameters of P1 homopolymer

Ориентация	Фаза, Т °С	Рефлекс	$I_{exp} (I_{calc}), \text{отн. ед.}$	$d, \text{\AA}$	$g_l, \%$	$L, \text{\AA}$	S
Магнитным полем 1,2 Т	SmI* 20 °С	M ₁	100 (100)	54,0	2,1	276	0,74
		M ₂	25 (27)	27,0	7,8		
		M ₃	3 (2)	17,9			
		E	* 31°, 0 Å, R = 0,028		4,51		0,58
	SmF* 110 °С	1	100 (100)	52,1	2,3	242	0,69
		2	10 (9)	26,0	9,1		
		3	3 (2)	17,3			
		4	* 34°, 0 Å, R = 0,032		4,53		0,51
	SmC ₁ * 136 °С	M ₁	100 (100)	49,7	2,3	238	0,67
		M ₂	8 (6)	24,8	16,8		
		M ₃	3 (2,5)	16,5			
		E	* 37°, 1 Å, R = 0,021		4,51		0,38
	SmC ₂ * 161 °С	M ₁	100 (100)	47,2	2,5	198	0,65
		M ₂	13 (11)	23,6	18,2		
		M ₃	3 (3)	15,7			
		E	* 37°, 4 Å, R = 0,023		4,83		0,28
Электри- ческим полем 10 кВ/см	SmI* 25 °С	M ₁		52,7	2,7	148	0,94
		M ₂		26,3	10,7		
		M ₃		17,5			
		E		4,52	0,41		
	SmC ₁ * 143 °С	M ₁		52,0	3,2	150	0,94
		M ₂		25,5	18,0		
		M ₃		17,0			
		E		4,78	0,25		

* Наклон боковых групп полимера, их перекрытие в соседних бислоях, R-фактор, g_l – величина трансляционных нарушений дальнего порядка, L – длина когерентного рассеяния, S – степень ориентации

Сравнительный анализ структурных параметров для образцов, различным способом ориентированных (см. табл. 1), показывает, что степень ориентации слоев пакетов у образцов, ориентированных электрическим полем, выше, чем в случае ориентации магнитным полем. При этом степень ориентации мезогенных боковых групп, образующих слои, и трансляционная упорядоченность (межслоевая и внутрислоевая) в электрическом поле заметно хуже. Результат можно объяснить тем, что электрическое поле 10 кВ/см не в состоянии раскрутить спираль геликоида, но из-за того, что направление диполей боковых групп полимера

не совсем совпадает с плоскостью слоя, оно оказывает и возмущающее воздействие на структуру полимера.

Ахиральный гомополимер P4 в температурной области 20–142 °C дает два типа рентгенограмм, по внешнему виду аналогичных хиральному гомополимеру P1 (рис. 1) и соответствующих двум смектическим модификациям с позиционной корреляцией во внутрислоевой упаковке боковых групп и с жидкоподобными нарушениями во внутрислоевой упаковке этих групп. Температурные зависимости ширины меридиональных (малоугловых) и экваториальных (широкоугловых) рефлексов

и соответствующих периодов межслоевой упаковки и внутрислоевой упаковки боковых групп полимера P4 позволяют определить температуры фазовых переходов (рис. 3). Следует отметить, что если переход в изотропную фазу легко фиксируется по превращению острых малоугловых рефлексов в диффузное гало, то переход из одной смек-

тической фазы в другую весьма растянут. Так как в обеих смектических фазах межслоевые периоды (рис. 3, *b*, табл. 2) меньше удвоенной длины боковых групп (70 Å), то эти структуры можно интерпретировать как бислоевые SmF и SmC, соответственно. Схему фазовых превращений P4 можно представить как SmF – 80 °C – SmC – 142 °C – Iso.

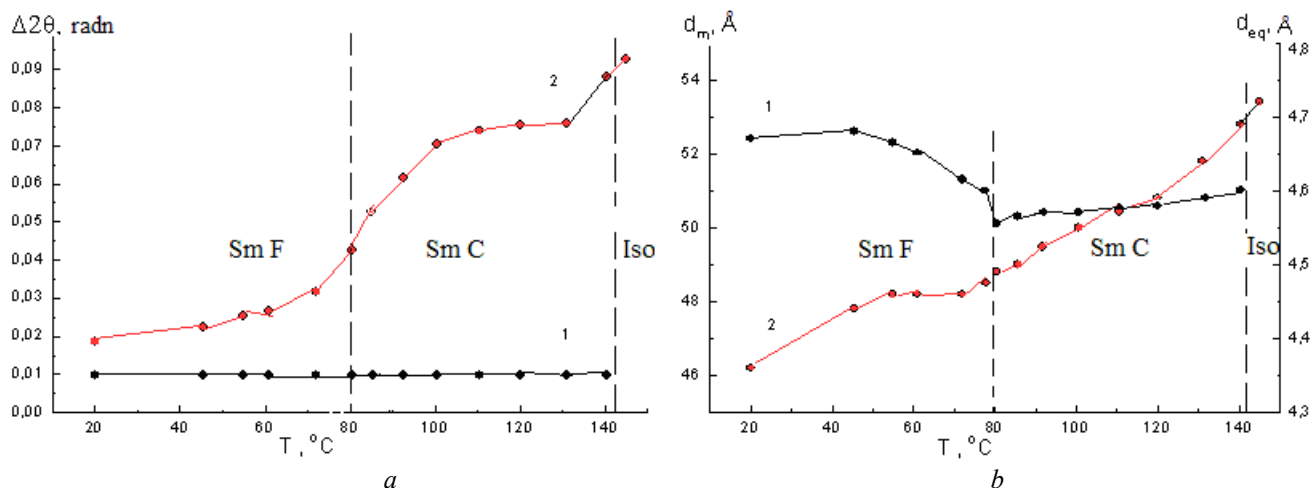


Рис. 3. Температурные зависимости: *a* – ширины малоугловых (1) и широкоугловых (2) рефлексов, *b* – межслоевых d_m (1) и внутрислоевых d_{eq} (2) брэгговских периодов полимера P4

Fig. 3. Temperature dependences of: *a* – the widths of small-angle (1) and wide-angle (2) reflexes, *b* – interlayer d_m (1) and intralayer d_{eq} (2) Bragg's periods of P4 polymer

Таблица 2. Дифракционные и структурные параметры гомополимера P4

Table 2. Diffraction and structural parameters of P4 homopolymer

Мезофаза	Рефлекс	I_{exp} , (I_{calc}), отн. ед.	d , Å	g_l , %	L , Å	S
SmF 20 °C	M ₁	100 (100)	60,2	1,4	190	0,75
	M ₂	23 (22)	30,1			
	M ₃	4 (6,5)	20,1			
	E	* 31°, 0 Å, R = 0,042	4,40	7,4		0,58
SmC 100 °C	M ₁	100 (100)	54,8		164	0,75
	M ₂	24 (22)	27,4	3,2		
	M ₃	5 (7)	18,8			
	E	* 37°, 1,5 Å, R = 0,031	4,56	16,7		0,25

Моделирование и дифракционные расчеты показали, что бислои SmF и SmC полярные и отличаются соответственно отсутствием перекрытия хвостовых фрагментов боковых групп полимера в соседних бислоях и наличием такого перекрытия (табл. 2). В магнитном поле полимер P4

показывает лучшую ориентацию и меньшие структурные нарушения, чем полимер P1 (табл. 1 и 2). Из-за малых значений суммарного поперечного дипольного момента боковых групп не следует ожидать заметных полярных свойств у полимера P4.

Сополимеры на основе мономеров M1 и M4

Все исследованные сополимеры, ориентированные магнитным полем (как, впрочем, и электрическим) дают два типа рентгенограмм, по внешнему виду весьма схожих с рентгенограммами гомополимера P1 (рис. 1). Рентгенограммы соответствуют хиральным смектическим фазам с упорядоченной внутрислойной структурой (SmF^*) и с внутрислойной структурой с жидкоподобными нарушениями в упаковке боковых групп (SmC^*). Но температурное поведение дифракционных и структурных параметров сополимеров показывает явную зависимость от содержания хиральных и ахиральных компонентов в сополимере. На температурных кривых CPL₁₋₄₇₅ (рис. 4) видно, что характерные изменения в ширине внутрислойных

рефлексов при фазовых переходах происходят несколько позже соответствующих изменений в периодах рефлексов. Кроме того можно видеть признаки структурных превращений внутри хиральной смектической C-фазы: $SmF^* - 90\text{ }^\circ\text{C} - SmC_1^* - 139\text{ }^\circ\text{C} - SmC_2^* - 179\text{ }^\circ\text{C} - Iso$. Дифракционные и структурные параметры CPL₁₋₄₇₅ приведены в табл. 3. Ситуацию можно понять, если учесть, что сополимеры этого типа содержат боковые хиральные и ахиральные группы, заметно отличающиеся длиной (удвоенная длина 63 Å и 70 Å соответственно). Эти группы, по-разному могут реагировать на изменение температуры, но изменение межслоевого периода при фазовом переходе будет определяться поведением более длинных ахиральных фрагментов.

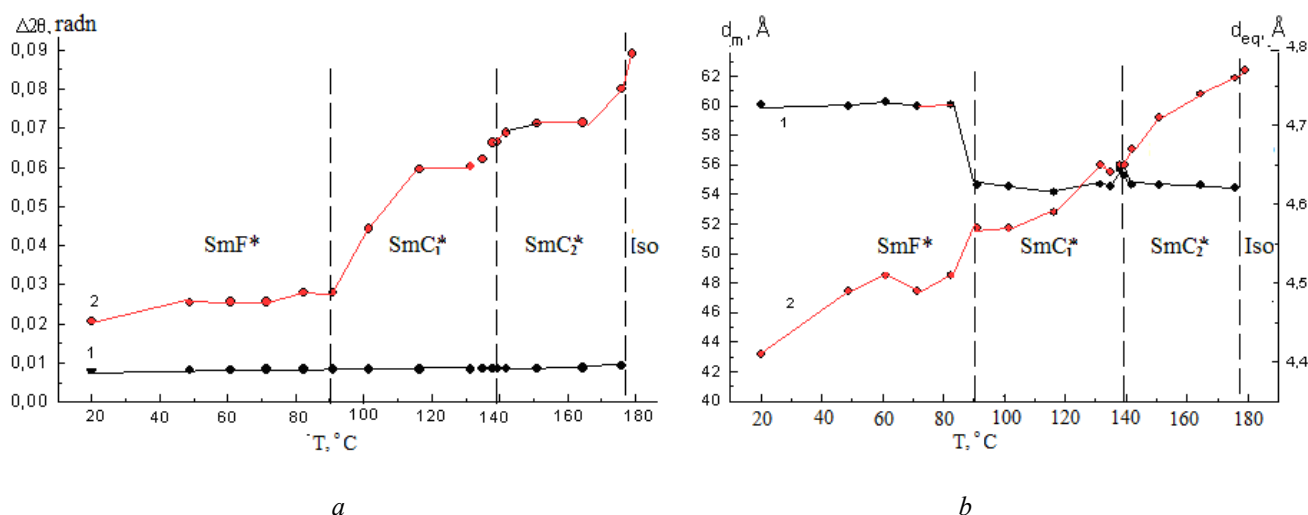


Рис. 4. Температурные зависимости: а – ширины малоугловых (1) и широкоугловых (2) рефлексов, б – периодов межслоевой (1) и внутрислойной (2) дифракции сополимера CPL₁₋₄₇₅

Fig. 4. Temperature dependences of: а – the widths of small-angle (1) and wide-angle (2) reflections, б – periods of interlayer (1) and intralayer (2) diffraction of CPL₁₋₄₇₅ copolymer

Таблица 3. Дифракционные и структурные параметры хиральных сополимеров

Table 3. Diffraction and structural parameters of the chiral copolymers

Сополимер	Фаза	Рефлекс	$d, \text{\AA}$	$I_{exp} (I_{calc}), \text{отн. ед.}$	$g_l, \%$	$L, \text{\AA}$	$^{**}S_m (S_e)$
CPL ₁₋₄₇₅	SmF^* 20 °C	M ₁	60,1	100 (100)	2,4	157	0,79 (0,91)
		M ₂	30,0	19 (20)			
		M ₃	20,0	1 (2)			
		E	4,41	*31°, 0 Å, R = 0,034	6,1		0,63 (0,58)
	SmC_1^* 91 °C	M ₁	54,6	100 (100)	5,9	188	
		M ₂	27,3	16 (15)			
		M ₃	18,2	2 (2)			
		E	4,57	*38°, 1 Å, R = 0,015	9,5		

Продолжение табл. 3

	SmC ₂ *	M ₁ M ₂ M ₃ E	54,5 27,3 17,7 4,68	100 (100) 18 (19) 2 (1) *38°, 1 Å, R = 0,017	2,4 16,0	157	0,75 0,43
CPL ₁₋₄₅₀	SmF*	M ₁ M ₂ M ₃ E	60,4 30,2 20,1 4,42	100 (100) 23 (22) 3 (4) *30,5°, 0 Å, R = 0,016	2,8 6,7	215	0,75 (0,85) 0,60 (0,68)
		M ₁ M ₂ M ₃ E	57,2 28,6 18,8 4,52	100 (100) 20 (18,5) 3 (2,5) *34°, 1 Å, R = 0,027	4,3 14,8	158	
		M ₁ M ₂ M ₃ E	54,6 27,3 18,2 4,52	100 (100) 22 (24) 1 (1) *36°, 2,5 Å, R = 0,032	3,7 15,9	157	0,68 0,33
		M ₁ M ₂ M ₃ E	60,8 30,4 20,2 4,38	100 (100) 21 (18) 1 (2) *30°, 0 Å, R = 0,036	2,5 9,6	157	0,79 (0,91) 0,63 (0,48)
	SmF ₂ *	M ₁ M ₂ M ₃ E	55,3 27,6 18,4 4,55	100 (100) 21 (19) 2 (3) *36,5°, 1 Å, R = 0,030	3,6 13,5	156	
		M ₁ M ₂ M ₃ E	55,1 27,5 18,4 4,60	100 (100) 24 (27) 6 (6) *36,5°, 1 Å, R = 0,037	3,8 15,9	155	
CPL ₁₋₄₂₅	SmC ₂ *	M ₁ M ₂ M ₃ E	57,2 28,6 19,1 4,64	100 (100) 12 (13) 0,5 (1) *33,5°, 1,5 Å, R = 0,023	4,9 15,2	155	0,75 0,33

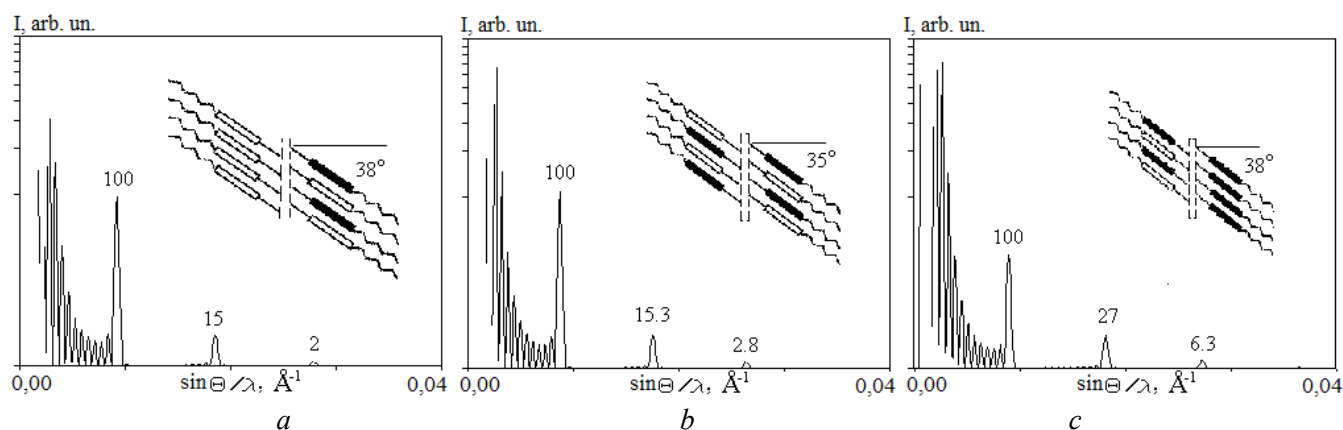
* Наклон боковых групп полимера, их перекрытие в соседних бислоях, R -фактор** Степень ориентации сополимера в магнитном (1,2 Т) S_m и электрическом (10 кВ/см) S_e полях

Рис. 5. Содержание хиральных и ахиральных фрагментов (ахиральные группы темные) в слоях, образующих бислои, у сополимеров CPL₁₋₄₇₅ (a), CPL₁₋₄₅₀ (b), CPL₁₋₄₂₅ (c) и дифракция на соответствующих бислоевых структурах

Fig. 5. Contents of chiral and achiral fragments (achiral groups are dark) in the layers forming the bilayer in CPL₁₋₄₇₅ (a), CPL₁₋₄₅₀ (b), CPL₁₋₄₂₅ (c) copolymers and the diffraction on corresponding bilayer structures

Моделирование бислоевой структуры CPL₁₋₄₇₅ и дифракционные расчеты показали, что модельная структура с различным содержанием хиральных и ахиральных боковых групп в смежных слоях сополимера имеет лучшее совпадение с экспериментом по сравнению со структурой с равным соотношением этих (рис. 5, а, табл. 3). То есть

бислой CPL₁₋₄₇₅ можно рассматривать как двухфазную систему. Поэтому переход SmC₁* – SmC₂* может быть объяснен переходом к жидкоподобным нарушениям в укладке боковых групп сополимера в слоях с большим содержанием хирального компонента.

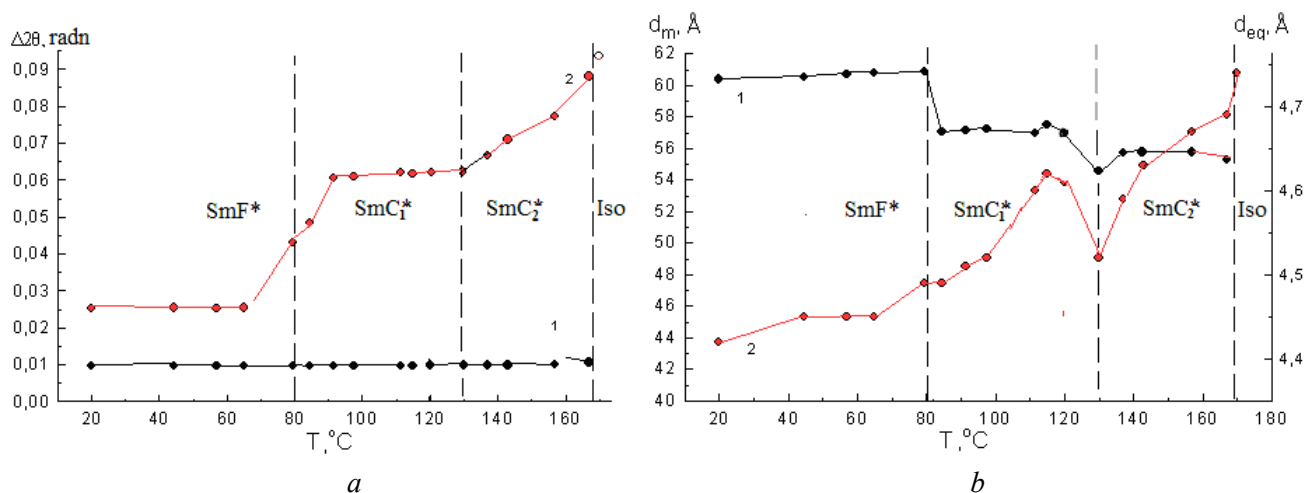


Рис. 6. Температурные зависимости: а – ширины малоугловых (1) и широкоугловых (2) рефлексов, б – периодов межслоевой (1) и внутрислоевой (2) дифракции сополимера CPL₁₋₄₅₀

Fig. 6. Temperature dependences of: а – the widths of small-angle (1) and wide-angle (2) reflections, б – periods of interlayer (1) and intralayer (2) diffraction of CPL₁₋₄₅₀ copolymer

Температурные зависимости ширины рефлексов и соответствующих периодов CPL₁₋₄₅₀ (рис. 6) показывают более сильно выраженные характерные отклонения в ходе кривых, связанных со структурными превращениями внутри смектической С фазы. Схема фазовых переходов сополимера выглядит как SmF* – 80 °C – SmC₁* – 130 °C – SmC₂* – 170 °C – Iso. Дифракционные и структурные параметры CPL₁₋₄₅₀ приведены в табл. 3. Следует отметить растянутый по температуре переход широкоугловых рефлексов от узких к диффузным и критическое поведение межслоевых периодов внутри SmC* фазы. Такое поведение структурных параметров уже не может быть объяснено различным поведением слоев с различным содержанием коротких хиральных и длинных ахиральных боковых фрагментов в бислоевой структуре гребнеобразного сополимера (как в случае CPL₁₋₄₇₅), так как эти изменения происходят синхронно и сопровождаются изменением угла наклона боковых групп сополимера и перекрытием их концевых фрагментов в соседних бислоях (рис. 6, б, табл. 3). Структурное моделирование показало, что

лучшее совпадение с экспериментом дает модель с одинаковым соотношением хирального и ахирального компонента в смежных слоях бислоевой структуры (рис. 5, б, табл. 3). Этот факт объясняет отсутствие явно выраженного двухфазного поведения CPL₁₋₄₅₀ по сравнению с CPL₁₋₄₇₅.

В ходе температурных зависимостей ширины широкоугловых рефлексов на рентгенограммах сополимера CPL₁₋₄₂₅ и его межслоевых и внутрислоевых периодов (рис. 7) наблюдаются характерные изменения внутри SmF* и SmC* фаз. Эти изменения можно связать с двухфазным поведением бислоя, так как по результатам структурного моделирования модель структуры с различным содержанием хиральных и ахиральных боковых групп в слоях бислоя имеет лучшее совпадение с экспериментом по сравнению со структурой с равным соотношением разнотипных групп (рис. 5, с, табл. 3). Схема фазовых превращений CPL₁₋₄₂₅ в этом случае выглядит как SmF₁* – 58 °C – SmF₂* – 78 °C – SmC₁* – 127 °C – SmC₂* – 152 °C – Iso. Дифракционные и структурные параметры CPL₁₋₄₂₅ в различных мезофазах приведены в табл. 3.

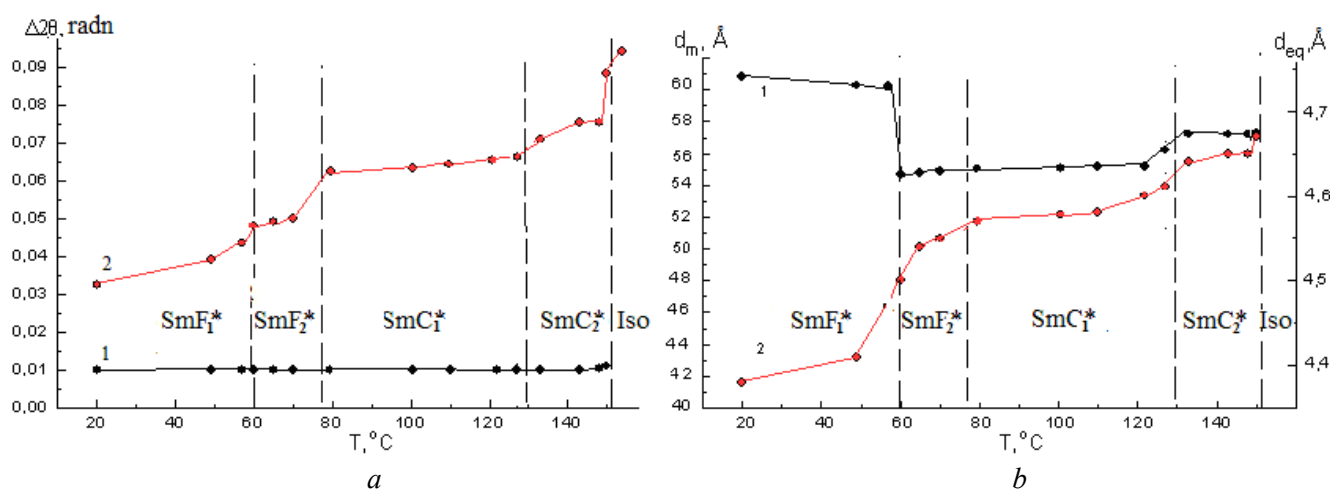


Рис. 7. Температурные зависимости: *a* – ширины малоугловых (1) и широкоугловых (2) рефлексов, *b* – периодов межслоевой (1) и внутрислоевой (2) дифракции сополимера CPL₁₋₄₂₅

Fig. 7. Temperature dependences of: *a* – the widths of small-angle (1) and wide-angle (2) reflections, *b* – periods of interlayer (1) and intralayer (2) diffraction of CPL₁₋₄₂₅ copolymer

Опираясь на результаты структурного моделирования, следует отметить, что во всех сополимерах хиральный фрагмент C^*-CH_3 лежит в плоскости наклона боковых групп, а дипольные моменты $C=O$ связей близки к нормали к этой плоскости, что подтверждается (как и в случае гомополимера P1) энергетическими оценками структурообразующих фрагментов. Энергетически более выгодно и полярное состояние бислоев. У сополимеров с неодинаковым составом слоев бислоя (CPL₁₋₄₇₅ и CPL₁₋₄₂₅) шаг спирали, по-видимому, больше, чем у гомополимера P1 и у сополимера CPL₁₋₄₅₀, косвенным подтверждением чего является более высокая степень ориентации в магнитном поле (табл. 1 и 3). У CPL₁₋₄₅₀ состав обоих слоев бислоя одинаков, и только у него степень ориентации боковых групп при воздействии электрическим полем оказывается выше, чем в случае магнитного поля, а это является признаком деформации геликоидальной структуры, приводящей к макроскопической поляризации сополимера. Энергетическая оценка структурообразующих фрагментов бислоя показала, что у этого сополимера наименьшая разница между полярным и неполярным состоянием, что дает возможность переключения структуры меньшим по величине электрическим полем.

Выводы

Установлено, что гомополимеры и сополимеры, полученные на основе хиральных и ахиральных акрилатов и их смесей, образуют смектические структуры с полярными бислоями. Распределение хиральных и ахиральных компонентов в слоях бислоя зависит от их концентрационных соотношений в сополимере. В случае различной длины хирального и ахирального компонентов в сополимере и их неодинакового соотношения в слоях бислоя, внутри однотипных смектических фаз наблюдаются характерные структурные изменения (случай своего рода микрофазового разделения). Шаг геликоидальной структуры увеличивается при переходе от одинакового к неодинаковому соотношению хирального и ахирального компонентов в слоях бислоя.

Способ ориентации сополимеров оказывает заметное влияние на их структуру. При магнитной ориентации оказывается более высокой степень ориентации боковых групп сополимера и их трансляционное упорядочение. При ориентации постоянным электрическим полем напряженностью 10 кВ/см геликоидальная структура остается не раскрученной, но в сополимере с одинаковым соотношением хиральных и ахиральных компо-

нентов в слоях бислойной структуры есть признаки деформации геликоида, приводящие к макроскопической поляризации.

Показано, что при одинаковом соотношении хирального и ахирального компонентов в сополимере энергетическое различие между полярным и неполярным состоянием минимальное, что может облегчить поляризацию образца в электрическом поле (напряженность которого должна быть существенно большей, чем 10 кВ/см).

Список литературы / References

1. Alexandrov A.I., Pashkova T.V. The structure of some mesogenic chiral and achiral acrylates and their mixes based on X-ray data. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (3), 91–104 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2022.3.91.
2. Finkelmann H., Koldehoff J., Ringsdorf H. Synthesis and characterization of liquid crystalline polymers with cholesteric phase. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, **17**, 935. DOI: 10.1002/anie.197809351.
3. Boiko N., Shibaev V. Cholesteric polymer liquid crystals and their optical properties. *Int. J. Polym. Mater.*, 2000, **45** (3), 553–583. DOI: 10.1080/00914030008035053.
4. Alexandrov A.I., Andruzzi F., Konstantinov I.I., Magagnini P.L., Paci M., Pashkova T.V., Tassi E., Yablonsky S.V. Effect of the composition on the structure and ferroelectric properties of side chain liquid crystalline copolyacrylates. *Ferroelectrics*, 1998, **212**, 309–316.
5. Bonart R., Hosemann R., McCulough R. The influence of particle size and distortions upon the X-ray diffraction patterns of polymers. *Polymer*, 1963, **4**, 199–211. DOI: 10.1016/0032-3861(63)90026-0.
6. Weinstein B.K. X-ray diffraction on chain molecules. Moscow: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, 1963, 362 p.
7. Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Dronov V.M., Kur-nosov A.V. Structure investigations of monomer-polymer transformations in bulk samples and thin films. *Bull. of Rus. Acad. Sci.: Physics*, 1996, **60** (4), 4–11.

Вклад авторов:

¹Александров А. И. – постановка эксперимента, компьютерное моделирование и расчеты дифракции на модельных структурах гомо- и сополимеров, общий анализ результатов, написание и оформление статьи.

²Пашикова Т. В. – проведение эксперимента, расчет структурных параметров мезофаз гомо- и сополимеров.

Contribution of the authors:

¹Alexandrov A. I. – experimental setup, computer modeling and diffraction calculations on model structures of homo- and copolymers, general analysis of the results, writing and design of the paper.

²Pashkova T. V. – experimentation, calculation of structural parameters of homo- and copolymer mesophases on the base of X-ray data.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interests.

¹ <http://orcid.org/0000-0002-7696-5381>

² <http://orcid.org/0000-0001-5645-291X>

Поступила 27.09.2023, одобрена 24.10.2023, принята 7.11.2023
Received 27.09.2023, approved 24.10.2023, accepted 7.11.2023