

УДК 541.64:539.2

## ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ С ОБЪЕМНЫМИ БОКОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ И ИХ МАКРОМОНОМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2001 г. С. Н. Чвалун\*, М. А. Щербина\*, И. В. Быкова\*, J. Blackwell\*\*, V. Percec\*\*,  
Y. K. Kwon\*\*, J. D. Cho\*\*

\*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

\*\*Case Western Reserve University  
Cleveland, OH 44106-7202 USA

Поступила в редакцию 19.01.2000 г.  
Принята в печать 11.05.2000 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, оптической поляризационной микроскопии и рентгеновской дифракции под большими и малыми углами исследовано температурное поведение самоорганизующихся надмолекулярных структур на основе полиметакрилатов с объемными боковыми секторообразными заместителями и их макромолекулярных предшественников различного химического строения. Оказалось, что при комнатной температуре изученные соединения находятся в упорядоченной колончатой  $\Phi_{0h}$  фазе, в которой мезогенные группировки организованы за счет сил ван-дер-ваальсова взаимодействия в цилиндрические структуры типа “елочки” со спиральным порядком внутри колонны. Корреляция между соседними цилиндрами, упакованными в двумерную гексагональную решетку, отсутствует. При повышении температуры изученные материалы претерпевают, как правило, два фазовых перехода. Первый соответствует нарушению порядка внутри колонны и переходу в неупорядоченную колончатую фазу  $\Phi_h$ , а второй – изотропизация материала. Температурные рентгенографические исследования ориентированных образцов показали, что переход порядок–беспорядок внутри колонны является кооперативным процессом, включающим последовательное “плавление” алифатических окончаний и мезогенных групп, и сопровождается скачком параметра двумерной гексагональной решетки. В области существования неупорядоченной колончатой фазы нагревание материала происходит с уменьшением диаметра колонны с температурным коэффициентом  $\sim -(1-2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , что обусловлено раскручиванием полимерной цепи в колонне при нагревании и потерей ею спиральной конформации. Устойчивость колончатой фазы в полиметакриатах с объемными боковыми заместителями и их макромономерах определяется энергией взаимодействия между жесткими ароматическими группировками и алифатической матрицей, в которой находятся мезогенные цилиндры.

### ВВЕДЕНИЕ

Использование процессов самосборки и самоорганизации надмолекулярныхnanoструктур при создании так называемых умных полимерных наноматериалов (*smart materials*), т.е. материалов, чувствительных к различным внешним воздействиям (изменению температуры и давления, элек-

трического или магнитного поля), чувствительных к химическому составу окружающей среды и т.д., является одним из важнейших направлений современной науки [1–5]. Молекулярное распознавание (molecular recognition) эндо- и экзорецепторов, их упорядочение и самосборка составляющих элементов приводят к спонтанному образованию функциональных надмолекулярных структур вследствие слабых нековалентных взаимодействий между ними, таких как ван-дер-ваальсовы и электростатические силы, водородные связи и т.п.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32768а).

При многообразии форм надмолекулярных объектов определяется прежде всего формой элементарной единицы. Так, например, цилиндрическая форма вируса табачной мозаики обусловлена секторообразной формой протеиновой молекулы, а виральная РНК несет информацию лишь о количестве протеиновых молекул, участвующих в строительстве вируса [6, 7]. Более того, протеины стремятся самоорганизоваться в надмолекулярные структуры даже в отсутствие РНК. Так, изменения ионную силу и(или) pH раствора полипептида, можно воздействовать на форму надмолекулярного объекта: при определенных условиях пептиды собираются в диски, при других – в спиралевидные колонны [8].

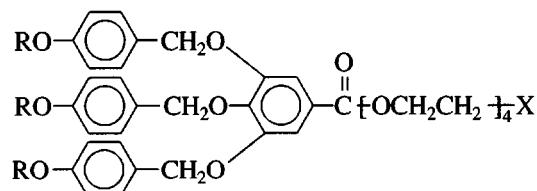
Можно было ожидать, что указанные закономерности процессов самоорганизации характерны не только для биополимеров, но и для синтетических макромолекул, имеющих фрагменты определенной формы. Для моделирования процессов самосборки вируса табачной мозаики в лаборатории В. Перчека были синтезированы соединения на основе производных галиковой кислоты, имеющие жесткие секторообразные фрагменты в боковых цепях [9–11]. С начала 90-х годов нами были проведены систематические исследования представленного класса соединений [12–15].

Оказалось, что некоторые представители этого класса соединений проявляли способность к самосборке в надмолекулярные цилиндры, которые в свою очередь в блочном состоянии были организованы либо в двухмерную упорядоченную  $\Phi_{0h}$ , либо в неупорядоченную колончатую ЖК-фазу  $\Phi_h$ . При этом для первой фазы было характерно упорядочение лишь внутри каждого отдельного цилиндра при отсутствии корреляции между соседними колоннами. Внутренняя структура цилиндров с характерными наклоненными мезогенными группами (структура типа елочки) определялась прежде всего взаимодействием между этими группами. По мере повышения температуры в синтезированных соединениях наблюдали два “фазовых” перехода: разупорядочение в колоннах и их последующее плавление. Было установлено, что температура перехода порядок–беспорядок, температура изотропизации и в целом способность изученных макромономеров и полимеров с массивными секторообразными боковыми группами образовывать колончатую фазу является деликатной функцией химического строения мономера, а именно длины и химической структуры спейсера, мезогенной группы и алкильного окончания. Результаты исследования особенностей самоорганизации в блочном

состоянии полиметакрилатов с массивными боковыми заместителями различного химического строения и его макромономеров представлены ниже.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили соединения на основе объемного секторообразного 3,4,5-три(*p*-*n*-илоксибензилокси)бензоата общей формулы



Указанные соединения имели различную длину алкильного радикала  $R = -(CH_2)_{n-1}-CH_3$  ( $n = 10, 12, 18$  атомов углерода), причем этот алкильный радикал мог быть частично фторирован. Фторированные производные имели  $R = -(CH_2)_{n-m}-(CF_2)_{m-1}-CF_3$ .  $X = -OH$  (модельных соединений) или полиметилметакрилатная цепь.

Приняты следующие обозначения полимерных производных (H10-ABG-PMA, H12-ABG-PMA и F6H4-ABG-PMA), а также для модельных соединений с гидроксилированным окончанием (H10-ABG-OH, H12-ABG-OH, H18-ABG-OH, F6H4-ABG-OH). В указанных аббревиатурах, состоящих из трех частей, первая описывает тип алкильных окончаний (цифра – число атомов C в R, H – алкильные производные, F – фторированные), вторая – структуру мезогенной группировки (ABG – 3,4,5-три(*p*-*n*-илоксибензилокси)бензоат), третья – присоединение заместителя к полимерной цепи (PMA) или гидроксигруппе (OH).

Методика химического синтеза исходных соединений детально описана в работе [16]. Молекулярные характеристики изученных полимеров представлены в табл. 1.

Структурные исследования проводили на односторонне ориентированных образцах, вытянутых из исходного материала при температурах, соответствующих области существования неупорядоченной колончатой ЖК-фазы.

Термический анализ проводили на ДСК-калориметре “Perkin-Elmer DSC-7” со скоростью нагревания/охлаждения 20 град/мин в области 0–200°C. Температуру фазовых переходов определяли как максимум соответствующих эндо- или экзотермических пиков на кривой нагревания. Текстуру образцов исследовали с помощью оптического поля-

**Таблица 1.** Молекулярные характеристики, теплофизические свойства и структурные параметры полиметакрилатов с объемными боковыми секто-рообразными заместителями и их модельных соединений

Вещество	СП цепи ПММА	$M_w/M_n$	Переход порядок–беспорядок внутри цилиндров ( $\phi_{0h}^*$ – $\phi_h$ )			Изотропизация ( $\phi_h$ –I)			$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{расчет}}$	$x$	$c, \text{\AA}$	$c/x$
			$T_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$D_0/D_\phi, \text{\AA}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$D_\phi, \text{\AA}$					
H10-ABG-PMA	15	1.6	20	7.6	/61	50	0.9	58.6	1.049	1.080	8	5.0	0.625
H10-ABG-OH**	–	–	20	70	–	20	–	49.9					
H12-ABG-PMA	19	1.42	42	20	59.0/62.2	95	3.6	59.0	1.030	1.034	8	5.0	0.625
H12-ABG-OH	–	–	45	60	53.2/54.5	55	4.1	54.0	1.052	1.021/1.113	13/14	10.0	0.769/0.714
H18-ABG-OH***	–	–	70	91	54.5/56.5	75	3.3	55.0					
F6H4-ABG-PMA****	12	1.2	–	–	–	180	3.5	58.3					
F6H4-ABG-OH*	–	–	20	29.4	61/61	90.4	2.5	56.3	1.480	1.551	12	7.3	0.608

ЧВАЛУН и др.

СП – степень полимеризации;  $T_1, T_2$  – температуры фазовых переходов,  $\Delta H$  – их тепловой эффект;  $D_0$  и  $D_\phi$  – диаметры цилиндров в упорядоченной и неупорядоченной колончатой фазах соответственно при температурах фазовых переходов;  $\rho_{\text{эксп}}$  и  $\rho_{\text{расчет}}$  – экспериментальная и рассчитанная плотность соединения;  $c$  – период идентичности,  $x$  – количество мономерных звеньев на период идентичности.

\* В исходном, “кристаллическом” состоянии во всех материалах, за исключением F6H4-ABG-OH, не существует трехмерного порядка. Упорядоченные цилиндрические структуры расположены в двумерной гексагональной упаковке, при этом корреляции порядка между цилиндрами нет.

\*\* Комнатная температура соответствует переходу материала в изотропное состояние. Область существования колончатой неупорядоченной ЖК-фазы очень мала.

\*\*\* Гибкий спейсер состоял из трех этиленоксидных звеньев.

\*\*\*\* В материале не наблюдается упорядоченной колончатой фазы.

ризационного микроскопа "Olympus BX 40", снабженного температурной приставкой "Mettler FP 82".

Строение образцов изучали методом рентгеновской дифракции под большими и малыми углами. Для анализа общей картины большеуглового рентгеновского рассеяния использовали рентгенограммы, полученные на плоскокассетной камере с точечной или тороидальной коллимацией пучка,  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение. Время экспозиции составляло 12–16 ч. Нагревание образцов проводили в температурной приставке с точностью  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . Количественный анализ полученных рентгенограмм осуществляли на денситометре "Optronics P-1000".

Надмолекулярную организацию образцов исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Дифрактометрические измерения проводили на малоугловой камере Кратки с высоким угловым разрешением (полуширина первичного пучка  $1.4'$ ),  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр. Угловой шаг при съемке дифракционных кривых составлял  $1'$ , а в области интенсивного узкого рефлекса  $100-0.5'$ . Время накопления выбирали от 100 до 300 с, в зависимости от относительной интенсивности рефлексов. Интервал температурных съемок  $5-20^{\circ}\text{C}$  с точностью  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . Размер областей когерентного рассеяния рассчитывали из интегральной полуширины рефлексов 100 и 200 после вычета слабого диффузного рассеяния и учета инструментального уширения рефлексов и паракристаллических нарушений.

Макроскопическую плотность ориентированных образцов определяли флотационным методом (погрешность  $0.005 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Из измеренной плотности и значения периода идентичности в упорядоченной колончатой фазе рассчитывали количество мономерных звеньев, приходящихся на период. Внутреннюю структуру цилиндров (возможное взаимное расположение боковых секторообразных заместителей, тип спирали и т.д.) анализировали методом молекулярного моделирования с использованием стандартных силовых потенциалов в программах SYBYL, Cerius.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Анализ теплофизического поведения исследуемых полимеров и их модельных соединений*

Методом ДСК и оптической поляризационной микроскопии было исследовано температурное поведение полиметакрилатов с объемными боковыми секторообразными заместителями и их макромономеров. Оказалось, что исследованные соеди-

нения характеризуются наличием как правило двух фазовых переходов.

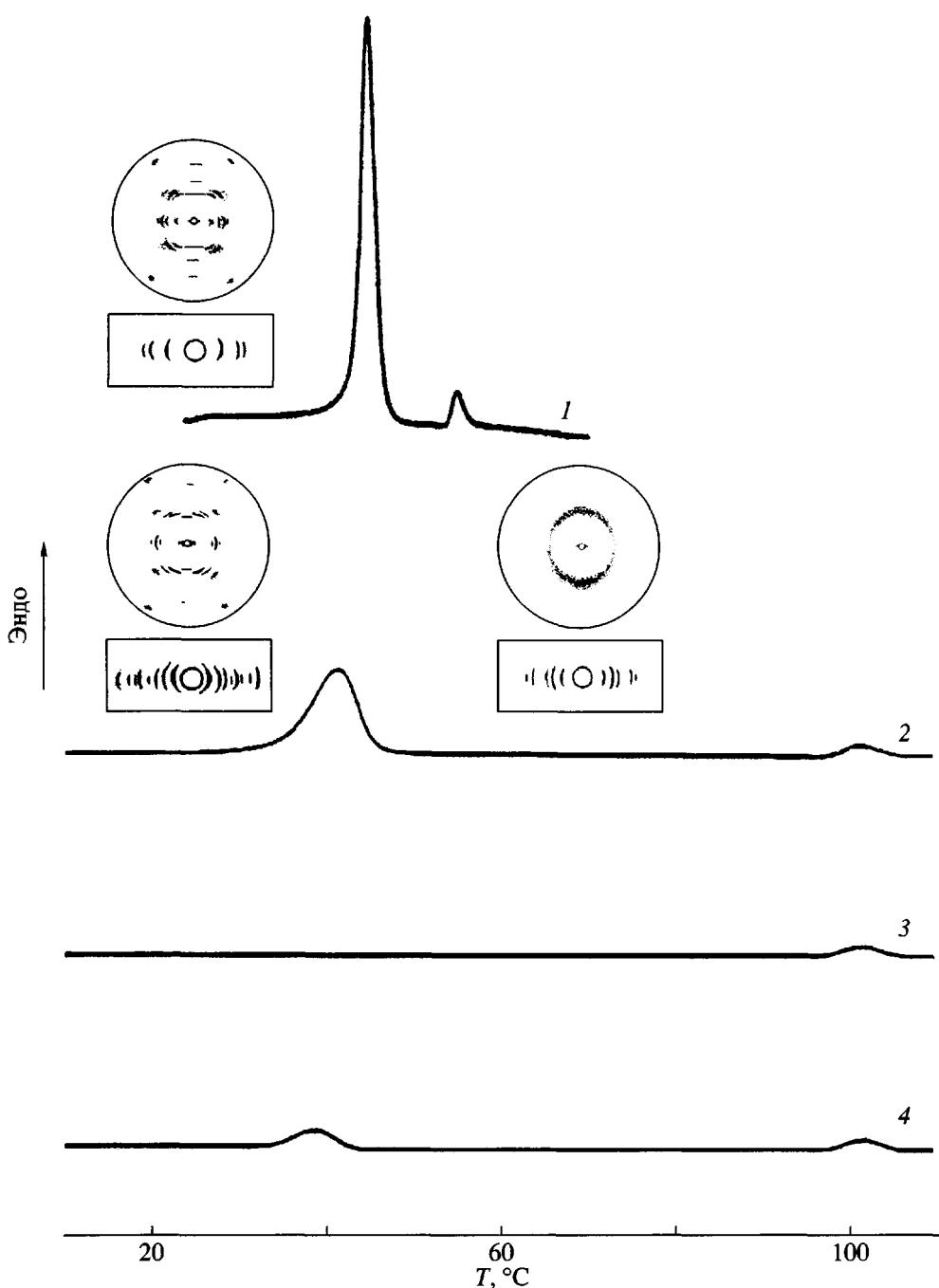
На рис. 1 представлены характерные термограммы нагревания образцов H12-ABG-PMA и H12-ABG-OH. На термограммах исходных волокон отчетливо видны два эндотермических пика. Первый пик, имеющий больший тепловой эффект, наблюдается при  $42^{\circ}\text{C}$  как для полимера, так и для его низкомолекулярного аналога. Температура второго, менее выраженного эндотермического пика, составляет  $95^{\circ}\text{C}$  для H12-ABG-PMA и  $54^{\circ}\text{C}$  для H12-ABG-OH. Основные теплофизические параметры "фазовых" переходов исследованных соединений представлены в табл. 1. Необходимо отметить, что и для пары веществ H10-ABG-PMA/H10-ABG-OH температуры первого перехода также равны.

На основании данных оптической поляризационной микроскопии был сделан вывод, что наблюдаемый первый эндотермический пик во всех исследованных образцах (за исключением F6H4-ABG-OH) соответствует переходу в колончатую ЖК-фазу  $\Phi_h$ , а второй – изотропизации образца [17–19]. О потере трехмерного порядка в материале, а также об изотропизации образцов при более высоких температурах свидетельствуют также рентгенографические данные, представленные ниже.

На кривой охлаждения расплава полимера наблюдается лишь один переход из изотропной в ЖК-фазу, частичное восстановление первоначального трехмерного порядка происходит лишь после отжига в течение нескольких суток при  $5^{\circ}\text{C}$ . Подобная необратимость наблюдается и при охлаждении образца H10-ABG-PMA. В то же время расплав низкомолекулярного аналога быстро восстанавливает упорядоченную структуру цилиндров, что, вероятно, определяется отсутствием полимерной цепи, резко ограничивающей релаксационные процессы в материале.

Отмеченные закономерности характерны и для других представителей изучаемого класса соединений. Данные ДСК, полученные для образцов полимеров с различной длиной алкильных окончаний, их макромолекулярных мономеров, а также для частично фторированных образцов, сопоставлены в табл. 1. Их анализ позволяет сделать следующие выводы.

Первый переход связан с нарушением трехмерного порядка в материале. Так как его температура одинакова во всех парах полимер–модель, можно заключить, что это упорядочение определяется взаимодействием между мезогенными группами боковых заместителей. Большой теп-

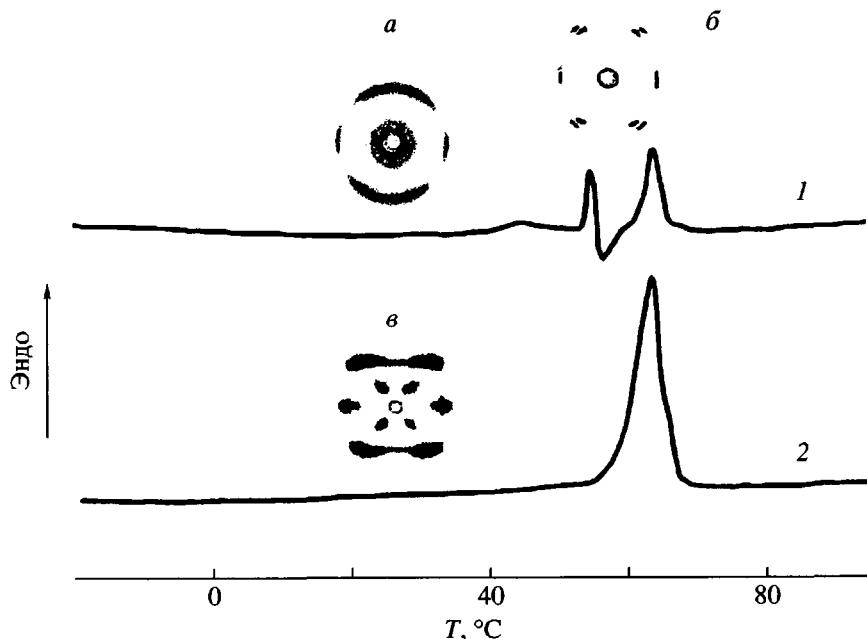


**Рис. 1.** Термограммы нагревания ориентированных образцов H12-ABG-OH (1) и H12-ABG-PMA (2). Криевые 3 и 4 – термограммы второго нагревания образца H12-ABG-PMA непосредственно после первого цикла и после длительного отжига ( $5^{\circ}\text{C}$  в течение 2 суток) соответственно. На вставках – схемы большеугловых (вверху) и малоугловых (внизу) рентгенограмм при соответствующих температурах.

ловой эффект первого фазового перехода в низкомолекулярных аналогах свидетельствует о лучшей упорядоченности внутри цилиндров по сравнению с соответствующим полимером и(или) о вовлечении в колончатую структуру большей

доли материала (аналог степени кристалличности в полимере).

Увеличение длины алкильных окончаний стабилизирует порядок внутри цилиндров; так, температура первого фазового перехода системати-



**Рис. 2.** ДСК – кривые свежеприготовленного (1) и отожженного при 55°C в течение 0.5 ч (2) ориентированных образцов H18-ABG-OH (развязка – три этиленоксидных звена). Вставки соответствуют большеугловым рентгенограммам исходного (а) нагретого до 55°C (б) и отожженного (в) образцов.

чески повышается с ростом  $n$  (например,  $T_1 = 20$ , 42 и 70°C для модельных соединений с  $n = 10, 12$  и 18 соответственно). Более того, удлинение алкильных окончаний до  $n = 18$  приводит к сложному характеру температурного поведения материала. На рис. 2 представлена ДСК-кривая образца H18-ABG-OH (с тремя этиленоксидными звеньями в спейсере). За плавлением (45°C) следует сложный пик при 55°C, свидетельствующий о рекристаллизации частично упорядоченного материала. Затем наблюдается интенсивный ( $\Delta H = 68$  Дж/г) пик плавления при 65–70°C, после чего образец переходит в ЖК-фазу, которая разрушается при 75°C. В образце, отожженном при 55°C в течение 0.5 ч, наблюдается один, гораздо более интенсивный по сравнению с исходным материалом эндотермический пик, соответствующий переходу в ЖК-фазу ( $\Delta H = 130$  Дж/г), что указывает на высокую степень порядка в материале. При охлаждении этот образец переходит из изотропного состояния в  $\Phi_h$ -фазу с небольшим экзоэффектом при 60°C, а при 48°C испытывает интенсивный переход в трехмерноупорядоченное состояние. Как будет показано ниже рентгенографически, отжиг материала действительно приводит к последовательному совершенствованию трехмерной структуры в образце.

Таким образом, равенство температуры первого перехода в изученных парах полимер–модель и ее монотонное повышение с ростом длины ал-

кильного окончания свидетельствует о том, что существование трехмерного порядка в материале определяется специфическим взаимодействием между мезогенными группами и алкильными окончаниями внутри цилиндров.

Рассмотрим более подробно второй фазовый переход. Как видно из табл. 1, наличие полимерной цепи оказывает стабилизирующее воздействие на температурную область существования  $\Phi_h$ -фазы. Так, если H12-ABG-OH изотропизуется при 55°C, то H12-ABG-PMA – лишь при 95°C. Аналогичный эффект наблюдается и для других пар полимер–низкомолекулярный аналог (20°C для H10-ABG-OH и 50°C – для H10-ABG-PMA). Темпера́тура изотропизации, как и следовало ожидать [20], сравнительно невелика и составляет  $\sim 3$  кДж/моль для всех образцов. Важно отметить, что удлинение алкильных окончаний на два атома углерода (от  $n = 10$  до  $n = 12$ ) приводит к повышению температуры изотропизации на 35–45°C. Более значительное повышение температуры изотропизации происходит при удлинении алкильных окончаний до  $n = 18$ . В то же время при более коротком алифатическом фрагменте ( $n = 8$ ) образования колончатой фазы вообще не наблюдалось.

Способность полиметакрилатов с массивными боковыми заместителями к самоорганизации в колончатую фазу сильно зависит от химической

структурь их боковых групп [16]. На область существования  $\Phi_h$ -фазы существенно влияет длина и химическое строение спейсера между головной частью и мезогенной группой. Замена этиленоксидных групп на октиловую цепь сопровождалась исчезновением колончатой фазы, что свидетельствует о существенной роли водородных связей в процессе самоорганизации исследуемых соединений. На это указывает и исчезновение колончатой фазы при замене в низкомолекулярной модели концевой гидроксильной группы на метиленовую.

Фторирование алкильных окончаний в секторообразном заместителе также приводит к стабилизации неупорядоченной ЖК-фазы как в полимере, так и в его модели и оказывает значительное влияние на строение материала в упорядоченной фазе. Резко изменяется внутреннее строение цилиндров и кристаллическая структура вещества. На термограмме нагревания образца F6H4-ABG-OH наблюдаются два фазовых перехода, первый из которых ( $20^\circ\text{C}$ ), как будет показано ниже, соответствует переходу кристаллической трехмерноупорядоченной фазы в неупорядоченную колончатую жидкокристаллическую. Температура второго перехода  $T_2 = 90^\circ\text{C}$ , что значительно выше температуры изотропизации соответствующего образца с алкильными окончаниями ( $T_2 = 20^\circ\text{C}$ ). Аналогичный эффект наблюдается и при фторировании алкильных окончаний в полиметакрилате F6H4-ABG-PMA. Температура изотропизации ориентированного F6H4-ABG-PMA достигает  $180^\circ\text{C}$ , тогда как для его аналога H10-ABG-PMA она составляла  $50^\circ\text{C}$ . Отметим также, что ДСК-кривая образца F6H4-ABG-PMA содержит лишь один высокотемпературный пик, что свидетельствует о наличии в веществе при комнатной температуре закаленной неупорядоченной колончатой фазы.

Детальное представление о структуре полиметакрилатов с развитыми боковыми заместителями и их различных фазовых состояниях было получено методами рентгеновской дифракции под большими и малыми углами.

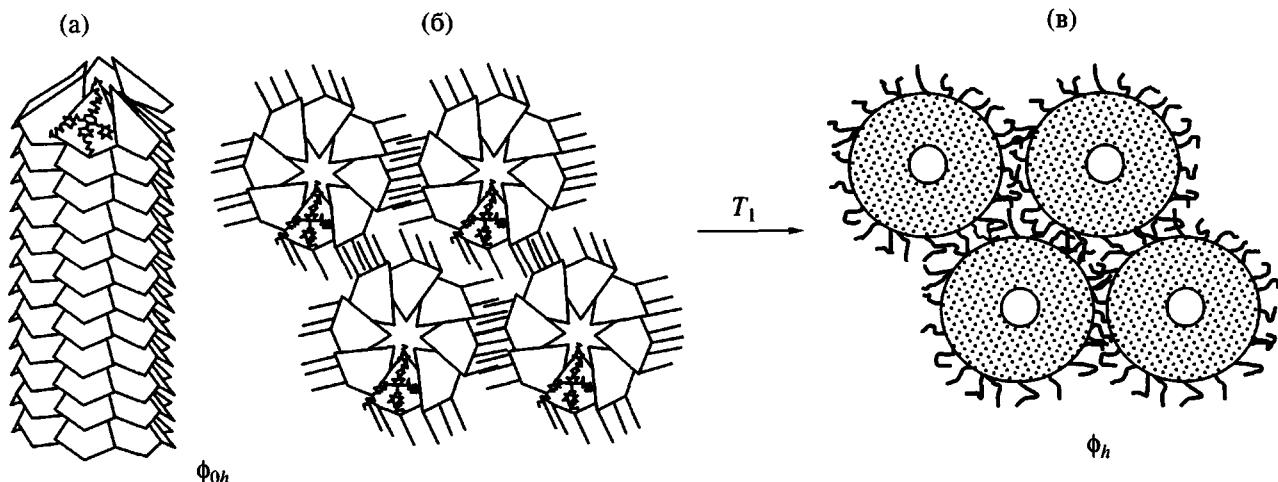
#### *Переход порядок–беспорядок в полиметакриатах с массивными боковыми секторообразными заместителями и их низкомолекулярных аналогов*

Исследование ориентированных образцов полиметакрилатов с объемными боковыми секторообразными заместителями и их макромономеров показало, что при температуре ниже первого фазового перехода материал характеризуется наличием трехмерного упорядочения, которое, од-

нако, не является классическим упорядочением дальнего порядка. Как видно из рис. 1, на большеугловых рентгенограммах как полимера, так и его модели в ориентированном состоянии присутствует ряд слоевых линий. Вычисленный период идентичности оказался равным  $\sim 5 \text{ \AA}$  для H12-ABG-PMA и H10-ABG-PMA,  $\sim 10 \text{ \AA}$  для H12-ABG-OH и H10-ABG-OH. Следует отметить качественное сходство большеугловых рентгенограмм полимера и его низкомолекулярного аналога. Наблюдаемые нечетные слоевые линии на рентгенограммах мономерных образцов значительно слабее четных, что делает указанное сходство еще более значительным. Наличие немериональных максимумов на слоевых линиях свидетельствует о существовании трехмерного порядка в материале. Однако размер “кристаллита”, или области когерентного рассеяния, вычисленный из интегральной полуширины большеугловых экваториальных рефлексов, не превосходит  $50 \text{ \AA}$ .

В малоугловой области рассеяния изученных образцов с обычными алкильными окончаниями наблюдали несколько (вплоть до восьми) интенсивных экваториальных рефлексов, соответствующих гексагональной решетке с параметрами, превышающими  $50 \text{ \AA}$ . Структурные характеристики исследованных соединений, определенные методом рентгеновского рассеяния под большими и малыми углами, приведены в табл. 1. Дифракционные измерения интегральной полуширины рефлексов 100, 200 и т.д. гексагональной решетки показали наличие очень больших областей когерентного рассеяния протяженностью до  $800 \text{ \AA}$ .

На основании полученных данных была предложена модель внутреннего строения отдельной колонны, организованной из полиметакрилата с объемными боковыми секторообразными заместителями или из его низкомолекулярного аналога (pine-tree model – рис. 3). Характерной чертой этой модели являются взаимодействующие жесткие мезогенные группы, наклоненные под углом  $40\text{--}50^\circ$  к оси цилиндра. Рассчитанное из макроскопической плотности образцов и периода идентичности вдоль оси колонны число звеньев составило 8 и 13 на период 5 и  $10 \text{ \AA}$  для полимера и модели (с обычными алкильными окончаниями) соответственно. Методом молекулярного моделирования были исследованы возможные способы взаимного расположения мезогенных групп в цилиндре. Расчет картин большеуглового рентгеновского рассеяния на спиральных структурах  $8_1$  (для полимера) и  $13_2$  (для моделей), соответствующих минимуму энергии, обнаружил отличное соответствие с экспериментально наблюдаемы-



**Рис. 3.** Модель упорядоченной надмолекулярной структуры полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями и их макромономеров (а – вид сбоку, б – вид сверху, в – схема перехода из упорядоченной в неупорядоченную колончатую ЖК-фазу). Жесткие колонны, построенные из мезогенных групп (заштрихованные кольца), находятся в непрерывной матрице алифатических фрагментов.

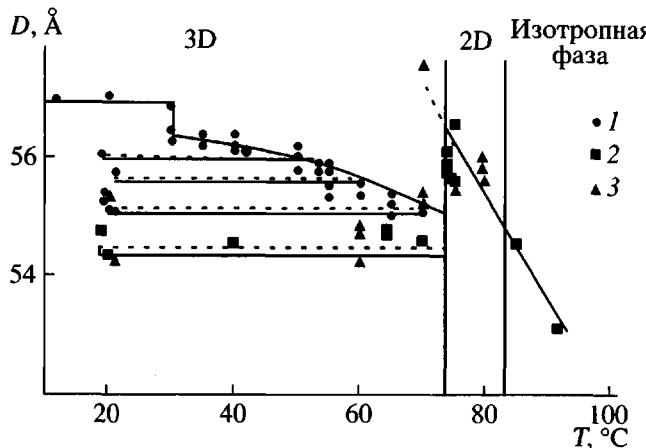
ми картинами. Проведенный анализ показал, что рефлексы на большеугловых рентгенограммах материала не являются брэгговскими, а соответствуют порядку внутри цилиндров и возникают как фурье-трансформанты распределения электронной плотности в отдельных колоннах, которые в свою очередь упакованы в двумерную гексагональную решетку (рис. 3). Таким образом, изолированная колонна характеризуется наличием внутреннего порядка, определяемого взаимодействием жестких мезогенных групп. Корреляция вдоль оси колонны с, вычисленная из интегральной полуширины меридионального рефлекса, простирается на 200 Å. В то же время корреляция порядка между соседними цилиндрами отсутствует. Вопрос об упорядочении в полимерной цепи и в алкильных окончаниях в настоящее время остается открытым.

Фторирование алкильных окончаний боковых групп приводит к резкому изменению структуры материала. На большеугловой рентгенограмме ориентированного образца F6H4-ABG-OH наблюдается ряд слоевых линий, соответствующих периоду идентичности 7.3 Å и содержащих большое количество узких интенсивных рефлексов, что свидетельствует об истинном трехмерном кристаллическом порядке в материале. Учитывая, что толщина бензольного кольца, а следовательно, и мезогенной группы составляет 3.5–3.6 Å, можно предположить, что период идентичности вдоль оси колонны соответствует удвоенному расстоянию между молекулами. Число структурных единиц, приходящихся на период идентично-

сти, рассчитанное из макроскопической плотности образца и величины периода, равно 12. Таким образом, мезогенные группировки F6H4-ABG-OH организуют колонны с поворотной симметрией 12<sub>2</sub> и расположены практически перпендикулярно оси колонны. Качественно об этом свидетельствует и существенно больший диаметр колонны (61 Å) в образце F6H4-ABG-OH по сравнению с его не содержащим F аналогом (50 Å для H10-ABG-OH), в котором мезогенные группы расположены под углом 40°–50° к оси цилиндра.

Как уже было отмечено выше, полимер с фторированными алкильными окончаниями (F6H4-ABG-PMA) организует закаленную неупорядоченную колончатую фазу при комнатной температуре. Даже его длительный отжиг с последующим медленным охлаждением не приводит к появлению порядка внутри колонн из-за сочетания ограниченных релаксационных возможностей полимерной цепи и фторофобного эффекта [21].

Наличие закаленной гексагональной колончатой фазы характерно не только для частично фторированного полимерного образца. При исследовании ориентированного образца H18-ABG-OH (спейсер из трех этиленоксидных звеньев) с длинными алкильными окончаниями было обнаружено существование частично упорядоченной колончатой фазы. В малоугловой области рассеяния наблюдали картину, характерную для двумерной гексагональной упаковки с параметрами решетки 57 Å. В то же время большеугловая рентгенограмма этого же свежеприготовленного образца представляет собой шеститочечную картину, со-



**Рис. 4.** Зависимость диаметра колонны  $D$  от температуры для образцов H18-ABG-OH. 1 – первые три цикла нагревания–охлаждения, 2 – четвертый, 3 – пятый цикл. Штриховые линии соответствуют циклам охлаждения. В области упорядоченной колончатой фазы  $\Phi_{0h}$  видно монотонное уменьшение диаметра колонны в последовательных циклах отжига. Переход порядок–беспорядок внутри колонны ( $\Phi_{0h}$ – $\Phi_h$ ) сопровождается резким увеличением  $D$ .

стоящую из экваториального рефлекса с  $d = 4.19 \text{ \AA}$  и радиальных (в каждом квадранте) с  $d = 4.2\text{--}3.8 \text{ \AA}$ , находящихся под углом  $20^\circ\text{--}25^\circ$  к меридиану. По мере повышения температуры до  $55^\circ\text{C}$  картина рентгеновского рассеяния существенно изменяется: происходит выделение трех интенсивных экваториальных рефлексов и появление слоевых линий (рис. 2). В целом рентгенограмма становится очень похожей на рентгенограмму образца H12-ABG-PMA при комнатной температуре, показывая наличие трехмерно упорядоченной структуры в материале. При охлаждении до комнатной температуры эта структура сохраняется, происходит лишь перераспределение интенсивности рефлексов как на нулевой, так и на первой слоевой линиях. Последовательные циклы отжига материала приводят к монотонному уменьшению диаметра колонны (рис. 4).

Представленные рентгенографические и теплофизические данные позволяют предложить следующую структурную модель процессов, происходящих при отжиге. В свежеприготовленном ориентированном образце H18-ABG-OH длинные концевые алифатические группы частично упорядочены – наблюдаемое межплоскостное расстояние соответствует межцепному расстоянию в гексагональной фазе ПЭ [22, 23], мезогенные фрагменты при этом распределены в колоннах случай-

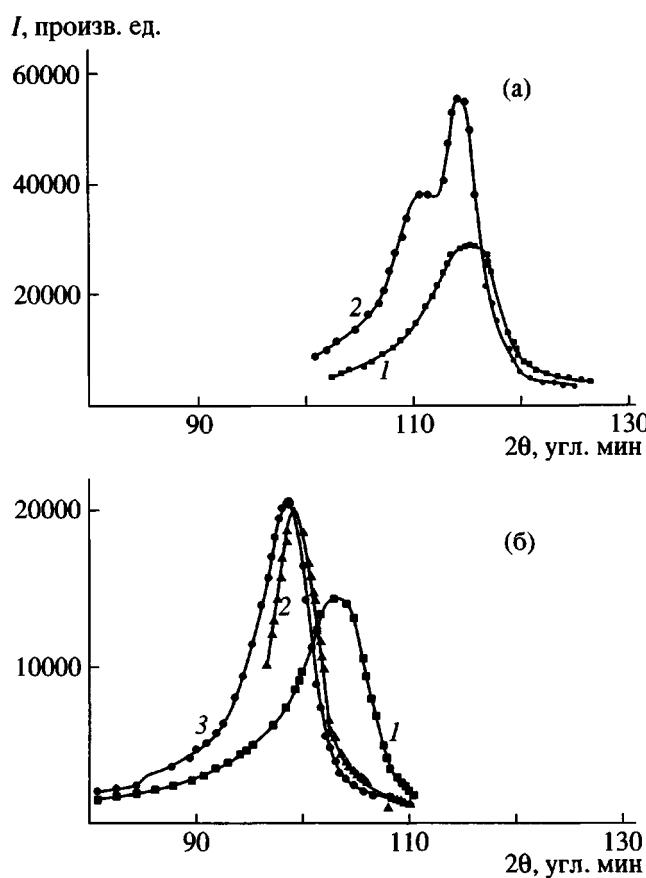
ным образом. При увеличении температуры до  $50^\circ\text{C}$ , сравнимой с температурой плавления парафина  $C_{18}H_{38}$  ( $28.2^\circ\text{C}$ ), алкильные окончания становятся подвижными, обеспечивая подвижность и мезогенных групп, что приводит к их взаимному упорядочению, появлению периодичности вдоль оси колонны и к уменьшению ее диаметра на  $\sim 2.5 \text{ \AA}$ .

Развитие трехмерного порядка внутри колонн в образце H18-ABG-OH позволяет определить структурный механизм перехода порядок–беспорядок во всех исследованных соединениях. В области первого перехода на большеугловых рентгенограммах исследованных образцов наблюдается исчезновение слоевых линий и формирование аморфного гало со сгущением в области меридиана. При этом двумерная гексагональная упаковка колонн сохраняется, причем диаметр колонны изменяется скачкообразно для низкомолекулярных моделей и монотонно для полимеров (табл. 1) за счет изменения наклона мезогенных групп относительно оси колонны. Как видно из рис. 5, в низкомолекулярном образце при температуре первого фазового перехода упорядоченная и неупорядоченная колончатые фазы сосуществуют, в полимерных же материалах разупорядочение происходит в течение нескольких часов, очевидно, из-за влияния полимерной цепи. Диаметр колонны в образце F6H4-ABG-OH остается практически неизменным (рис. 6), вероятно, из-за перпендикулярного расположения молекул к оси колонны, как и в низкомолекулярных дискотиках [17].

Таким образом, переход порядок–беспорядок является кооперативным процессом, включающим последовательное “плавление” алифатических окончаний и мезогенных групп.

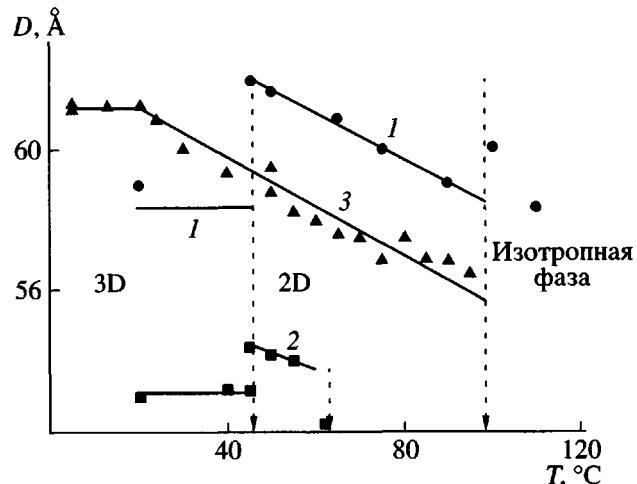
#### Температурное поведение неупорядоченной колончатой фазы

Прежде всего необходимо отметить, что переход в неупорядоченную колончатую фазу сопровождается резким сужением малоугловых рефлексов во всех изученных образцах. Если при температуре ниже первого фазового перехода размер области когерентного рассеяния в ориентированном образце H12-ABG-PMA составлял  $\sim 800 \text{ \AA}$ , включая в себя 13–14 цилиндров, то при переходе в  $\Phi_h$ -фазу размер ЖК-доменов резко возрастает и выходит за пределы разрешения метода (ширина рефлекса становится сравнимой с шириной первичного пучка). О субмикронном размере доменов в  $\Phi_h$ -фазе свидетельствуют и данные электронной микроскопии образца H12-ABG-PMA [24].



**Рис. 5.** Профили рефлекса 100 гексагональной решетки соединения H12-ABG-OH (а) и полимера H12-ABG-PMA (б) в упорядоченной  $\Phi_{0h}$ -фазе при комнатной температуре (1) и в области перехода порядок–беспорядок ( $\Phi_{0h} - \Phi_h$ ) при  $\sim 40^\circ\text{C}$  через 1 (2) и 24 ч (3) после достижения температуры. Наличие двойного пика рефлекса 100 в образце H12-ABG-OH свидетельствует о существовании двух фаз. В полимерном образце наблюдается медленный постепенный переход к  $\Phi_h$ -фазе.

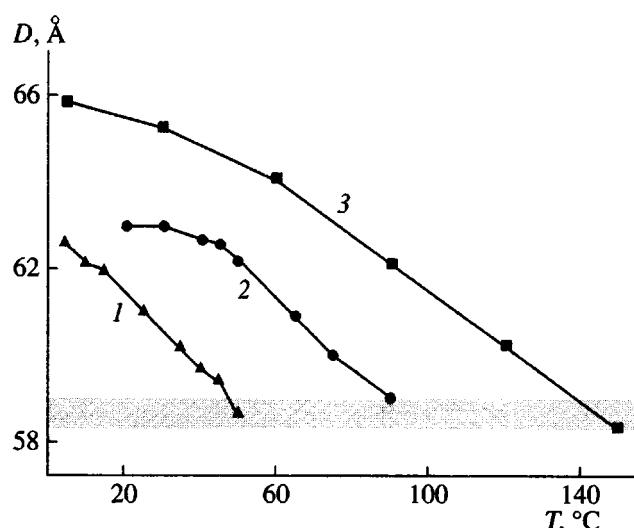
Дальнейшее повышение температуры приводит к понижению интенсивности малоугловых рефлексов и к их смещению в область больших углов, что соответствует уменьшению диаметра колонны. В области второго перехода (изотропизации) наблюдается лишь широкий диффузный максимум типа аморфного гало. Подобное поведение характерно для всех изученных материалов с алкильными окончаниями. Нагревание образца с частично фторированными окончаниями F6H4-ABG-PMA сопровождалось уменьшением интенсивности малоугловых рефлексов, однако появления аморфного гало не наблюдалось. Еще более интересное поведение было обнаружено у модельного соединения F6H4-ABG-OH – при тем-



**Рис. 6.** Температурная зависимость параметра гексагональной решетки для образцов H12-ABG-PMA (1), H12-ABG-OH (2) и F6H4-ABG-OH (3). Штриховыми стрелками указаны фазовые переходы в образцах с алкильными окончаниями. Переход от трехмерного к двумерному порядку в соединении F6H4-ABG-OH при  $T \sim 20^\circ\text{C}$  сопровождается изменением наклона кривой 3.

пературе, соответствующей области второго эндоцермического пика, в нем возникает трехмерная кубическая ЖК-фаза типа пластического кристалла. Ее детальный анализ проводится в настоящее время.

Из смещения малоугловых рефлексов при нагревании образцов были определены зависимости параметра гексагональной ячейки от температуры для изученных полиметакрилатов и их модельных соединений (рис. 6 и 7, табл. 1). Как видно из рис. 7, первое нагревание исследованных ориентированных образцов сопровождалось значительным уменьшением параметра гексагональной ячейки  $D$  в неупорядоченной колончатой  $\Phi_h$ -фазе. Важно отметить, что наклон температурных зависимостей  $D(T)$  на рис. 6 и 7 примерно одинаков, поэтому уменьшение  $D$  зависит лишь от температурного интервала существования  $\Phi_h$ -фазы. Рассчитанный коэффициент термического “расширения” изученных образцов равен  $\sim -(1-2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , что является типичным для мезофаз [17, 23, 25], и одинаков в парах полимер–модель. Столь значительный отрицательный коэффициент теплового “расширения” является необычным фактом и может быть объяснен раскручиванием полимерной цепи в колонне при нагревании и потерей ею спиральной конформации, что приводит к удлинению цилиндров в направлении оси цепи. Это находит свое отражение и в значительном макроскопическом удли-



**Рис. 7.** Температурная зависимость параметра двумерной гексагональной решетки  $D$  во втором цикле нагревания образцов H10-ABG-PMA (1), H12-ABG-PMA (2) и F6H4-ABG-PMA (3). Заштрихованная область соответствует критическому значению  $D$  в неупорядоченной колончатой ЖК-фазе.

нении образца H12-ABG-PMA (вплоть до 30%) при его нагревании до  $T_2 = 90^\circ\text{C}$  [13]. Оценка продольного коэффициента термического расширения из условия примерного постоянства объема колонны дает очень большую положительную величину

**Таблица 2.** Структурные и теплофизические характеристики процесса изотропизации в полиметакрилатах с объемными боковыми секторообразными заместителями и их модельных соединениях

Соединение	$T_2$ , K	$D_\phi$ , Å	$\Delta p$ , МПа	$\delta p \times T_1$
H10-ABG-PMA	323	58.6	2.63	106.0
H12-ABG-PMA	372	59	2.27	105.6
F6H4-ABG-PMA	473	58.3	1.75	103.4
H10-ABG-OH	293	49.9	3.33	121.8
H12-ABG-OH	328	54	2.85	116.9
H18-ABG-OH*	356	55	2.58	114.7
F6H4-ABG-OH	363	58.3	2.37	107.4

Примечание.  $T_2$  – температура изотропизации,  $D_\phi$  – значение параметра двумерной гексагональной решетки при температуре изотропизации,  $\Delta p = 2\sigma/D$  – дополнительное давление на поверхности колонны, создаваемое силами поверхностного натяжения,  $\delta p$  – дополнительное давление, отнесенное к количеству мезогенных групп в цилиндре.

\* Спейсер из трех этиленоксидных звеньев.

$\sim(2-4) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , сравнимую с коэффициентом термического расширения идеального газа. Так как разупорядочение касается не только жестких мезогенных групп, но и алкильных окончаний, можно предположить, что в жидкокристаллической  $\Phi_h$ -фазе колонны, образованные ароматическими группами, находятся в непрерывной парафиновой матрице из алкильных окончаний боковых заместителей. В связи с этим взаимодействие мезогенных групп между собой и с алкильными окончаниями определяет теплофизическое поведение материала в неупорядоченной колончатой фазе.

На рис. 7 видно, что изотропизация, или разрушение неупорядоченной колончатой фазы всех ориентированных полимерных образцов происходит при одном и том же диаметре цилиндра. Устойчивость цилиндра определяется, с одной стороны, жесткостью ковалентной связи в полимерной цепи, а с другой – силами поверхностного натяжения на его границе, т.е., как было предположено выше, взаимодействием между ароматическими мезогенными группами и парафиновой матрицей алкильных окончаний (рис. 3). Даже в соединениях с частично фторированными окончаниями мезогенные группировки непосредственно взаимодействуют с присоединенными к ним водородсодержащими атомами углерода. По теореме Рэлея [26], при переходе жидкости от цилиндрической струи к круглой капле величина поверхностной энергии уменьшается, если высота цилиндра больше длины окружности, лежащей в его основании. Поэтому устойчивость однородного цилиндра падает с уменьшением его радиуса – периодические возмущения поверхности колонны с длиной волны больше периметра сечения будут расти вплоть до полного разрушения цилиндра. Как было показано в работе [27], существенное влияние на поведение полимерных цилиндрических гелей и развитие в них поверхностных модификаций оказывают также упругие деформации растяжения и сдвига. Ужестчение поверхности цилиндров приводит к формированию трехмерно упорядоченных “bubble”-структур, что и было обнаружено нами при нагревании образца мономера с частично фторированными алкильными окончаниями F6H4-ABG-OH.

Однако важно отметить, что избыточное давление  $\Delta p$  на поверхность цилиндра, определяющее его стабильность, падает при нагревании, так как величина  $\Delta p$  пропорциональна удельной поверхностной энергии, которая уменьшается с ростом температуры.  $\Delta p = \frac{\sigma}{R} = \frac{E_{\text{surf}}}{SR} = \frac{2E_{\text{surf}}}{V} = \frac{2}{V}n\varepsilon$ , где  $\varepsilon$  – поверхностная энергия одной мезогенной группы, оцененная из коэффициента поверхности

ного натяжения в паре стирол–ПЭ [28],  $V$  – объем колонны, который можно считать постоянным,  $n$  – количество боковых заместителей в цилиндре. Таким образом, устойчивость колончатой фазы с ростом температуры определяется двумя противоположными факторами: падением избыточного давления, стабилизирующим колонны, и увеличением амплитуды длинноволновых колебаний. Как видно из табл. 2, произведение удельного избыточного давления и абсолютной температуры является константой для изученного класса полимерных соединений. Более сложная ситуация наблюдается для модельных образцов. “Жесткость” колонны в данном случае определяется взаимным расположением и взаимодействием между мезогенными группами, преимущественно за счет водородных связей между ними, которые сложным образом зависят от температуры. Однако и в случае низкомолекулярных соединений произведение  $\delta p \times T$  с хорошей точностью остается постоянным.

Таким образом, исследование температурного поведения самоорганизующихся систем на основе полиметакрилатов с объемными боковыми сектообразными заместителями и их низкомолекулярных аналогов позволило выделить основные этапы в организации надмолекулярных ансамблей. Прежде всего это образование индивидуальных колонн за счет слабого нековалентного взаимодействия мезогенных групп и последующее упорядочение внутри них, понижающее внутреннюю энергию системы. Колонны в свою очередь организуются в двумерные или трехмерные надмолекулярные решетки в зависимости от жесткости их периферийных областей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lehn J.M. // Science. 1985. V. 227. № 4689. P. 849.
2. Lehn J.M. // Angew. Chem. Engl. 1988. V. 27. № 1. P. 89.
3. Ringsdorf H., Schlarb B., Venzmer J. // Angew. Chem. Engl. 1988. V. 27. № 1. P. 113.
4. Schneider H.J., Durr H. Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry. New York: VCH, 1993.
5. Lehn J.M. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 169. P. 1.
6. Klug A. // Angew. Chem. 1983. B. 22. № 8. S. 565.
7. Klug A. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1994. V. 348. № 1686. P. 167.
8. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. New York: Acad. Press, 1992.
9. Percec V., Heck J., Tomazos D., Falkenberg F., Blackwell H., Ungar G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1993. № 22. P. 2799.
10. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D. // Makromol. Symp. 1994. V. 77. P. 237.
11. Percec V., Johansson G., Heck J., Ungar G., Batty S.V. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1993. № 13. P. 1411.
12. Kwon Y.K., Danko C., Chvalun S., Blackwell J., Heck J.A., Percec V. // Macromol. Symp. 1994. V. 87. P. 103.
13. Kwon Y.K., Chvalun S., Schneider A.-I., Blackwell J., Percec V., Heck J.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6129.
14. Chvalun S.N., Blackwell J., Kwon Y.K., Percec V. // Macromol. Symp. 1997. V. 118. P. 663.
15. Chvalun S.N., Blackwell J., Cho J.D., Kwon Y.K., Percec V., Heck J.A. // Polymer. 1998. V. 39. № 19. P. 4515.
16. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Ungar G. // J. Macromol. Sci. A. 1994. V. 31. № 8. P. 1031.
17. Fontes E., Heiney P., Jeu W.H. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 10. P. 1202.
18. Fontes E., Heiney P., Ohba M., Haseltine J.N., Smith A.B. // Phys. Rev. A. 1988. V. 37. № 4. P. 1329.
19. Adam D., Schuhmacher P., Simmerer J., Haussling L., Siemensmeyer K., Etzbach K.H., Ringsdorf H., Haarer D. // Nature. 1994. V. 371. № 6493. P. 141.
20. Wunderlich B. // Macromol. Symp. 1997. V. 113. P. 51.
21. Percec V., Johansson G., Ungar G., Zhou J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 41. P. 5855.
22. Bassett D.C., Block S., Piermarini C.J. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. № 10. P. 4146.
23. Чвалун С.Н., Бессонова Н.П., Константинопольская М.Б., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 6. С. 1418.
24. Kwon Y.K. // PhD. Diss. 1996. Department of Macromolecular Science. Case Western Reserve University. Cleveland, Ohio, USA.
25. Sauer T. // Macromolecules. 1993. V. 26. № .8. P. 2057.
26. Lord Rayleigh // Philos. Mag. 1892. V. 34. P. 177.
27. Barriere B., Sekimoto K., Leibler L. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 4. P. 1735.
28. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.

# The Temperature Behavior of Self-Assembling Systems Based on Poly(methylacrylates) with Bulky Side Substituents and Their Macromonomers

**S. N. Chvalun\*, M. A. Shcherbina\*, I. V. Bykova\*, J. Blackwell\*\*, V. Percec\*\*,  
Y. K. Kwon\*\*, and J. D. Cho\*\***

*\*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

*\*\*Case Western Reserve University, Cleveland, OH 44106-7202, USA*

**Abstract**—The temperature behavior of self-assembling supramolecular structures based on poly(methacrylates) with highly tapered side chains and their molecular precursors with different chemical structures was studied by the methods of differential scanning calorimetry, optical polarization microscopy, and wide-angle and small-angle X-ray diffraction. As was found, the above compounds exist at room temperature in the ordered columnar phase  $\phi_{0h}$  in which, due to the van der Waals interaction, mesogenic groups are organized into cylindrical pine-tree structures with a helical inner order. There is no correlation between the neighboring cylinders packed into a two-dimensional hexagonal lattice. As temperature is increased, the above materials usually experience two phase transitions. The first phase transition corresponds to structural disordering in a column and a transition to a disordered columnar phase  $\phi_h$ , whereas the second transition is associated with the isotropization of the material. As was shown by the temperature X-ray studies of the oriented samples, an order-disorder transition within the column constitutes the cooperative process which involves a successive melting of aliphatic ends and mesogenic groups and is accompanied by an abrupt change in the parameter of the two-dimensional hexagonal lattice. In the region of the existence of the disordered columnar phase, as material is heated, the diameter of the column decreases with a given coefficient of  $\sim -(1-2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . This behavior may be explained by the untwisting of a polymer chain in the column upon heating and loss of helical conformation. In poly(methacrylates) with bulky side chains and their macromonomers, the stability of the columnar phase is controlled by the energy of interaction between rigid aromatic groups and an aliphatic matrix in which mesogenic cylinders are located.