

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МЕТАЛЛА¹

© 1999 г. Е. Б. Барматов, Д. А. Пебалк, М. В. Барматова, В. П. Шибаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 08.12.98 г.
Принята в печать 02.02.99 г.

Методом радикальной полимеризации синтезированы нематические ионогенные ЖК-сополимеры, содержащие оксицианобифенильные мезогенные группы и ионогенные карбоксильные группы акриловой кислоты (10–30 мол. %). путем реакции обмена между ионогенными полимерами и ацетатом натрия получены ЖК-иономеры, содержащие ионы натрия (1.2–18.3 мол. %). При малых концентрациях ионов металла в иономерах (менее 2 мол. %) наблюдается индуцирование S_A -фазы. Увеличение концентрации ионов натрия сопровождается практически линейным ростом температуры просветления. Показано влияние ММ и содержания акриловой кислоты в исходном ионогенном сополимере на фазовое поведение иономеров. Предложена модель ЖК-иономеров, учитывающая структурообразующую роль ионных мультиплетов и исходную жесткость полимерной цепи ионогенных сополимеров.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие интенсивно развивается направление, связанное с изучением ионсодержащих полимерных систем. Интерес к таким системам вызван их необычайно широким распространением: от синтетических полимеров до биополимеров и ДНК. Наличие кулоновских и гидрофобных взаимодействий оказывается на тенденции образования в полимерах этого типа упорядоченных и регулярных структур.

Одним из представителей ионсодержащих полимерных соединений являются так называемые иономеры. Классическими иономерами являются сополимеры α -олефинов с непредельными кислотами, в которых часть кислотных групп замещена ионами металлов I или II групп периодической системы [1].

Сильные межмолекулярные взаимодействия, характерные для иономеров, обусловливают ряд их уникальных физических и механических свойств, к числу которых относятся высокая оптическая прозрачность, повышенная прочность при растяже-

нии, а также значительная тепло- и электропроводность и высокая адгезия.

В начале 90-х годов в литературе появились первые работы, посвященные синтезу и исследованию структуры нового класса ЖК-соединений ионной природы—гребнеобразных ЖК-иономеров [2–14]. В перечисленных работах ЖК-иономеры получали, используя в качестве ионсодержащих молекул органические лиганды (производные аминов). В то же время весьма невелико число публикаций [15, 16], посвященных рассмотрению закономерностей формирования ЖК-фазы в гребнеобразных ЖК-иономерах, содержащих ионы металлов. В литературе уделяется недостаточное внимание установлению корреляций между строением ЖК-иономеров и фазовым поведением. Не рассматриваются также проблемы, относящиеся к изучению влияния типа металла и его степени окисления на термостабильность и структуру ЖК-иономеров.

В наших предыдущих публикациях [12–14] предложен комбинированный подход к получению ЖК-иономеров, заключающийся в формировании ионных связей между ионогенным ЖК-полимером, содержащим мезогенные и кислотные

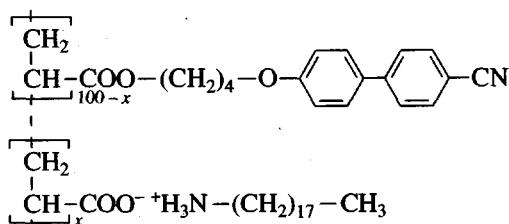
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33390).

Молекулярно-массовые характеристики (ГПХ) и фазовые переходы ионогенных сополимеров

Фракция, №	$M_w \times 10^3$	P_w^*	M_w/M_n	АК, мол. %	Фазовые переходы, °C
1	12.60	100	1.53	27	G 41 N 112 I
2	7.32	59	1.29	28	G 39 N 101 I
3	5.67	45	1.37	30	G 38 N 92 I
4	3.21	25	1.26	31	G 32 N 76 I

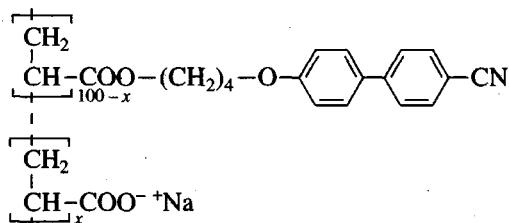
* Данные ГПХ, пересчитанные по специальной калибровке (M_{SD}) [17].

группы, и органическим лигандом – октадециламином.



Исследование фазовых диаграмм ионогенный сополимер–низкомолекулярный амин позволило выявить влияние низкомолекулярной немезогенной добавки, нековалентно “связанной” с основной цепью полимера, на структуру и термостабильность таких ионных комплексов. Обнаружено, что при концентрации октадециламина 5–15 мол. % (в зависимости от ММ сополимера) происходит образование S_A -фазы, а при больших концентрациях амина (25–29 мол. %) появляются упорядоченные S_B - и S_E -фазы. Показано, что ярко выраженная тенденция ЖК-иономеров к образованию смектических фаз практически не зависит от длины алифатического радикала первичного амина, что дало основания сделать вывод о существенном влиянии ионных связей на фазовое состояние иономеров.

Настоящая работа является продолжением начатого ранее [12–14] исследования. Однако, если в цитированной выше работе ЖК-иономеры получали, используя органический лиганд (октадециламин), то в данном исследовании изучали иономеры, содержащие ионы металла



($x = 27\text{--}31$ мол. %, $\text{Na} = 1.2\text{--}18.1$ мол. %).

В работе развита методика синтеза ионогенных металлоксодержащих ЖК-полимеров и получен ряд ЖК-иономеров, различающихся ММ и содержанием ионов натрия, что позволило выявить влияние состава, а также молекулярно-массовых характеристик на структуру и фазовое поведение иономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЖК-сополимеры, используемые для получения ЖК-иономеров, синтезировали радикальной сополимеризацией 1,4-(4-циан-4'-бифенилокси)бутилоксикарбонилэтилена (ЦБ) с акриловой кислотой (АК) в абсолютном ТГФ; инициатор ДАК (2%). Концентрация АК в мономерной смеси составляла 10, 20 и 30 мол. %. Синтезированные сополимеры длительно кипятили в метаноле до полного удаления остатков мономеров и низкомолекулярных продуктов и далее высаживали из раствора в хлороформе метиловым спиртом. Методом дробного осаждения получили несколько фракций сополимера² ЦБ–АК-30 [14] (таблица). Состав сополимеров определяли методами элементного анализа.

Иономеры получали следующим способом. К 0.1%-ному раствору ионогенного сополимера в ТГФ прибавляли 0.2%-ный спиртовой раствор ацетата натрия. Смесь упаривали и сушили в вакууме при 100–110°C в течение 1 ч.

ММ фракций сополимеров определяли методом ГПХ (“Knauf”), используя ПС-стандарты. Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” (скорость нагревания 10 град/мин), микроскопические измерения – на поляризационном микроскопе “ПОЛАМ-Р-211”, снабженном нагревательной системой “Mettler FP-82”. Фоторентгенограммы полимеров снимали на приборе УРС-55. Использовали CuK_α -излучение с длиной волны 1.54 Å.

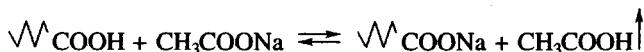
² Здесь и далее цифра обозначает мольный процент АК в сополимерах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и фазовые переходы

Для получения гребнеобразных ЖК-иономеров используются подходы, разработанные ранее для синтеза классических иономеров. Zhao применял частичный щелочного гидролиз образцов акриловых ЖК-полимеров [16] (подход 1), а также нейтрализацию карбоксильных групп сополимера раствором щелочи [15] (подход 2).

В настоящей работе ЖК-иономеры получали по методике, включающей две стадии. На первой стадии был синтезирован ЖК-сополимер, содержащий цианобифенильные мезогенные группы и ионогенный фрагмент—акриловую кислоту. Вторая стадия включала частичное замещение кислотных групп в результате реакции обмена ионогенного ЖК-сополимера с ацетатом натрия



Для этого к раствору сополимера в ТГФ добавляли рассчитанное количество раствора ацетата натрия в этиловом спирте. Смещение равновесия в сторону образования полимерной соли достигалось термообработкой образцов в вакууме при 100–120°C до прекращения выделения уксусной кислоты. Таким способом нами был получен ряд ЖК-иономеров, содержащих различное количество ионов натрия в интервале 1.2–18.0 мол. %. Замещение протонов карбоксильных групп контролировали методом ИК-спектроскопии по появлению полосы колебаний карбоксилат-иона при 1580 cm^{-1} , а также уменьшению интенсивности полосы $\nu_{\text{C=O}}$ карбоксильной группы.

Фазовое поведение ЖК-иономеров изучали методами ДСК, поляризационной микроскопии и рентгеновского анализа.

На рис. 1 представлены характерные ДСК-кривые фракций сополимера (кривые 1, 2) и полученных на его основе ЖК-иономеров (кривые 3, 4). Фракции исходного ионогенного ЖК-сополимера образуют нематическую фазу (табл. 1), температуры стеклования T_g и просветления T_c которых зависят от степени полимеризации.

При концентрации ионов Na 1.2–2.7% иономеры образуют нематическую и смектическую фазы. На рис. 2 представлены оптические текстуры иономеров. Нематическая фаза имеет характерную мраморную текстуру (рис. 2а). Смектическую A-фазу идентифицировали по образованию веерной текстуры (рис. 2б) и наличию интенсив-

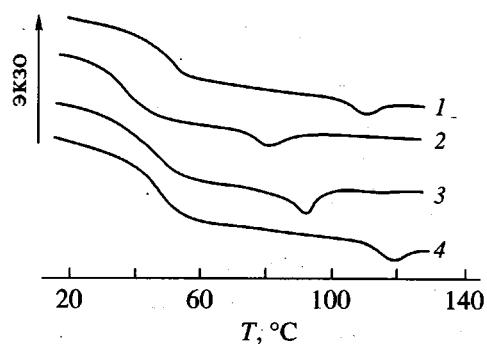


Рис. 1. Кривые ДСК фракций 1 (1), 4 (2) исходного ЖК-ионогенного сополимера и ЖК-иономеров (3, 4) разного состава, фракции 4 с содержанием Na 5 (3) и 18.3 мол. % (4).

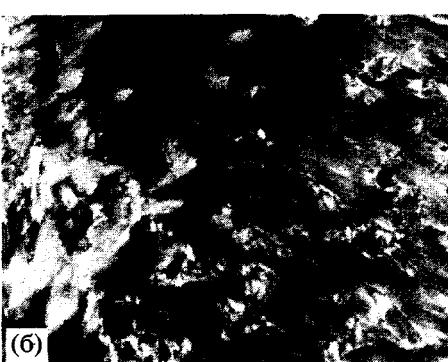


Рис. 2. Оптические текстуры ЖК-иономеров:
а – мраморная текстура, б – веерная текстура.

ного пика на дифрактограммах в области малых углов рассеяния (рис. 3).

На дифрактограммах неориентированных образцов ЖК-иономеров, содержащих 1.2–19.0 мол. % Na, присутствует один малоугловой рефлекс, соответствующий периодичности $d_1 = 34.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$. При охлаждении образцов иономеров в магнитном поле (2.1 Тл) и переходе системы из изотропного расплава в ЖК-фазу наблюдается образование ориентированной структуры. На текстуррентгенограмме ЖК-иономера, содержащего 2.3 мол. % Na

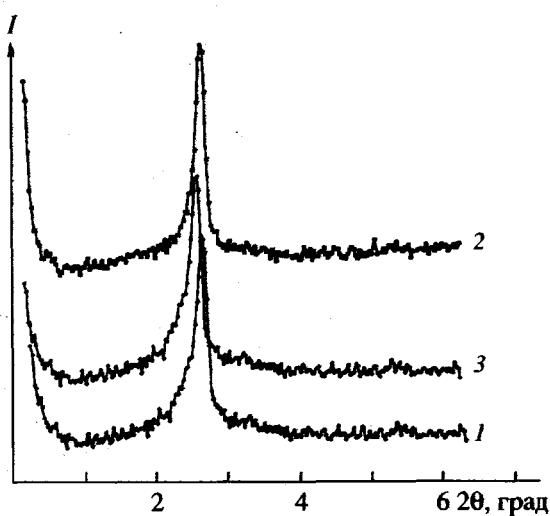


Рис. 3. Дифрактограммы фракции 2 ЖК-иономеров в области малых углов рассеяния. Содержание Na 1.2 (1), 5.0 (2) и 18.1 мол. % (3).

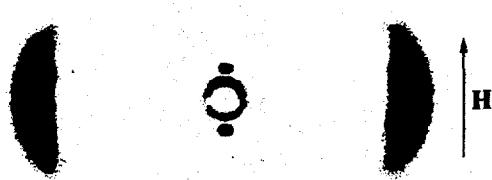


Рис. 4. Текстуррентгенограмма ориентированного в магнитном поле ЖК-иономера (фракция 2). Содержание Na 2.3 мол. %.

(рис. 4), наблюдается расщепление диффузного широкоуглового ($D = 5.0 \text{ \AA}$) и малоуглового рефлексов во взаимно перпендикулярных направлениях, что указывает на ориентацию мезогенных групп полимера вдоль линий напряженности магнитного поля и позволяет однозначно идентифицировать смектическую A-фазу.

Влияние состава сополимеров и их ММ на фазовое состояние ЖК-иономеров

Исследование фазового поведения иономеров, синтезированных из ионогенного ЖК-сополимера ЦБ-АК (рис. 5) выявило следующие закономерности. Обнаружено, что замещение протона на атом металла приводит к росту термостабильности ЖК-фазы, т.е. увеличению температурного интервала ее существования $\Delta T = T_c - T_g$. Наглядно видно, что, во-первых, наблюдается практически линейный рост температуры просветления T_c с увеличением концентрации ионов натрия (рис. 5), в то время как значение температуры стеклования T_g несколько повышается при содержании ионов натрия 2–5 мол. %, а далее остается неизмен-

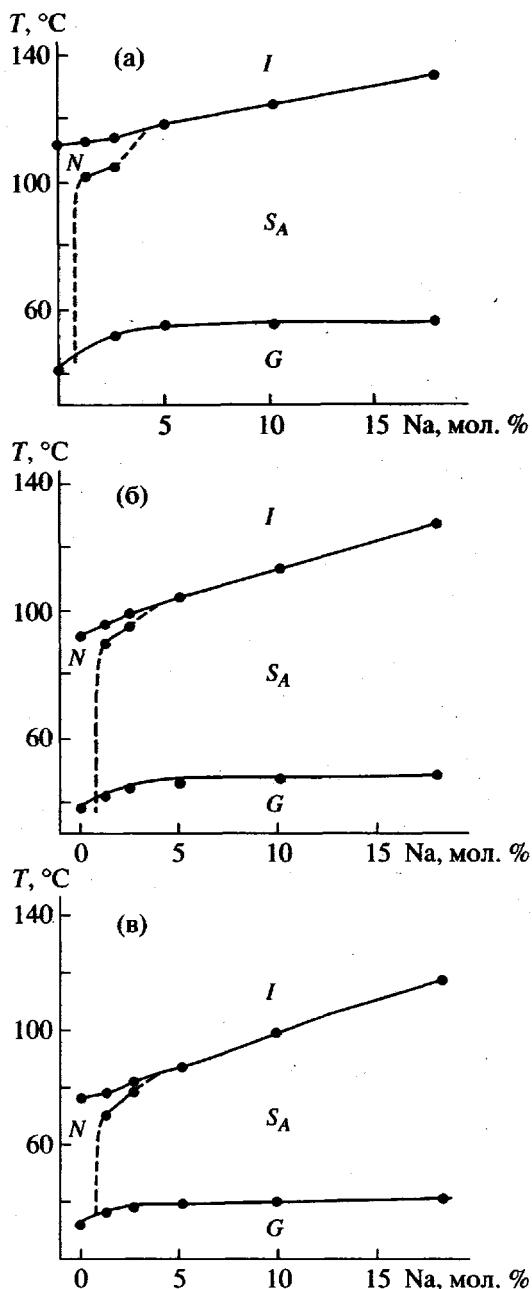


Рис. 5. Фазовое поведение ЖК-иономеров. Фракции 1 (а), 2 (б), 4 (в). I – изотропный расплав, G – стекло.

ным. Во-вторых, введение ионов металла вызывает изменение фазового состояния исходного ЖК-сополимера, который характеризуется нематической ЖК-фазой. Начиная с концентрации ионов натрия уже 1.2 мол. %, помимо нематической появляется смектическая A-фаза. Далее с ростом концентрации ионов натрия в интервале составов 5–18% образуется только S_A -фаза. Сходный характер зависимости фазового состояния

иономеров от концентрации ионов металла проявляется для всех изученных фракций иономеров.

Для объяснения уникального фазового поведения ЖК-иономеров необходимо разобраться в характере влияния связи заряженной полимерной цепи с противоионом (металлом) на конформационное поведение и структуру макромолекул. Известно, что при растворении полимеров, содержащих карбоксильные группы, в сильнополярных растворителях (например, в воде) вследствие диссоциации ионогенных групп и появления отрицательных зарядов на макромолекуле, последние принимают вытянутые конформации, обусловливая ряд специфических свойств полизэлектролов.

Принципиально другой характер поведения ионогенных полимеров реализуется в средах с низкой диэлектрической проницаемостью (малополярных органических растворителях и расплавах). Диссоциация функциональных групп не наблюдается, а образуются ионные пары, между которыми возможно диполь-дипольное взаимодействие. Характерной особенностью иономеров в этом случае является тенденция ионных пар образовывать агрегаты. В простейшем варианте при взаимодействии двух диполей формируется квадруплет, а дальнейшее увеличение числа взаимодействующих диполей приводит к возникновению более сложных структур, часто называемых мультиплетами [20]. Образование мультиплетов, по-видимому, является одной из наиболее важных причин, обуславливающих специфические свойства иономеров.

Рассмотрим, какое влияние оказывают заряженные карбоксильные группы на фазовое поведение ЖК-иономеров. Как мы указывали выше, фазовые диаграммы иономеров имеют необычный вид. В первую очередь вызывает удивление исключительно малая концентрация ионов металла, необходимая для изменения фазового поведения иономеров, т.е. перехода от менее упорядоченной нематической фазы к более упорядоченной смектической.

Для всех иономеров, полученных из фракций 1–4 ионогенного ЖК-сополимера, индукция смектической фазы наблюдается при одинаковой мольной доле натрия (менее 1.2 мол. %). Тем не менее даже для иономеров одинакового состава количество ионных групп, приходящихся на макромолекулу, будет различным, что связано с низкой ММ сополимеров и малой концентрацией ионов металла. В качестве примера рассмотрим образец иономера, содержащего 2 мол. % натрия. Для сополимера, имеющего степень полимеризации 100 (фракция 1) это означает, что на одну по-

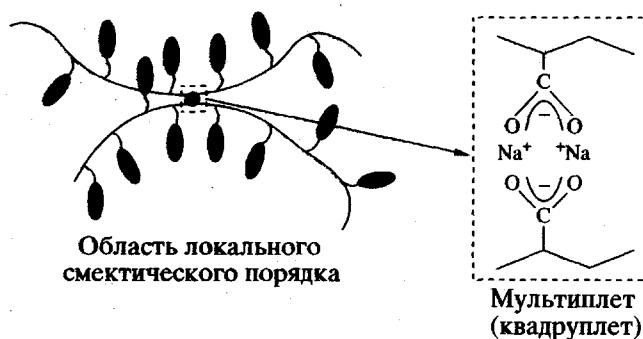


Рис. 6. Схематическое изображение полимерных цепей гребнеобразного ЖК-иономера и образование области локального смектического порядка за счет формирования мультиплетных структур.

лимерную цепь в среднем приходится 2 иона натрия. Для степени полимеризации 45 (фракция 3) это же количество металла приходится уже на две полимерные цепи, а для степени полимеризации 25 (фракция 4) – на четыре. Между тем, даже столь малое количество ионных связей достаточно для изменения фазового поведения иономеров и образования слоевой упаковки боковых мезогенных фрагментов.

Мы предполагаем, что образование мультиплетных структур простейшего типа, а именно квадруплетов, оказывает структурирующее воздействие на макромолекулярную систему. Как видно из рис. 6, при формировании квадруплета происходит сближение полимерных цепей. Появление порядка в расположении полимерных цепей неминуемо приводит к тому, что мезогенные группы, находящиеся вблизи мультиплета, также проявляют тенденцию к упорядочению, что выражается, видимо, в формировании зародышей смектической фазы. Другими словами, в области квадруплета задается локальный смектический порядок, характеризующийся трансляционным порядком в расположении боковых мезогенных групп.

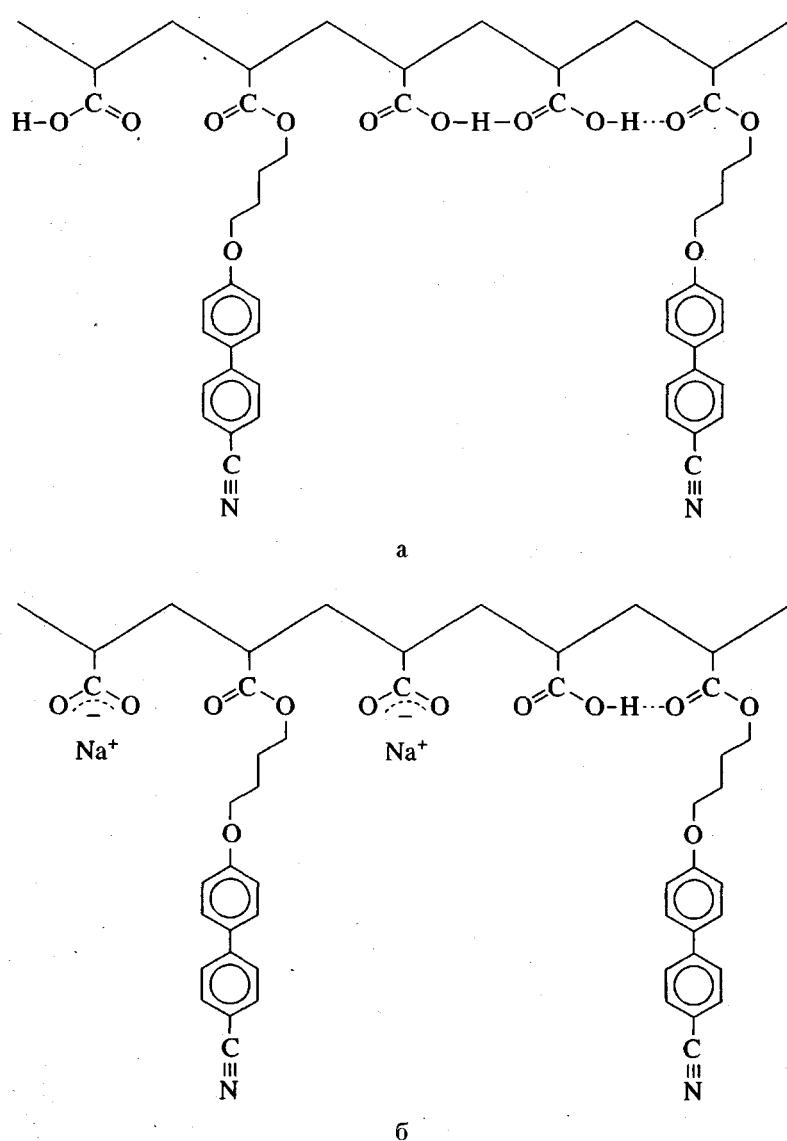
Предположение о структурирующем влиянии мультиплетов находится в хорошем согласии с имеющимися литературными данными. В работе Хохлова и Дормидонтовой [20] теоретически обосновано, что полимерные цепи линейных иономеров оказываются сильно вытянутыми в окрестности мультиплета.

Тем не менее, модель, учитывающая только диполь-дипольные взаимодействия заряженных карбоксильных групп, не позволяет объяснить всю совокупность экспериментальных данных, а именно образование смектической фазы при исключительно низких концентрациях ионов металла. По-видимому, фазовое состояние иономеров определяется сочетанием двух факторов –

изначальной жесткостью основной полимерной цепи сополимера, содержащей карбоксильные группы, и наличием мультиплетных структур. Обсудим каждый из выделенных факторов отдельно.

Фактор жесткости полимерной цепи можно выявить, рассмотрев условия, необходимые для образования смектической фазы в исходных сополимерах ЦБ-АК. Ранее [17–19] нами было показано, что в сополимерах мезогенного цианобифенильного мономера с немезогенной акриловой кислотой увеличение концентрации кислоты в сополимере приводит к замене нематической фа-

зы на смектическую. Природа этого эффекта лежит в существенном росте жесткости основной полимерной цепи за счет внутримолекулярных водородных связей. При определенной доле акриловой кислоты (~40%) в сополимере жесткость цепи возрастает настолько, что обуславливает существенное дополнительное упорядочение в расположении боковых мезогенных групп и приводит к формированию смектической фазы. Ниже показано схематическое изображение фрагментов полимерной цепи исходного ЖК-ионогенного полимера (а) и ЖК-иономера (б) на его основе.



Отметим, что в исследованных фракциях 1–4 ионогенного сополимера ЦБ-АК доля акриловой кислоты составляет ~30%, т.е. всего на 10% отли-

чается от критической концентрации, приводящей к формированию смектической фазы. Таким образом, вполне логично предположить, что в

изученных сополимерах жесткость цепей достаточно высока, и для перехода от нематической к более упорядоченной фазе требуется незначительное изменение конформации полимерных цепей.

Таким структурообразующим фактором является сближение полимерных цепей в области мультиплета, приводящее к появлению локального смектического порядка. Итак, в рамках нашей модели переход от нематической к смектической фазе в ионогенных сополимерах, содержащих ~30% акриловой кислоты, объясняется исходной высокой жесткостью полимерных цепей, для критического повышения которой достаточно небольшого количества мультиплетов. Подобная модель замены нематической фазы на смектическую хорошо объясняет удивительно низкую долю заряженных групп в сополимере, инициирующих этот процесс.

Очевидно, что для сополимеров с меньшей долей акриловой кислоты, характеризующихся более гибкой полимерной цепью, следует ожидать появления смектической фазы при более высоком содержании ионов натрия.

На рис. 7 приведены фазовые диаграммы иономеров, синтезированных из сополимеров³ с меньшей долей акриловой кислоты: ЦБ-АК-9 и ЦБ-АК-18. В сополимере, содержащем 18 мол. % карбоксильных групп, смектическая A-фаза образуется, начиная с 5 мол. % ионов натрия. Следует также отметить, что изученные иономеры во всем исследованном интервале составов сохраняют способность образовывать нематическую фазу, что нехарактерно для рассмотренных выше иономеров (рис. 5). Более того, иономеры, полученные из сополимера ЦБ-АК-9, вообще не образуют смектическую фазу. Таким образом, приведенные выше экспериментальные данные, характеризующие поведение ионогенных сополимеров с разной долей функциональных карбоксильных групп, подтверждают предложенную нами модель формирования смектической фазы.

Исходя из экспериментальных фактов, может сложиться неверное представление о том, что фактор образования мультиплетных структур вторичен и фазовое поведение иономеров предопределется лишь гибкостью цепей исходных сополимеров. Однако из рис. 5 и 7 видно, что для всех изученных иономеров характерно увеличение температурного интервала существования ЖК-фазы с ростом доли введенного металла. Мультиплеты обеспечивают повышение порядка в расположении полимерных цепей, способствуя

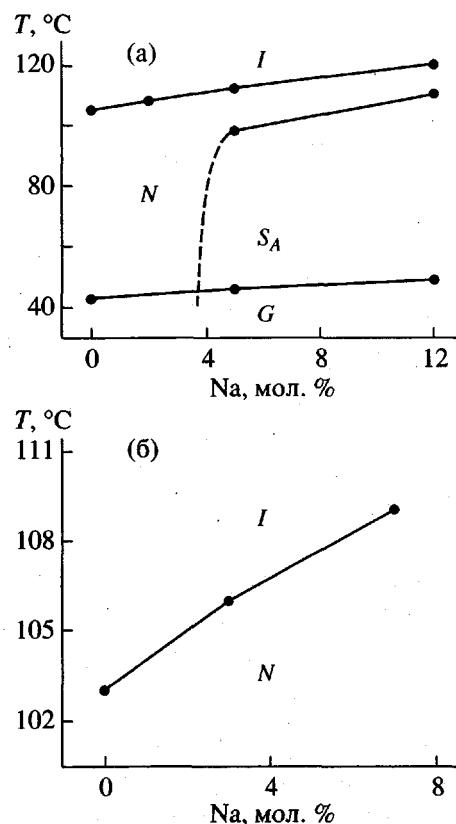


Рис. 7. Фазовые диаграммы иономеров, синтезированных из ионогенных ЖК-сополимеров ЦБ-АК-9 (а) и ЦБ-АК-18 (б).

стабилизации мезофазы иономера. В пользу этого свидетельствует высокое качество ориентации ЖК-иономера, на рентгенограмме которого в области малых углов рассеяния появляется один шарообразный рефлекс (рис. 3). Кроме того, именно высокое качество упаковки мезогенных групп в смектическом слое, по-видимому, приводит к более существенному росту температуры перехода ЖК-фаза–изотропный расплав с повышением концентрации ионов металла, чем в случае описанных выше иономеров, не способных образовывать смектическую фазу.

Достаточно важным, но, к сожалению, до сих пор не выясненным, остается вопрос о роли водородных связей в процессе формирования смектической фазы. Вполне очевидно, что образование межмолекулярных водородных связей в исходных ионогенных ЖК-полимерах ЦБ-АК относительно маловероятно в нематической фазе вследствие стericических затруднений межцепочных контактов. В то же время для ЖК-иономера в смектической фазе полимерные цепи оказываются достаточно сближенными, что, несомненно, способствует реализации межмолекулярных

³ Состав и ММ сополимеров ЦБ-АК-9 и ЦБ-АК-18 охарактеризованы в работе [19].

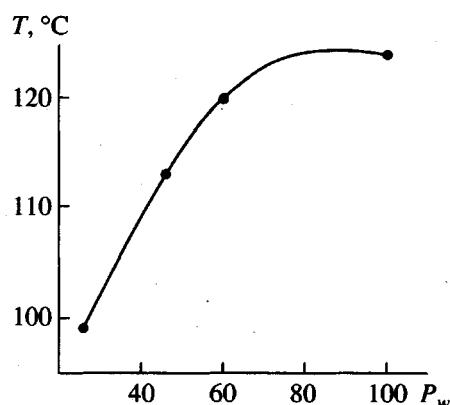


Рис. 8. Влияние степени полимеризации ЖК-иономеров (фракции 1–4), содержащих 5,1 мол. % Na, на температуры перехода S_A –I.

взаимодействий. Таким образом, межмолекулярные водородные связи также могут выступать в качестве важного структурообразующего фактора.

Как было отмечено выше, обнаружен сходный характер фазовых переходов ЖК-иономеров различной ММ. Концентрационный интервал существования нематической фазы не зависит от ММ иономера. Тем не менее влияние ММ на фазовое поведение проявляется при рассмотрении зависимости температур просветления от степени полимеризации ЖК-иономеров (рис. 8). Начиная со степени полимеризации 60, наблюдается замедление роста термостабильности ЖК-фазы иономеров.

Необходимо отметить, что образовавшиеся в результате диполь–дипольного взаимодействия ионных пар мультиплеты приводят также к повышению температур стеклования иономеров. На ДСК-кривых данных иономеров (рис. 1) в области комнатной температуры хорошо видна характерная ступенька, отвечающая расстекловыванию полимера. Это позволило исследовать влияние состава иономера на температуру стеклования. На примере трех фракций иономеров видно (рис. 5), что скачок температуры стеклования наблюдается при малых концентрациях ионов натрия (до 2%). Максимальный прирост температуры стеклования происходит в достаточно узком интервале составов, достигая максимального значения при 5 мол. %. Таким образом, увеличение температуры стеклования иономеров также свидетельствует о росте жесткости полимерной цепи при формировании мультиплетных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 1.
2. Paleos C.M., Tsiorvas D., Photis Dais // Liq. Cryst. 1989. V. 5. № 6. P. 1747.
3. Tsiorvas D., Paleos C.M., Skoulios A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7191.
4. Ujiiie S., Iimura K. // Chem. Lett. 1990. P. 995.
5. Ujiiie S., Iimura K. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 12. P. 3174.
6. Wiesemann A., Zentel R., Pakula T. // Polymer. 1992. V. 33. P. 5315.
7. Wiesemann A., Zentel R. // Liq. Cryst. 1993. V. 14. № 7. P. 1925.
8. Bazuin C.G., Brandys F.A., Eve T.V., Plante M. // Macromol. Symp. 1994. V. 84. P. 183.
9. Bazuin C.G., Tork Amir // Macromolecules. 1995. V. 28. № 26. P. 8877.
10. Talrose R.V., Kuptsov S.A., Sycheva T.I., Bezbordov V.S., Plate N.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 28. P. 8689.
11. Gohy J.F., Vanhoorne P., Jerome R. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 10. P. 3376.
12. Barmatov E.B., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Proc. 17th Intern. Liquid Crystal Conference at Strasbourg, France, 1998. P. 1.
13. Barmatov E.B., Barmatova M.V., Chenskay T.B., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999 (in press).
14. Барматов Е.Б., Барматова М.В., Ченская Т.Б., Гроховская Т.Е., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 488.
15. Zhao Y., Lei H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 4525.
16. Lei H., Zhao Y. // Polym. Bull. 1993. V. 31. P. 645.
17. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Barmatova M.V. // Col. Polym. Sci. 1998. V. 276. № 8. P. 662.
18. Барматов Е.Б., Барматова М.В., Гроховская Т.Е., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 295.
19. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1997. V. 23. № 3. P. 447.
20. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 2. С. 113.

Phase Behavior of Comb-Shaped Liquid-Crystalline Ionomers Containing Metal Ions

E. B. Barmatov, D. A. Pebalk, M. V. Barmatova, and V. P. Shibaev

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

Abstract—Using the method of radical polymerization, nematic ionogenic LC copolymers containing oxyphenyl mesogenic groups and ionogenic carboxyl groups of acrylic acid (10–30 mol %) were synthesized. LC ionomers containing sodium ions (1.2–18.3 mol %) were obtained by the exchange reaction between ionogenic polymers and sodium acetate. It was shown that at low concentrations of metal ions in ionomers (below 2 mol %), the development of S_A -phase is observed. As the concentration of sodium ions is increased, an almost linear increase in the clearing temperature takes place. It was established that the molecular mass of the initial ionogenic copolymer and the content of acrylic acid in this copolymer affect the phase behavior of ionomers. A model for LC ionomers is advanced which takes into account a structuring role of ionic multiplets and the initial rigidity of the polymer chains of ionogenic copolymers.