

УДК 541(64+24):536.7

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СМЕСЕЙ ИОНОГЕННЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ С ОКТАДЕЦИЛАМИНОМ¹

© 1999 г. Е. Б. Барматов*, М. В. Барматова*, Т. Б. Ченская**,
Т. Е. Гроховская*, В. П. Шибаев*

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

** Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 09.06.98 г.
Принята в печать 24.09.98 г.

Исследовано фазовое состояние и структура смесей октадециламина с нематическим ионогенным ЖК-сополимером, содержащим оксицианбенильные мезогенные группы и ионогенные группы – акриловую кислоту (~30 мол. %). Методом ИК-спектроскопии доказан ионный характер связей кислота–амин. При малых концентрациях октадециламина в смесях (5–15 мол. %) наблюдается индукция S_A -фазы, вызванная формированием внутри и межцепных ионных ассоциатов. Дальнейшее увеличение содержания октадециламина (24–29 мол. %) приводит к появлению S_B - и S_E -фаз. Исследовано влияние ММ ионогенных сополимеров на фазовое состояние смесей. С ростом ММ существенно сокращается концентрационный интервал нематической фазы, увеличивается интервал S_A -фазы, а также проявляется тенденция образования более упорядоченных фаз.

ВВЕДЕНИЕ

Общепринятый метод получения термотропных гребнеобразных ЖК-полимеров заключается в химическом присоединении мезогенных групп к боковым алифатическим ответвлениям гребнеобразных полимеров [1, 2] (рис. 1а).

В последнее время для синтеза гребнеобразных ЖК-полимеров используют также новые методы, основанные на реализации в полимерной ЖК-системе специфических нековалентных взаимодействий – электростатических, донорно-акцепторных, а также внутри- и межмолекулярных водородных связей [3–20].

Kato и Frechet [3, 4] разработали новую концепцию построения удлиненной мезогенной группы из двух молекул, связанных водородными связями. Это позволяет существенно увеличить анизодиаметрию новых мезогенных групп.

Способность ион-содержащих ЖК-полимеров (а также их смесей с аморфным иономером) образовывать физическую сетку за счет формирования ионных кластеров использовал Zentel [5, 6] для получения ЖК-эластомеров. Высокая эффективность межмолекулярных донорно-акцеп-

торных взаимодействий продемонстрирована Kosaka, Uryu [7, 8] на примере эквимольных смесей двух нематических полимеров, содержащих электронодонорные (карбозольные) и электроноакцепторные (нитрофенильные) группы. В работах [9–11] обнаружена индукция смектической фазы

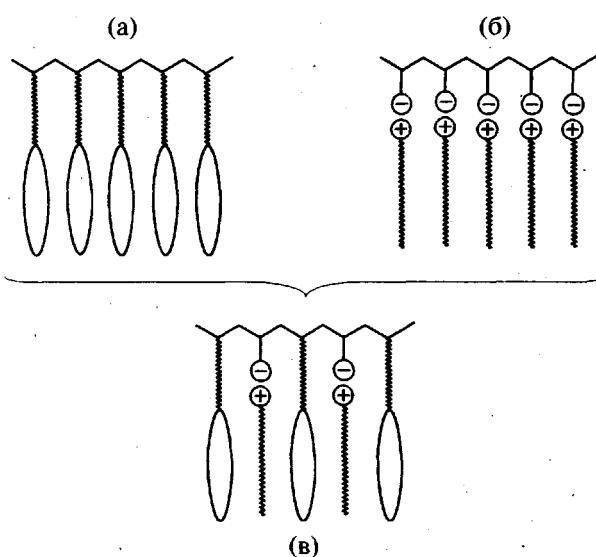


Рис. 1. Схематическое изображение различных вариантов молекулярного строения гребнеобразных ЖК-полимеров.

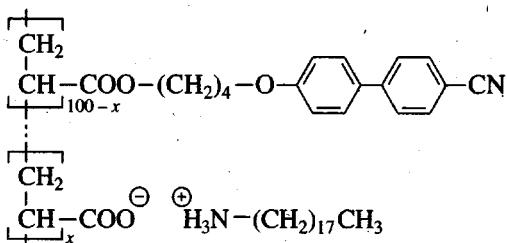
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33820 и 98-03-33390).

в ионогенных ЖК-сополимерах, содержащих нематогенные группы и фрагменты акриловой кислоты, что связано с увеличением жесткости полимерной цепи вследствие формирования внутримолекулярных водородных циклов.

И, наконец, следует отметить работы Paleos, Tsiorvas [12, 18], Ujiiie, Iimura [13, 14], Bazuin [15–17] и Тальрозе [19, 20] по созданию мезоморфных полимеров нового класса, построенных методом самоорганизации двух фрагментов – полимерной матрицы и низкомолекулярного амина, каждый из которых в индивидуальном состоянии не образует ЖК-фазу [15–20] (рис. 1б). В качестве полимерной матрицы обычно используют поликислоты (ПАК [15–20], ПМАК [19], полималоновая, поливинилсульфонаты [16] и т.д.). Выбор аминов более разнообразен – от первичных до четвертичных аминов с различным строением лиофобной части молекулы (что достигается включением в молекулу амина одного или двух ароматических или циклогексановых колец, а также длинных алифатических хвостов).

Реакция между поликислотой и амином протекает как правило с образованием ионных комплексов, что приводит к появлению новых структур, склонных к термотропному и(или) лиотропному мезоморфизму. В основе обнаруженного мезоморфизма, по мнению авторов [19], лежит не жесткость или геометрическая анизотропия боковых групп, а ярко выраженная дифильность системы и связанные с ней процессы микросегрегации.

Приведенные выше примеры убедительно показывают большой интерес к изучению полимерных ЖК-систем, построенных по принципу молекулярного узнавания и самоорганизации. В этой связи представляется важным изучение свойств гребнеобразных ЖК-полимеров сконструированных по смешанному принципу, т.е. когда одна часть макромолекулы полимера построена путем ковалентного присоединения боковых групп, а другая – вследствие электростатического взаимодействия (рис. 1в).



($x = 27$ – 31 мол. %).

В настоящей работе получены ионные комплексы между ионогенным сополимером, содержащим ~ 30 мол. % акриловой кислоты, и низкомолекулярным ПАВ-октадециламином (ОДА). Исследование фазовых диаграмм ионогенный сополимер–низкомолекулярный амин позволило выявить роль низкомолекулярной немезогенной добавки, нековалентно связанной с основной цепью полимера, на структуру и термостабильность таких ионных комплексов. С целью изучения влияния длины полимерной цепи на свойства образующихся комплексов в работе рассмотрены смеси ОДА с ионогенным сополимером различной ММ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЖК-сополимер получали радикальной сополимеризации 1,4-(4-циан-4-бифенилокси)бутилокси-карбонилэтилена (ЦБ) с акриловой кислотой (АК) в абсолютном ТГФ, инициатор ДАК (2%). Концентрация АК в мономерной смеси составляла 30 мол. %. Полученный сополимер длительно кипятили в метаноле до полного удаления остатков мономеров и низкомолекулярных продуктов и далее высаживали из раствора в хлороформе метиловым спиртом. Сополимер хорошо растворим в хлороформе и ТГФ. Методом дробного осаждения получено несколько фракций сополимеров (табл. 1).

ИК-спектры измеряли на спектрофотометре "Specord M-80" фирмы "Karl Zeiss" (Jena), сопряженном с компьютером. Спектры регистрировали и обрабатывали с помощью программы SPECTRA.

Состав сополимеров определяли методом элементного анализа. Комpleксы ионогенных сополимеров с ОДА ($T_{\text{пл}} = 55$ – 57 , "Aldrich") готовили растворением их механических смесей различного состава в хлороформе с последующим высушиванием в вакууме при 60 – 70°C .

ММ сополимеров получали методом ГПХ ("Knauer"), используя ПС-стандарт. Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Mettler" (скорость нагревания 10 град/мин). Микроскопические измерения осуществляли на поляризационном микроскопе "ПОЛАМ-Р-211", снабженном нагревательной системой "Mettler FP-82". Рентгенограммы полимеров снимали на приборе УРС-55. Использовали $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение с длиной волны 1.54 \AA .

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики (ГПХ, ПС-стандарт) и состав фракций сополимеров

Фракция, №	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	P_w	P_w^*	M_w/M_n	АК, мол. %
1	8.20	12.60	51	100	1.53	27
2	5.69	7.32	30	59	1.29	28
3	2.52	3.21	13	25	1.26	31

* Пересчитанные данные ГПХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовые переходы, состав и молекулярно-массовые характеристики фракций ионогенных ЖК-сополимеров

Для приготовления комплексов использовали фракции ионогенного сополимера, полученные методом дробного осаждения. Как видно из табл. 1, сополимеры характеризуются низкими значениями ММ. Среднемассовые значения степени полимеризации, измеренные методом ГПХ с использованием ПС-стандартов, лежат в интервале 13–51 мономерных звеньев. В работе [21] в качестве стандарта применяли охарактеризованные методом светорассеяния фракции акрилового полимера с цианбифенильными мезогенными группами, а также гидрированный аналог соответствующего мономера. При этом было показано, что применение ПС-стандартов приводит к заниженным в 2 раза по сравнению с истинными значениями ММ образцов. Аналогичные результаты получены также в работе [10] (ММ определяли комбинацией методов седиментации и диффузии)

для образцов исследуемых в настоящей работе ионогенных ЖК-сополимеров.

Таким образом, полученные методом дробного осаждения фракции сополимеров характеризуются довольно узким ММР и “покрывают” область олигомеров (фракция 2 и 3) и полимеров (фракция 1).

Нефракционированный образец использованного в настоящей работе сополимера, содержащий 31 мол. % АК, образует нематическую фазу с температурой просветления 96°C и температурой стеклования 40°C. Как показали результаты ДСК, поляризационной микроскопии и рентгеновского анализа, все фракции также образуют мезофазы нематического типа. На рис. 2 (кривая 1) в качестве примера приведена ДСК кривая для второй фракции сополимера. Обычно увеличение степени полимеризации ЖК-полимеров сопровождается ростом температур фазовых переходов. На рис. 3 представлены зависимости температур переходов ионогенного ЖК-сополимера от степени полимеризации. Учитывая, что доля АК в сополимерах составляет в среднем 28 мол. % и практически мало меняется при переходе от

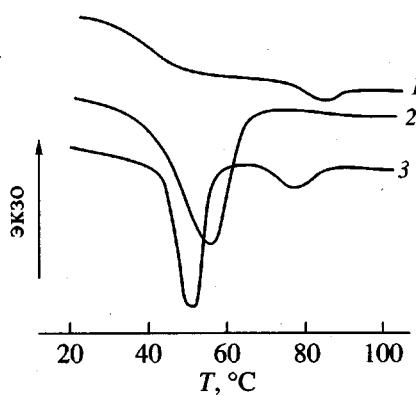


Рис. 2. ДСК-кривые. 1 – фракция 2 ЖК-ионогенного сополимера, 2 – смесь фракции 2 с ОДА (28 мол. %), 3 – смесь фракции 1 с ОДА (27 мол. %).

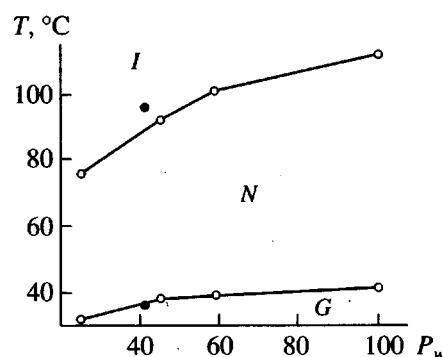


Рис. 3. Зависимость температур переходов фракций ионогенных ЖК-сополимеров от степени полимеризации. Темные точки – нефракционированный образец. Здесь и на рис. 9: I – изотропный расплав, G – стекло.

высокомолекулярной к низкомолекулярным фракциям, можно утверждать, что наблюдаемый рост температур переходов вызван увеличением ММ образцов, а не композиционной неоднородностью сополимеров.

Итак, для приготовления смесевых композиций мы располагали тремя охарактеризованными фракциями ионогенных ЖК-сополимеров различной ММ и, что очень важно, имеющими практически одинаковый состав.

Природа нековалентных взаимодействий в смесях ионогенных сополимер–низкомолекулярный амин

Как было отмечено ранее, на фазовое состояние ионогенных ЖК-сополимеров, используемых в качестве матрицы для приготовления смесей, существенное влияние оказывают в основном внутримолекулярные водородные связи [9–11].

В настоящей работе для исследования характера водородных связей в ионогенных сополимерах, а также их смесей с ОДА использовали метод ИК-спектроскопии.

На рис. 4 (кривая 1) приведен ИК-спектр фракции 3 ионогенного сополимера. Как видно, в области 1650–1750 см⁻¹ имеется ряд перекрывающихся полос, обусловленных валентными колебаниями карбонила сложноэфирной и карбоксильной групп. Поэтому для изучения типа водородных связей в сополимерах исследовали дифференциальные спектры, полученные вычитанием ИК-спектра гомополимера ЦБ (кривая 2) из спектров ионогенного сополимера. Нормирование проводили по по-

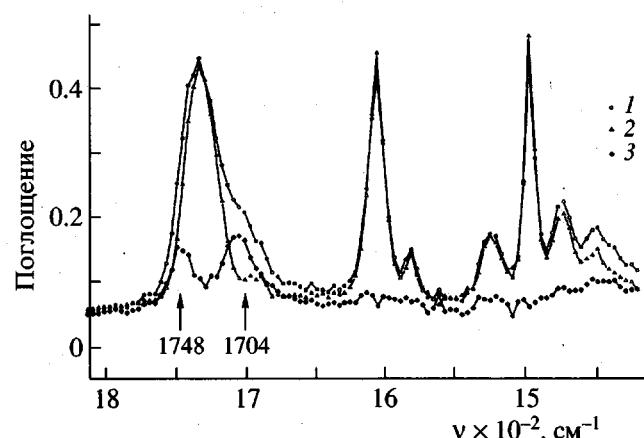
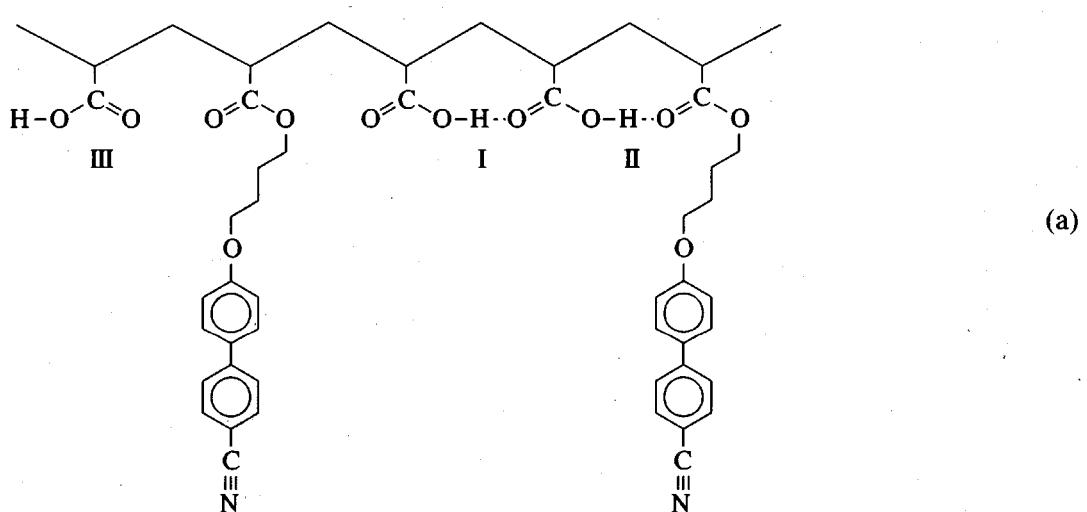


Рис. 4. ИК-спектры фракции 3 ионогенного сополимера (1), гомополимера ЦБ (2) и их дифференциальный спектр (3).

лосам ~1600 и ~1500 см⁻¹ скелетных колебаний бензольных колец. Использование указанной процедуры позволило вычесть из спектра сополимера поглощение сложноэфирного фрагмента мезогенной группы, поэтому в дифференциальном спектре присутствуют только полосы колебаний групп COOH (кривая 3). В дифференциальном ИК-спектре в области 3200 см⁻¹ имеется широкое поглощение, обусловленное валентным колебанием связи OH (ν_{OH}) и две полосы $\nu_{\text{CO}} = 1748$ и 1704 см^{-1} , отнесенные, согласно работам [22, 23], соответственно к свободным и связанным водородной связью группам COOH. Ниже представлено схематическое изображение фрагмента полимерной цепи.



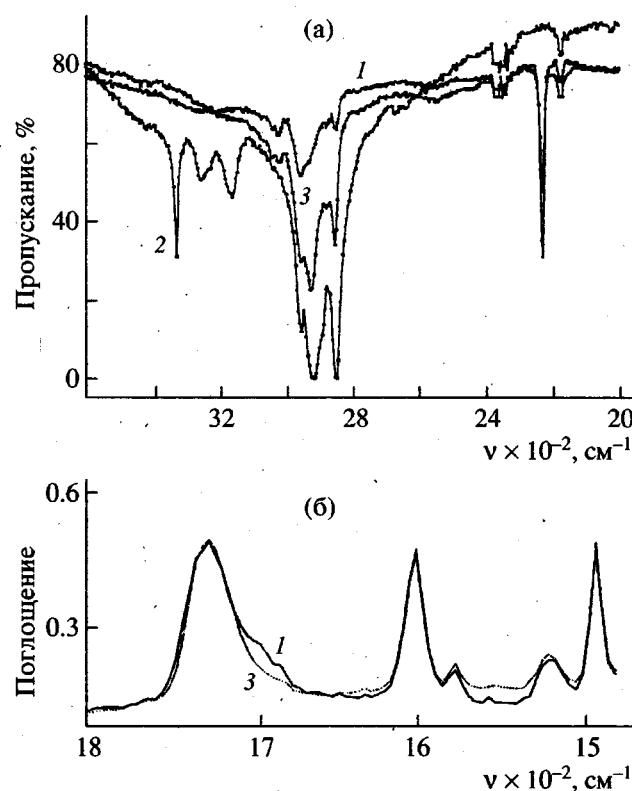
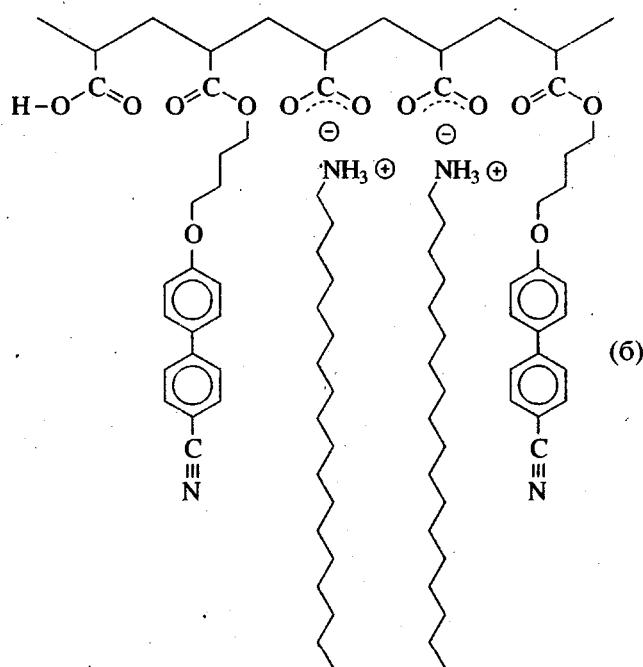


Рис. 5. ИК-спектры фракции 3 ионогенного сополимера (1), ОДА (2) и смеси, содержащей 8.7 мол. % ОДА (3), в области 2000–3600 см⁻¹ (а) и 1500–1800 см⁻¹ (б).



Видно, что в ионогенных ЖК-сополимерах возможно образование внутримолекулярных во-

дородных связей между кислотными группами акриловой кислоты (I), а также между карбоксильной группой акриловой кислоты и сложноэфирным фрагментом мезогенной группы (II). Кроме того, имеется существенная доля свободных карбоксильных групп (III).

Исследование взаимодействия ионогенных сополимеров с аминами проводили с помощью ИК-спектроскопии на примере фракции 3 сополимера. Исследовали смеси, содержащие 8.7, 14.5, 20.6, 30 мол. % ОДА. На рис. 5а приведены спектры фракции 3 сополимера (кривая 1), амина (кривая 2) и смеси, содержащей 8.7% ОДА (кривая 3). Полосы антисимметричных и симметричных колебаний NH_2 -групп (3340 и 3260 см⁻¹ соответственно), присутствующие в спектре амина (кривая 2), полностью исчезают в спектре смеси. Интенсивность широкой полосы ~ 3200 см⁻¹, обусловленной колебаниями ν_{OH} карбоксильной группы, связанной Н-связью, также уменьшается.

В области валентных колебаний ν_{CO} при переходе от спектра полимера к спектру наблюдается (рис. 5б) уменьшение интенсивности низкочастотного и высокочастотного крыльев сложной полосы ν_{CO} с повышением концентрации амина. Начиная с доли амина $\sim 30\%$, дальнейших спектральных изменений в этой области не происходит. В спектре остается лишь полоса ν_{CO} сложноэфирной группы. Эти данные указывают на образование ионного комплекса $-\text{COO}^- \text{NH}_3^+ \text{R}$ за счет протонирования NH_2 -групп амина карбоксильными группами ионогенного сополимера. Действительно, в данном случае полосы ν_{NH} должны исчезать, а вместо полосы COOH должны появляться полосы иона COO^- в области 1360–1450 см⁻¹ (которые, к сожалению, маскируются полосами деформационных колебаний CH).

Для сравнения соотношения связанных и свободных карбоксильных групп в дифференциальных спектрах смесей, содержащих различные концентрации амина, анализировали дифференциальные спектры с поправкой на толщину образца. Из рис. 6 видно, что сильнее уменьшается интенсивность полос связанных групп COOH (полоса 1704 см⁻¹). Это означает, что для образования солеподобных комплексов $\text{COO}^- \text{NH}_3^+ \text{R}$ более доступны группы COOH , связанные водородными связями.

Дополнительным подтверждением образования ионных связей служит сравнение спектров смесей ОДА с сополимером, содержащим группы ЦБ и 30 мол. % метилового эфира акриловой кислоты, в котором протонирование NH_2 -групп невозможно (рис. 7). На ИК-спектрах смеси, содержащей

20 мол. % ОДА, наблюдается появление сигнала, отвечающего полосам колебаний первичных аминогрупп.

Таким образом, полученные результаты подтверждают возможность образования ионных связей между кислотной группой гребнеобразного ЖК-сополимера и ОДА. Схематическое изображение структуры смеси при неполном замещении карбоксильных групп ионогенного сополимера представлено на схеме (б).

Термическое поведение и фазовое состояние смесей

Обычно при исследовании смесей полимер–первичный амин готовят комплексы эквимольного состава, в которых на одну кислотную группу полимера приходится одна молекула амина. В настоящей работе исследовали нестехиометрические смеси, в которых концентрацию ОДА варьировали в широких пределах – от 6 от 29 мол. %, что составляет в пересчете мольной концентрации амина к мольной концентрации кислотных групп в сополимере величину 0.2–1.0. Исследование образцов с различным содержанием ОДА позволяет дать ответ на вопрос: как влияет на фазовое поведение и термостабильность мезофазы последовательная “достройка” гребнеобразной макромолекулы немезогенными молекулами низкомолекулярного амина.

На рис. 2 представлены термограммы смесей полимеров. Как видно, образцы имеют хорошо выраженные пики плавления, соответствующие различным структурным переходам. Температуры просветления смесей фиксировали методом поляризационной микроскопии по исчезновению веерной или гомеотропной текстуры, характерной для S_A -фазы. Смеси с нематической фазой образуют характерную мраморную текстуру. Образование S_A -фазы подтверждается образованием веерной текстуры, а также данными рентгенового анализа. Найдены следующие значения межплоскостных расстояний: $d_{110} = 5.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$, $d_{001} = 29.9 \pm 0.5 \text{ \AA}$, $d_{002} = 14.9 \pm 0.3 \text{ \AA}$.

Для образцов с концентрацией амина более 24 мол. % на кривых ДСК имеется низкотемпературный переход при 49–54°C с энталпийей, изменяющейся в зависимости от концентрации амина в пределах 8–30 Дж/г (рис. 1, кривые 2, 3). Высокая теплота плавления указывает на образование упорядоченных смектических фаз в исследованных смесях. На рис. 8 представлены схемы рентгенограмм смесевых композиций фракций 1 и 3 ионогенного ЖК-сополимера с ОДА. Анализ рентгенограмм позволил установить, что для сме-

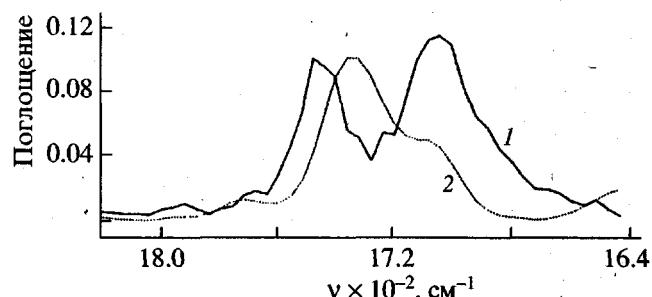


Рис. 6. Дифференциальные ИК-спектры ионогенного ЖК-сополимера (1) и его комплекса с ОДА (14.5 мол. %) (2).

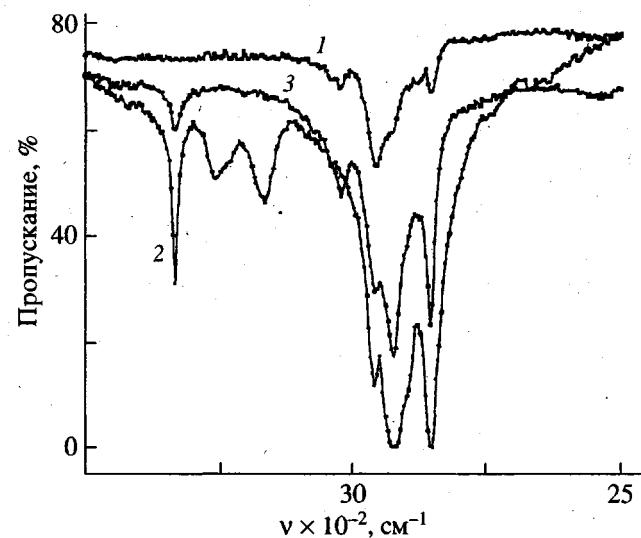


Рис. 7. ИК-спектры сополимера с метиловым эфиром акриловой кислоты (1), ОДА (2) и их смеси, содержащей 20 мол. % ОДА (3).

сей с концентрацией амина более 24 мол. % образуются упорядоченные смектические S_B - и S_E -фазы.

Для S_B -фазы в больших углах рассеяния рентгеновских лучей фиксируется один интенсивный узкий рефлекс $d_{110} = 4.16 \text{ \AA}$, свидетельствующий о плотной упаковке боковых мезогенных групп (двумерная решетка с гексагональной симметрией). Из величины межплоскостного расстояния был рассчитан средний диаметр боковых групп a , который равен 4.8 \AA (табл. 2).

На рентгенограммах образцов в S_E -фазе присутствуют два рефлекса $d_{110} = 4.10 \text{ \AA}$ и $d_{200} = 3.71 \text{ \AA}$ в области больших углов рассеяния, а в области малых углов наблюдается картина расположения рефлексов, характерная для нормальных смектических фаз. Для всех смесей, образующих упорядоченные фазы, параметры слоевой упаковки мезогенных групп в пределах точности измерений

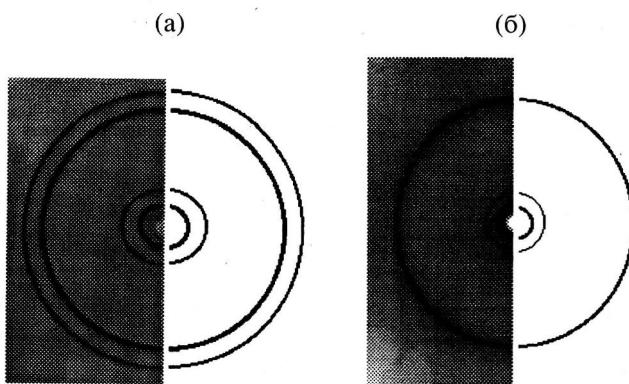


Рис. 8. Схемы рентгенограмм смеси фракции 1 с ОДА (27 мол. %) (а) и смеси фракции 3 с ОДА (28 мол. %) (б).

сохраняются неизменными и соответствуют значениям, приведенным для S_A -фазы. Значения широкоугловых рефлексов, а также параметры упаковки S_E -фазы, рассчитанные в предположении орторомбической упаковки боковых групп, приведены в табл. 2. Значения параметров элементарной ячейки a и b хорошо согласуются с литературными данными, полученными для S_E -фазы, образованной в смесях полиакриловой кислоты с низкомолекулярными вторичными длинноцепочечными аминами [18].

Влияние ММ ионогенных ЖК-сополимеров на фазовое поведение смесей

Перейдем к рассмотрению влияния ММ полимерной матрицы на фазовое состояние комплексов. К сожалению, в литературе практически отсутствуют работы, посвященные исследованию этого вопроса. Обычно все работы проводят на поликислотах с одной фиксированной ММ и специально не ставится задача изучения влияния ММ на свойства смесей. Так, в работе [18] для приготовления комплексов с алифатическими аминами среднемассовая степень полимеризации полиакриловой кислоты составляла 70 (олигомерная область), а в работе [20] ~3000 (область истинных полимеров). Кроме того, в ряде работ отсутству-

Таблица 2. Межплоскостные расстояния и параметры решетки упорядоченных фаз для смесей фракции 1 и 3 ЖК-сополимера с ОДА (мольная доля ОДА 27 и 29 мол. % соответственно)

Образец	Тип фазы	d_{110} , Å	d_{200} , Å	a , Å	b , Å
Фракция 1	S_E	4.10	3.71	7.42	4.92
Фракция 3	S_B	4.16	—	4.8	—

ют даже упоминания о ММ используемых полимерных матриц, что затрудняет анализ полученных в них результатов.

В обзоре Bazuin [17] на примере смесей поликариловой кислоты с первичными алифатическими аминами показано, что для полимеров с узким ММР плавление происходит в более узком температурном интервале по сравнению с образцами с широким ММР. Однако этот результат вполне очевиден и не позволяет выяснить полимерную природу ионных комплексов. В работе [24] для исследования влияния ММ полимеров на фазовое состояние ЖК-иономеров были изучены смеси ПС, содержащегося одну или две концевых карбоксильных группы на макромолекуле, с четвертичными ЖК-аминами. Показано, что увеличение длины ПС-фрагмента выше критического значения (77 или 154 звеньев ПС в случае моно- или дифункционального иономера соответственно) приводит к исчезновению ЖК-фазы смеси. В то же время при величинах ММ ниже критического значения ММ не оказывают влияние на фазовое состояние и температуры переходов смесей.

Таким образом, для адекватного анализа влияния полимерной природы на фазовое состояние комплексов необходимо исследовать образцы с узким ММР в широком интервале степеней полимеризации. Все исследованные в настоящей работе сополимеры удовлетворяют этим требованиям – при невысокой полидисперсности образцов (1.26–1.53) ММ различаются в 4 раза.

На рис. 9 приведены фазовые диаграммы смесей сополимеров различной ММ. Как видно, введение в состав комплексов молекул ОДА сопровождается падением температур переходов жидкость–криSTALL–изотропный расплав. При этом с увеличением степени полимеризации указанный эффект усиливается. Для фракции 1 разница между температурами плавления сополимера и смеси состава 1 : 1 (~30 мол. % ОДА) составляет 48°C, а для фракции 3 – 24°C. Данний факт свидетельствует об образовании нового соединения, так как для механических смесей в отсутствие дополнительных взаимодействий между исходными компонентами (полимером и низкомолекулярной добавкой) депрессия температур переходов выражена менее ярко и, как правило, наблюдается раздельное плавление каждого из компонентов смеси.

Следует обратить внимание на следующую удивительную закономерность фазового поведения смесей – исчезновение нематической фазы, характерной для исходного ионогенного сополимера, и образование S_A -фазы при концентрации

ОДА 5–14 мол. %. При этом минимальная концентрация алифатического амина, необходимая для образования смектической фазы, уменьшается с ростом ММ сополимера. Такое поведение комплексов покажется еще более неожиданным, если учесть, что достройка гребнеобразного полимера осуществляется путем присоединения алифатических хвостов, не обладающих мезогенными свойствами. Кроме того, образование ионных связей между кислотной группой сополимера и ОДА разрушает систему внутримолекулярных водородных связей, ответственную за термостабильность ЖК-фазы исходного сополимера [10], что также не должно способствовать образованию упорядоченных фаз в исследованных смесях.

Причину уникального поведения комплексов следует искать в электростатической природе связи между кислотой и первичным амином. Вероятно, ионные пары кислота–амин самоорганизуются в ассоциаты (мультиплеты) [25], состоящие из двух и более группировок. Образовавшиеся внутрицепные и(или) межцепные ассоциаты выполняют роль физических связок, фиксируя фрагменты полимерной цепи между узлами сети. Это в свою очередь ограничивает свободу боковых мезогенных и алифатических групп и стимулирует возникновение трансляционного порядка (слоевой упаковки боковых групп).

Таким образом, при невысокой концентрации ОДА за образование смектического порядка в большей степени ответственны ионные кластеры, понижающие энтропию системы, чем длинные боковые алифатические цепи амина, обеспечивающие “достройку” гребнеобразного полимера. Это означает, что индуцирование смектического порядка осуществляется вследствие образования ионных пар. Следуя логике представленных выше рассуждений, способность смесей образовать S_A -фазу не должна зависеть от длины алифатического хвоста первичного амина.

Для проверки данного предположения была получена смесь фракции 2 ионогенного сополимера с лауриламином ($\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$, $T_{\text{пл}} = 28^\circ\text{C}$), имеющего на треть более короткий алифатический хвост по сравнению с ОДА. Для смеси, содержащей 12.6 мол. % лауриламина, наблюдается следующее фазовое поведение: G 36° S_A 60° N 67° I . Температура плавления комплекса составляет 67°C, что на ~10° меньше, чем для смеси с ОДА. Это означает, что температурный интервал существования ЖК-фазы сокращается с уменьшением длины алифатического хвоста амина. Однако, и это главное, исследуемый образец образует S_A -фазу. К сожалению, дальнейшее уменьшение длины алифатического хвоста первичных аминов

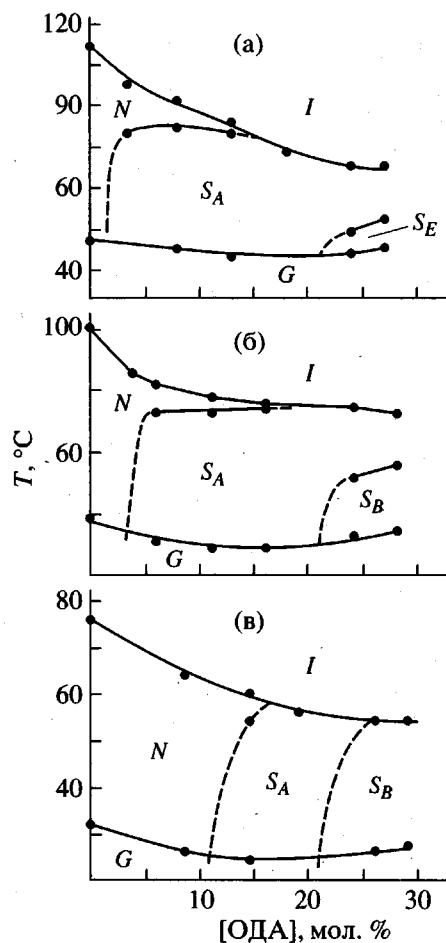


Рис. 9. Фазовые диаграммы смесей ионогенного ЖК-сополимера фракции 1 (а), 2 (б) и 3 с ОДА (в).

сопровождается резким уменьшением их температур кипения, что не позволяет использовать эти ПАВ для приготовления смесевых композиций (температуры переходов смесей оказываются выше температур кипения “коротких” аминов).

Дополнительным подтверждением существенного вклада ионных взаимодействий в фазовое поведение смесей стал синтез так называемых иономеров – соединений, в которых часть карбоксильных групп нейтрализована ионами металлов I или II групп периодической системы Менделеева. ЖК-иономер был получен реакцией обмена карбоксильных групп ионогенного ЖК-сополимера (фракция 1) с ацетатом натрия. Для этого к раствору сополимера в ТГФ было добавлено рассчитанное количество ацетата натрия в этиловом спирте. Смещение равновесия в сторону образования полимерной соли достигали отжигом образца в вакууме при 100–120°C до прекращения выделения уксусной кислоты. Исследование фазового состояния образца со степенью замещения

ионами натрия 1.3 мол. % показало, что формируется S_A -фаза, которая обнаруживается по появлению веерной текстуры и наличию малоуглового рефлекса на рентгенограмме иономера [26].

Таким образом, исследование смесевых композиций с лауриламином, а также ЖК-иономеров подтверждает сделанное выше предположение: индукция смектической фазы при малых концентрациях ОДА вызвана формированием ионных ассоциатов.

Влияние алифатических групп ОДА должно проявляться при больших концентрациях ПАВ, когда начинают "играть" эффекты микрофазового расслоения на уровне боковых групп гребнеобразного полимера. Обнаружено, что при относительно высоких концентрациях ОДА (более 24 мол. %) наблюдается формирование упорядоченных мезофаз. Образцы со степенью полимеризации $P_w = 25-59$ образуют S_B -фазу, а с $P_w = 100 - S_E$ -фазу. Вероятно, за формирование упорядоченных фаз ответственны длинные метиленовые цепи ОДА, образующие собственную микрофазу. Однако не исключена совместная упаковка молекул ОДА и мезогенных групп.

В заключение коротко суммируем результаты изучения влияния ММ полимерной матрицы ЖК-ионогенного сополимера на фазовое состояние смесей с ОДА. Во-первых, депрессия температур переходов жидкий-кристалл-изотропный расплав сильнее выражена для полимерной матрицы с более высокой ММ. Во-вторых, с увеличением ММ существенно сокращается концентрационный интервал нематической фазы и увеличивается область существования S_A -фазы. И, наконец, превышение критического значения степени полимеризации ($P_w > 59$) сопровождается тенденцией к формированию структурно более упорядоченных фаз.

К сожалению, мы не располагаем фракциями полимера с большими ММ ($P_w > 100$), что не позволяет проследить, как дальнейший рост ММ влияет на фазовое поведение смесей. Достигнуто ли равновесное состояние, когда фазовое поведение смесей уже не зависит от ММ полимерной матрицы? Поиск ответа на этот вопрос является предметом нашего дальнейшего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plate N.A., Shibaev V.P. Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. New York: Plenum Press, 1987.
2. Shibaev V.P., Freidzon Ya.S., Kostromin S.G. // Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers / Ed. by Shibaev V.P., Lui Lam. New York: Springer-Verlag, 1996. P. 77.
3. Kato T., Frechet M.J. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3818.
4. Kato T., Frechet M.J. // Macromol. Symp. 1995. V. 98. P. 311.
5. Wiesemann A., Zentel R., Pakula T. // Polymer. 1992. V. 33. P. 5315.
6. Wiesemann A., Zentel R. // Liq. Cryst. 1993. V. 14. P. 1925.
7. Kosaka Y., Uryu T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 870.
8. Kosaka Y., Uryu T. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 22. P. 6286.
9. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1997. V. 23. № 3. P. 447.
10. Барматов Е.Б., Барматова М.В., Гроховская Т.Е., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 535.
11. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Barmatova M.V. // Col. Polym. Sci. 1998. V. 276. № 8. P. 662.
12. Paleos C.M., Tsiorvas D., Photis Dais // Liq. Cryst. 1989. V. 5. № 6. P. 1747.
13. Ujiie S., Iimura K. // Chem. Lett. 1990. P. 995.
14. Ujiie S., Tanaka Y., Iimura K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1993. V. 225. P. 339.
15. Bazuin C.G., Brandys F.A., Eve T.M., Plante M. // Macromol. Symp. 1994. V. 84. P. 183.
16. Bazuin C.G., Tork Amir // Macromolecules. 1995. V. 28. № 26. P. 8877.
17. Bazuin C.G. Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals / Ed. by Brostov W. London: Chapman and Hall, 1998. P. 59.
18. Tsiorvas D., Paleos C.M., Skoulios A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7191.
19. Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 11. С. 1766.
20. Talrose R.V., Kuptsov S.A., Sycheva T.I., Bezbordov V.S., Plate N.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 28. P. 8689.
21. Костромин С.Г., Шибаев В.П., Geßner U., Cackovic H., Springer J. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1566.
22. Dong J., Ozaki Y., Nakashima K. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 1111.
23. Берштейн В.А., Разгуляева Л.Г., Гальперин В.М., Егоров В.М., Колосова Т.О., Лагунов В.А., Синани А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1885.
24. Gohy J.F., Vanhoorne P., Jerome R. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 10. P. 3376.
25. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 113.
26. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. (in press).

Phase State of the Blends of Ionogenic Liquid-Crystalline Copolymers with Octadecylamine

E. B. Barmatov*, M. V. Barmatova*, T. B. Chenskaya**,
T. E. Grokhovskaya*, and V. P. Shibaev*

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

**Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profssoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—The phase state and structure of the blends of octadecylamine (ODA) with a nematic ionogenic LC copolymer containing mesogenic (hydroxycyanobiphenyl) and ionogenic (30% acrylic acid) groups were studied by IR spectroscopy. The IR data confirm the ionic character of the acid–amine bonds. The blends with low ODA concentrations (5–15 mol %) show evidence of the S_A -phase induction caused by the formation of intra- and intermolecular ionic associates. The further increase in the ODA content (24–29 mol %) leads to the appearance of the S_B - and S_E -phases. The effect of the molecular mass of ionogenic copolymers on the phase state of the blend was studied by GPC. As the molecular mass increases, the concentration interval of the nematic phase formation narrows, the interval of the S_A -phase broadens, and the system exhibits a trend of forming more ordered phases.