

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОМЕРОВ

© 2001 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 20.03.2000 г.

Принята в печать 24.05.2000 г.

Реакцией обмена между нематическими функционализованными ЖК-сополимерами, содержащими оксицианобифенильные (или фенилбензоатные) мезогенные группы и карбоксильные группы (акриловой кислоты, 3-акрилоилоксипропионовой кислоты или 1,4-(4-карбокси-4-фенилокси)пропилюксикарбонилэтилена), с ацетатом натрия синтезированы ЖК-иономеры, содержащие 2–15 мол. % ионов металла. Для ЖК-иономеров, полученных на основе сополимеров с акриловой кислотой, при малых концентрациях ионов металла (~2 мол. %) наблюдается образование S_A -фазы; увеличение концентрации ионов металла сопровождается ростом температур просветления и стеклования. Удаление заряженных ионогенных групп от основной полимерной цепи существенно ограничивает их влияние на фазовое поведение ЖК-иономеров, что проявляется в неспособности макромолекул образовывать смектическую фазу. Предложена структурная модель гребнеобразных ЖК-иономеров, основанная на представлении о формировании ионных мультиплетов между заряженными группами и учитывающая концентрацию, природу, заряд ионов металла, а также расстояние между заряженными группами и основными цепями макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в области физикохимии ЖК-полимеров активно развивается научное направление, связанное с изучением влияния нековалентных взаимодействий на фазовое поведение и структуру макромолекул [1–4]. Высоко результативным и универсальным оказался подход построения гребнеобразных ЖК-полимеров, заключающийся в использовании кулоновских взаимодействий.

Первые работы, посвященные синтезу и исследованию структуры нового класса ЖК-соединений ионной природы – гребнеобразных ион-содержащих ЖК-полимеров [5–10], появились лишь в начале 90-х годов. Как правило, ион-содержащие ЖК-системы получали путем переноса протонов функциональных групп полимерной матрицы (поликислоты) на низкомолекулярные органические соединения (производные аминов). В то же время лишь малая доля от общего числа публикаций по мезоморфным ион-содержащим системам посвящена изучению ЖК-иономеров [12–21], уникаль-

ное поведение которых часто не находит четкого объяснения.

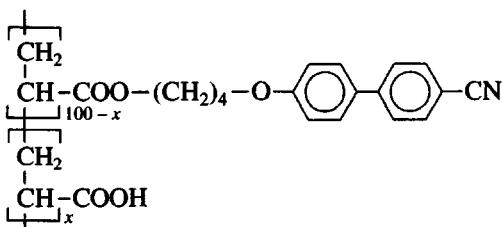
Отметим, что само понятие “иономер” до сих пор не получило в литературе однозначного определения. Первоначально этот термин относили к термопластичным материалам, содержащим относительно небольшое количество ионных групп [22]. Несмотря на то, что это определение правильно отражает химическую природу иономеров, в ряде случаев оно не позволяет провести четкую границу между данным классом полимеров и полиэлектролитами. Предложено иное определение иономеров [23], учитывающее специфику их свойств. Под иономерами понимаются полимеры, свойства которых (в массе или неполярных растворителях) определяются кулоновскими взаимодействиями в ионных агрегатах (мультиплетах, кластерах). В то же время под полиэлектролитами называются полимеры, поведение которых в растворах с высокой диэлектрической проницаемостью регулируется электроста-

тическими взаимодействиями на расстояниях, превышающих типичные межмолекулярные.

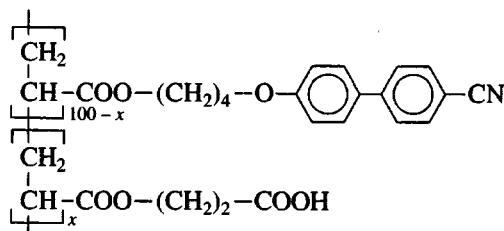
Для описания морфологии классических немезоморфных статистических иономеров ранее были развиты разнообразные модельные представления [24–27]. Несмотря на их существенные различия, основным фактором, определяющим особенности строения и свойств иономеров, принято считать формирование устойчивых агрегатов ионных пар [24, 25]. Как правило, взаимодействие ионных пар приводит к образованию квадруплетов, секстиплетов или более сложных структур, которые в литературе называют мультиплетами [24]. В случае высокой концентрации заряженных групп в полимерной матрице (>5–7%) также возможно образование протяженных, обогащенных ионами областей, называемых кластерами, часто проявляющими свойства индивидуальной фазы [24].

В наших предыдущих работах предложен новый способ синтеза ЖК-иономеров, заключающийся в проведении обменной реакции между карбоксильными группами функционализованных ЖК-сополимеров с солями металлов [19–21]. Изучение фазового поведения ЖК-иономеров обнаружило ряд необычных закономерностей, среди которых наиболее интересным представляется изменение типа мезофазы, а также рост температур переходов с увеличением концентрации ионов металла. Для объяснения природы отмеченных выше особенностей фазового поведения была предложена модель структуры гребнеобразных ЖК-иономеров, основанная на рассмотрении явления формирования мультиплетов, оказывающих структурирующее воздействие на макромолекулярную систему.

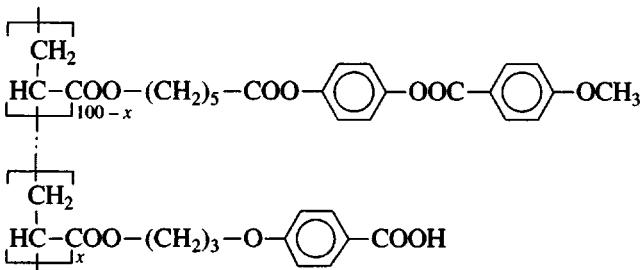
Настоящая работа является продолжением исследований в этой области и посвящена изучению влияния заряженных групп на природу мезофаз и структуру ЖК-иономеров. В качестве матриц для синтеза ЖК-иономеров использовали функционализованные ЖК-сополимеры, содержащие мезогенные (цианобифенильные или фенилбензотные) фрагменты и кислотные карбоксильные группы различного строения.



П-1



П-2



Широкий выбор исходных функционализованных ЖК-сополимеров П-1–П-3 позволил получить ЖК-иономеры, в которых ионы металла удалены от полимерной цепи посредством развязки разной длины. Такое строение ЖК-иономеров должно способствовать изменению геометрии мультиплетов и включению в них большего числа ионных пар, поскольку с увеличением длины развязки следует ожидать уменьшения роли стерических ограничений в контакте ионогенных групп. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные позволяют лучше понять природу и механизм влияния ионов металла и их ассоциатов на фазовое поведение гребнеобразных ЖК-иономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Функционализованные ЖК-сополимеры (П-1–П-3), используемые для получения ЖК-иономеров, синтезировали радикальной сополимеризацией 1,4-(4-циан-4'-бифенилокси)бутилоксикарбонилэтилена (**М-1**) или *n*-(ϵ -акрилоилоксикапроилоксифенил)-*n*'-метоксибензоата (**М-2**) с акриловой кислотой (**А-1**), 3-акрилоилоксипропионовой кислотой (**А-2**) или 1,4-(4-карбокси-4-фенилокси)пропилоксикарбонилэтilenом (**А-3**) в абсолютном ТГФ; инициатор ДАК (2%). Концентрация функционального мономера А-1–А-3 в мономерной смеси составляла 20–30 мол. %. Синтезированные сополимеры длительно кипятили в метаноле до полного удаления остатков мономеров и низкомолекулярных продуктов и далее высаживали из раствора в хлороформе метиловым спиртом. Состав сополимеров (таблица) определяли методом элементного анализа и ЯМР-спектроскопии.

M-1 (K 93 I). ПМР (CDCl_3): δ 7.97 (д, 2H, Ph, $J = 8.85 \text{ Гц}$); 7.67 (д, 2H, Ph, $J = 8.55 \text{ Гц}$); 7.62 (д, 2H, Ph, $J = 8.51 \text{ Гц}$); 7.51 (д, 2H, Ph, $J = 8.81 \text{ Гц}$); 6.35 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65; 17.65 \text{ Гц}$); 6.12 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 10.3; 17.31 \text{ Гц}$); 5.81 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65; 10.3 \text{ Гц}$); 4.21 (т, 2H, O— CH_2); 4.02 (т, 2H, — CH_2O); 1.89 (4H, — $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ —).

M-2 (K 83 I/N 49 I). ПМР (CDCl_3): δ 8.12 (д, 2H, Ph); 7.20 (д, 2H, Ph); 7.11 (д, 2H, Ph); 6.95 (д, 2H, Ph); 6.35 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65; 17.65 \text{ Гц}$); 6.12 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 10.3; 17.31 \text{ Гц}$); 5.81 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65; 10.3 \text{ Гц}$); 4.15 (т, 2H, COO— CH_2 —); 3.98 (с, 3H, — CH_3); 2.55 (т, 2H, — CH_2COO); 1.4—1.9 (6H, — CH_2 —).

A-3 (K 109 I/N 103 I). ПМР (CDCl_3): δ 7.95 (д, 2H, Ph, $J = 8.82 \text{ Гц}$); 6.93 (д, 2H, Ph, $J = 8.82 \text{ Гц}$); 6.35 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65; 17.65 \text{ Гц}$); 6.12 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 10.3; 17.31 \text{ Гц}$); 5.81 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65; 10.3 \text{ Гц}$); 4.3 (т, 2H, O— CH_2 —); 4.12 (т, 2H, — CH_2O); 2.13 (2H, — CH_2 —).

A-2 (аморфный). ПМР (CDCl_3): δ 6.35 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65; 17.65 \text{ Гц}$); 6.12 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 10.3; 17.31 \text{ Гц}$); 5.81 (дд, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $J = 1.65; 10.3 \text{ Гц}$); 4.45 (т, 2H, O— CH_2 —); 2.75 (т, 2H, $\text{CH}_2\text{—COOH}$).

Иономеры получали по следующей методике. К 0.1%-ному раствору функционализированного 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. Замещение протонов карбоксильных групп на атомы металла подтверждало методом ИК-фурье спектроскопии.

Молекулярные массы ЖК-сополимеров П-1–П-3 определяли методом ГПХ, используя прибор ГПХ-2 “Knauer”, оборудованный колонкой

Молекулярно-массовые характеристики (ГПХ, ПС-стандарт) и фазовые переходы функционализированных ЖК-сополимеров

| Образец | Содержание карбоксильных групп в сополимере, мол. % | $M_w \times 10^3$ | M_w/M_n | Фазовые переходы, °C |
|---------|---|-------------------|-----------|----------------------|
| П-1 | 28 | 7.32 | 1.3 | G 39 N 101 I |
| П-2 | 21 | 6.25 | 1.8 | G 36 N 79 I |
| П-3 | 28 | 5.20 | 1.9 | G 18 N 95 I |

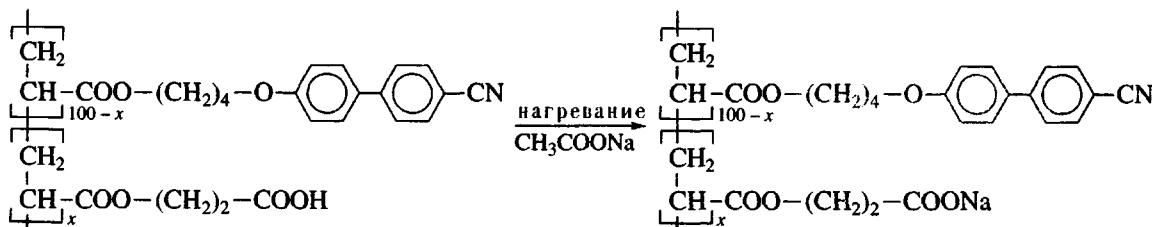
LC-100 и системой обработки данных “Data Modul-370”. Измерения осуществляли при помощи УФ-детектора; растворитель ТГФ (1 мл/мин, 25°C); набор колонок 100, 500 и 10^3 Å ; калибровочную зависимость строили по ПС-стандарту.

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. ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье спектрометре BIORAD FTS6000 при 60°C. Спектральное разрешение 4 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез гребнеобразных ЖК-иономеров

ЖК-иономеры получали частичным замещением протонов функциональных карбоксильных групп ЖК-сополимеров П-1–П-3 на ионы натрия. В качестве примера ниже приведена схема синтеза ЖК-иономера П-2-Na.



Выбор подобного метода синтеза ЖК-иономеров обусловлен его существенным преимуществом перед подходом, основанном на проведении реакции щелочного гидролиза боковых мезогенных групп гребнеобразного ЖК-полимера [12].

Серьезный недостаток последнего, на наш взгляд, связан со сложным строением боковых фрагментов гребнеобразных ЖК-полимеров. Наличие в них нескольких химических связей, способных разрушаться под действием щелочных

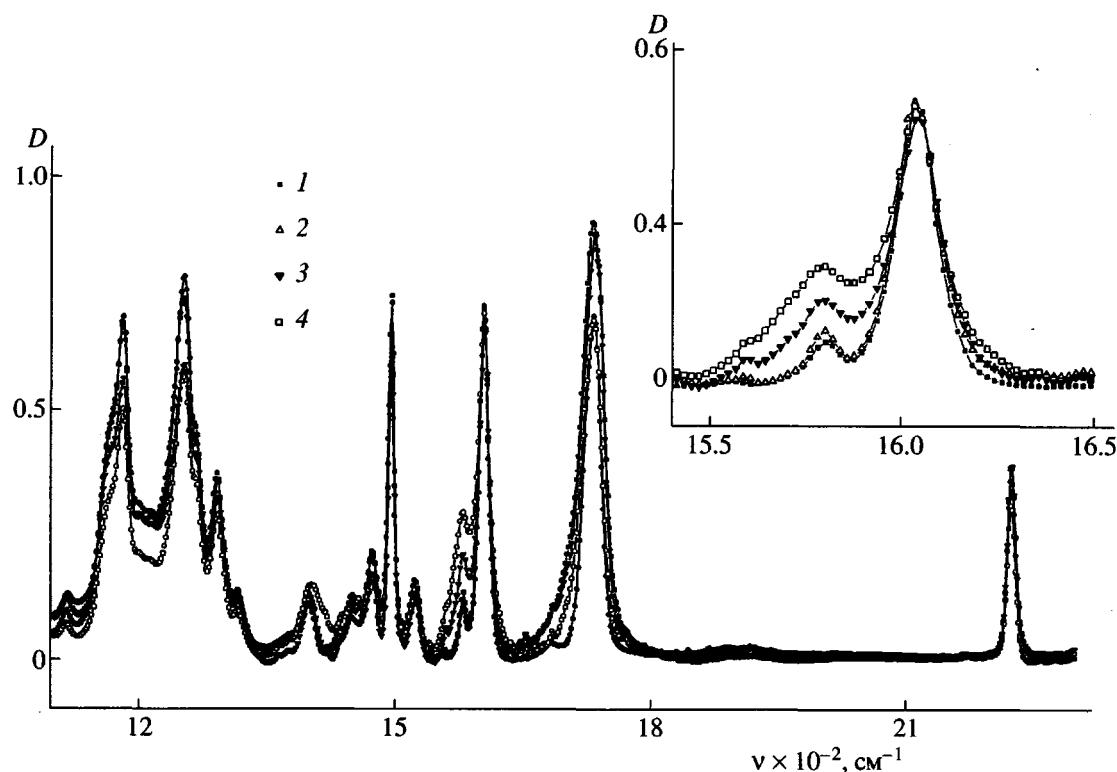


Рис. 1. ИК спектры полимера П-2 (1) и ЖК-иономеров П-1-На, содержащих 4 (2), 10 (3) и 15 мол. % натрия (4).

агентов (например, связей С—О в сложноэфирных группах) обуславливает возможность протекания реакции гидролитического расщепления в различных положениях мезогенной группы. В связи с этим в случае отсутствия надежного способа проведения селективного гидролиза возможно получение иономеров, в которых заряженные группы будут удалены от основной полимерной цепи на различное расстояние. Исследование подобных систем не позволяет определить влияние положения ион-содержащих групп на физико-химические свойства ЖК-иономеров. Кроме того, после проведения реакции гидролиза возникает необходимость очистки полимерной матрицы от низкомолекулярных продуктов, что, несомненно, усложняет процесс получения ЖК-иономеров.

Использованная в настоящей работе обменная реакция функциональных карбоксильных групп макромолекул функционализованных ЖК-сополимеров с ацетатами металлов лишена рассмотренных недостатков. В реакцию с солью металла способны вступать только функциональные карбоксильные группы, доля которых задается на стадии синтеза ЖК-сополимеров. Выделяющаяся в ходе реакции уксусная кислота не приводит к заметному гидролитическому расщеплению боко-

вых мезогенных групп. Это обусловлено низкой концентрацией раствора ацетата щелочного металла (0.2 мол. %), используемого в реакции обмена, и подтверждается отсутствием в реакционной смеси продуктов гидролиза. Таким образом, предложенный нами метод синтеза ЖК-иономеров позволяет вводить в макромолекулу функционализованного ЖК-сополимера контролируемое количество ионов металла и не приводит к гидролизу мезогенных групп.

ИК-спектроскопия ЖК-иономеров

На рис. 1 приведены ИК-спектры ЖК-полимера П-1 и ЖК-иономеров П-1-На различного состава. Образование иономеров подтверждается присутствием полосы поглощения карбоксилат-иона при 1578 cm^{-1} . В то же время она перекрывается с полосами скелетных колебаний бензольных колец (1580 и 1603 cm^{-1}). Однако увеличение интенсивности полосы 1578 cm^{-1} для нормированных спектров (нормировка по полосе 1603 cm^{-1}) с ростом концентрации металла позволяет сделать точное отнесение данной полосы к колебаниям $\nu_{\text{C=O}}$ карбоксилат-иона. На образование иона COO^- указывает также уменьшение интенсивно-

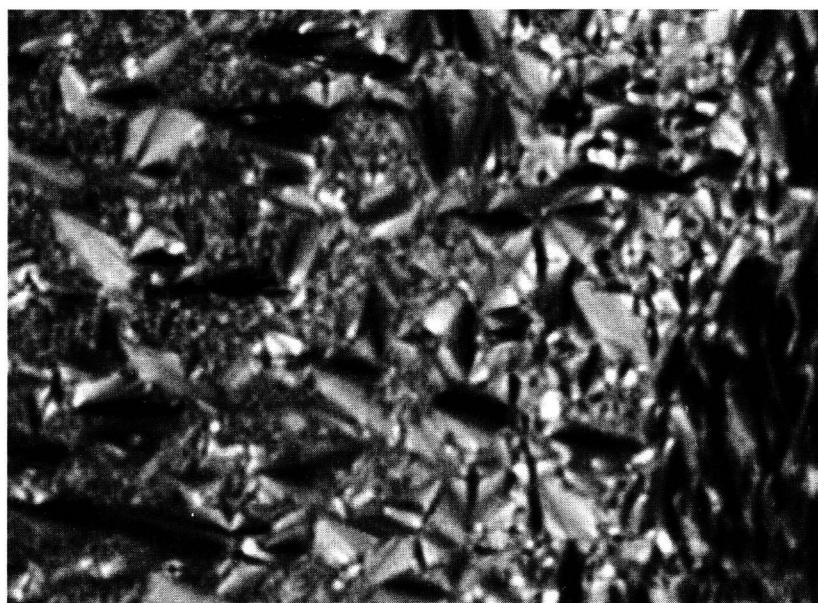


Рис. 2. Текстура смектической *A*-фазы ЖК-иономера П-1-На-15 (здесь и далее через дефис приведено содержание ионов натрия, мол. %). Температура 60°C. Увеличение 200 раз.

сти низкочастотного и высокочастотного крыльев сложной полосы $\nu_{C=O}$ (1770 – 1690 см^{-1}) с повышением концентрации натрия. Это свидетельствует об уменьшении интенсивности полос свободных (1740 см^{-1}) и связанных (1703 см^{-1}) водородными связями карбоксильных групп функционализованного ЖК-полимера П-1 [18].

Фазовые переходы

Фазовое состояние исходных функционализованных ЖК-сополимеров П-1–П-3 и синтезированных на их основе ЖК-иономеров П-1-На, П-2-На и П-3-На изучали методами ДСК, поляризационной микроскопии и рентгеновского рассеяния.

Нематическая фаза ЖК-иономеров имеет характерную мраморную текстуру. Смектическую *A*-фазу идентифицировали по образованию веерной текстуры (рис. 2) и наличию интенсивного пика на дифрактограммах в области малых углов рассеяния, отвечающего слоевой упаковке мезогенных групп. На рис. 3 в качестве примера приведены кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для ЖК-иономеров П-1–П-2. Для иономеров П-1-На максимум интенсивности малоуглового рефлекса соответствует межплоскостному расстоянию, равному 34 \AA , что отвечает

двухслойной упаковке цианобифенильных мезогенных групп (с частичным перекрыванием концевых групп) в смектической *A*-фазе.

На рис. 4 представлены ДСК-кривые исходных функционализованных сополимеров П-1–П-3 и полученных на их основе ЖК-иономеров. На

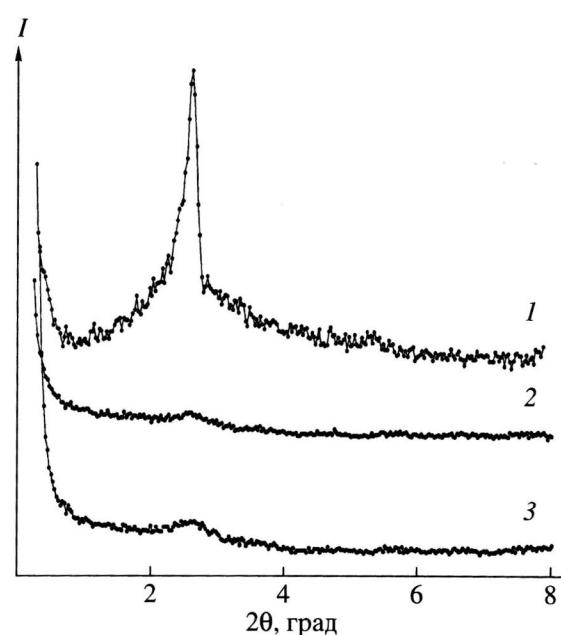


Рис. 3. Дифрактограммы ЖК-иономеров П-1-На-3 (1), П-2-На-3 (2) и П-2-На-11 (3) в области малых углов рассеяния.

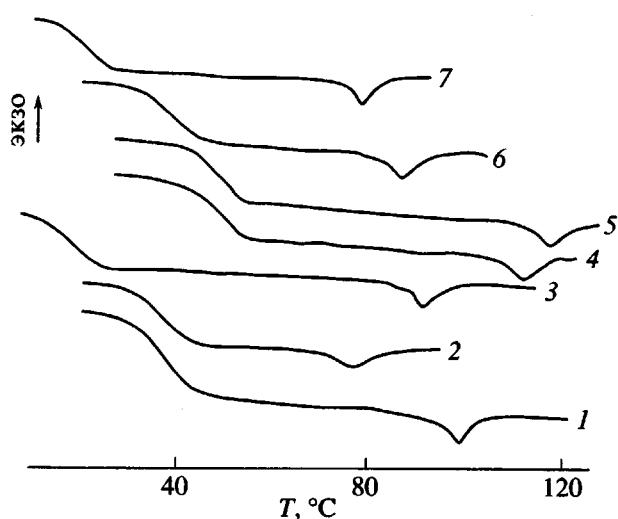


Рис. 4. Кривые ДСК для функционализованных ЖК-сополимеров П-1 (1), П-2 (2), П-3 (3) и ЖК-иономеров П-1-Na-5 (4), П-1-Na-10 (5), П-2-Na-8 (6), П-3-Na-20 (7).

ДСК-кривых нематических сополимеров П-1–П-3 (кривые 1–3) и ЖК-иономеров П-2-Na (кривые 6, 7) наблюдаются эндотермические пики с характерными теплотами изотропизации 0.8–1.2 Дж/г. Для смектических ЖК-иономеров П-1-Na энталпии плавления составляют 1.4–2.3 Дж/г (кривые 4, 5).

Для иономеров П-1-Na нематическая ЖК-фаза, характерная для исходного функционализованного ЖК-сополимера П-1, реализуется в узком температурном интервале ~10°C только для образцов П-1-Na-1.6 и П-1-Na-2.9. Дальнейшее повышение концентрации ионов металла (5–15 мол. %) приводит к образованию чистой S_A -фазы (рис. 5а). Температура стеклования ЖК-иономеров П-1-Na повышается с ростом концентрации введенного в полимерную матрицу металла и быстро (начиная уже с 5 мол. % металла) выходит на плато, превышая при этом в среднем на 10 градусов соответствующее значение для исходного ЖК-сополимера П-1. Температура просветления практически линейно зависит от концентрации металла.

На рис. 5б представлена фазовая диаграмма ЖК-иономеров П-2-Na, содержащих ионогенные группы, удаленные от основной полимерной цепи посредством короткой алифатической связки из двух метиленовых звеньев. С увеличением содержания ионов Na наблюдается слабый рост температур просветления. Во всем изученном концентрационном интервале характерно образование только

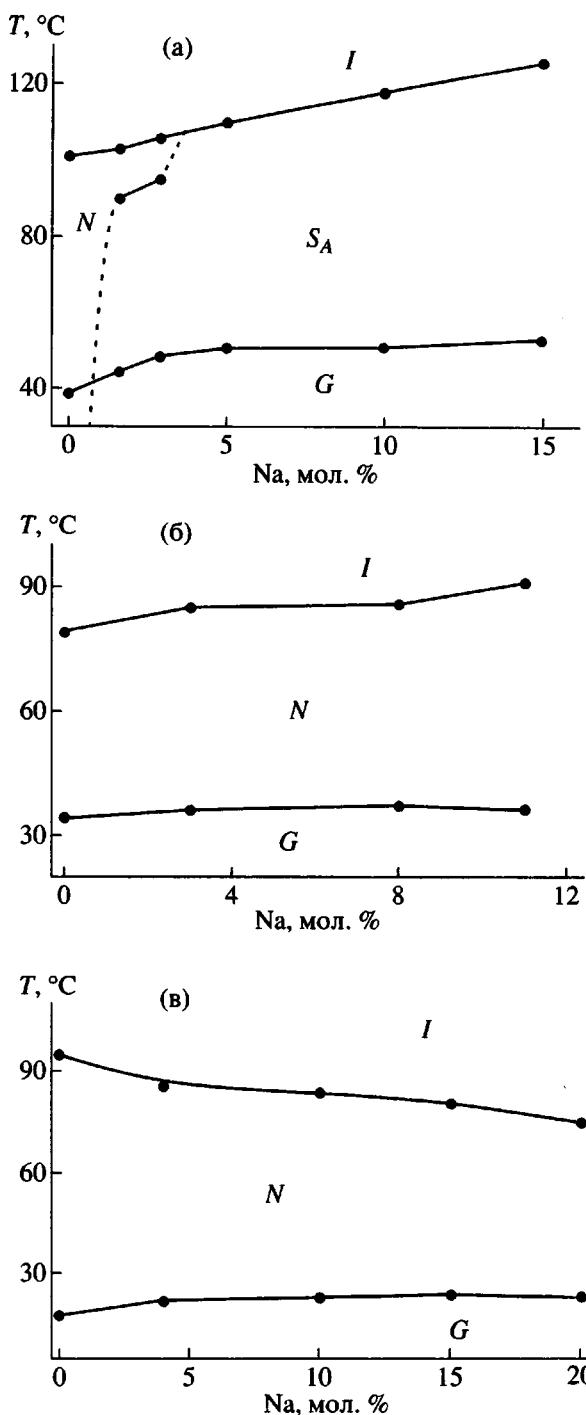


Рис. 5. Фазовые диаграммы ЖК-иономеров П-1-Na (а), П-2-Na (б) и П-3-Na (в).

нематической фазы, что подтверждается данными поляризационной микроскопии и малоуглового рентгеновского анализа (рис. 3, кривые 2, 3).

На рис. 5в представлена фазовая диаграмма иономеров П-3-Na. В отличие от рассмотренных выше ЖК-иономеров П-1-Na и П-2-Na, образова-

ние натриевой соли алкилоксибензойной кислоты приводит к уменьшению температур просветления. Во всем исследованном интервале составов реализуется только нематическая фаза.

Модель ЖК-иономеров

Для дальнейшего обсуждения особенностей фазового поведения ЖК-иономеров П-1–П-3, синтезированных в настоящей работе, необходимо кратко рассмотреть наиболее важные результаты наших предыдущих исследований [19–21]. Изучение серии ЖК-иономеров, приготовленных на основе нескольких фракций функционализованного ЖК-сополимера П-1, позволило выявить следующие характерные особенности их фазового поведения. Введение ионов щелочных металлов (Na , Rb) в полимерную ЖК-матрицу сопровождается существенным ростом температур просветления, выходом температуры стеклования на плато и индукцией смектической мезофазы при аномально низком содержании заряженных групп.

Необычные свойства ЖК-иономеров были объяснены с привлечением теории, детально разработанной для растворов и расплавов статистических линейных иономеров. Эта теория основывается на рассмотрении тенденции ионных пар к агрегации (мультиплеты или кластеры) [23]. Мы полагаем, что именно образование мультиплетных структур может оказывать структурирующее воздействие на макромолекулярную систему, что объясняет рост температурного интервала существования ЖК-фазы и появление смектической фазы. В то же время анализ фазового поведения ЖК-иономеров, синтезированных на основе функционализованных ЖК-сополимеров с различной долей карбоксильных групп в полимерной матрице, показал, что модель, учитывающая только электростатические взаимодействия заряженных карбоксильных групп, не объясняет такие экспериментальные данные, как низкие концентрации ионов металла, необходимые для образования смектической фазы, а также отсутствие этой фазы в случае иономеров с низкой долей функциональных карбоксильных групп [19, 20]. Для учета особенностей фазового поведения ЖК-иономеров мы предложили принимать во внимание также природу (жесткость) полимерной матрицы.

В настоящей работе основное внимание было уделено изучению зависимости фазового поведения иономеров от строения полимерной матрицы, в которой меняется расстояние между заряженными группами и основной цепью. Такая постановка задачи исследования была обусловлена

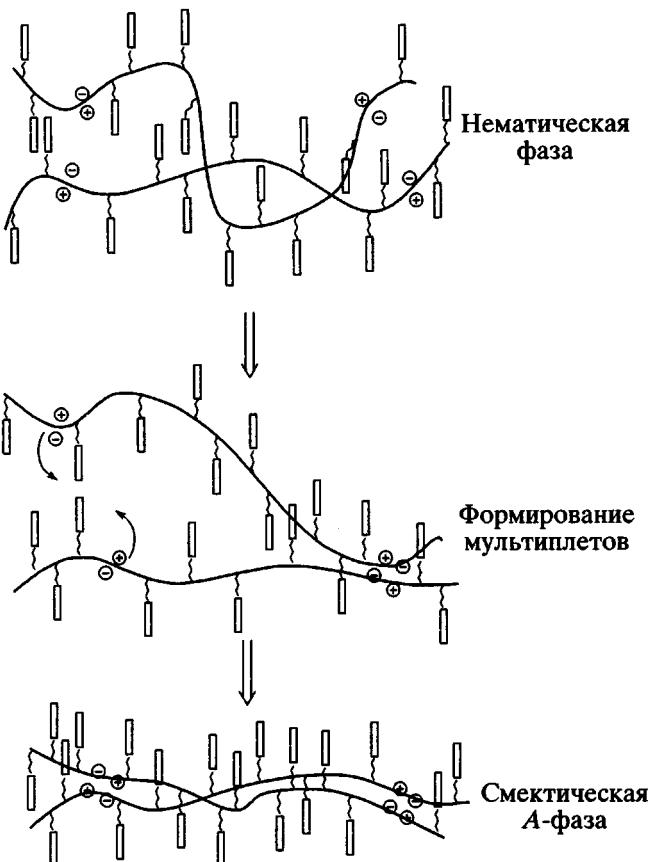


Рис. 6. Схематическое изображение формирования смектической A-фазы в ЖК-иономерах П-1-На.

следующими соображениями. Из литературных данных по классическим иономерам известно, что удаление заряженных групп от основной цепи благоприятствует формированию ионных мультиплетов вследствие снижения стерических ограничений. В исследованных нами ЖК-иономерах, содержащих объемные мезогенные группы, тенденция к существенным стерическим затруднениям при контакте ионных пар должна быть еще более ярко выражена. Таким образом, изменение положения заряженных групп в полимерной матрице позволяло надеяться на облегчение их взаимодействия с образованием мультиплетов.

Рассмотрим возможный механизм индукции смектической мезофазы в функционализованных ЖК-сополимерах П-1 при образовании в полимерной матрице небольшого количества простейших мультиплетов – квадруплетов, состоящих из двух ионных пар (рис. 6). Отметим, что для образцов П-1-На индукция смектической мезофазы наблюдается при удивительно низких долях ионов ме-

талла в полимерной матрице – менее 2 мол. %. Учитывая невысокую степень полимеризации иономеров, это означает возникновение не более одной-двух солевых связей на макромолекулу.

Как видно из рис. 6, первоначально происходит образование простейшего мультиплета, приводящего к фиксации двух полимерных цепей и их локальному ужесточению. Это вызывает существенное падение энтропии цепей, облегчая взаимодействие друг с другом двух других ионных пар. В результате может происходить выпрямление основных цепей ЖК-иономера (между точками ионного “сшивания” набирается недостаточное число сегментов для образования изгиба или петли) и как следствие переход от нематической мезофазы к смектической. Для понимания природы этого явления необходимо учесть ряд обстоятельств, из которых наиболее важным представляется невысокая степень полимеризации ($P = 59$) исследованных полимеров. Фактически это означает, что макромолекулы ЖК-иономеров включают всего лишь несколько сегментов Куна (степень свернутости полимерных клубков $\sim 3-4$ [28]). Следовательно, образование даже незначительного числа межмолекулярных контактов должно приводить к существенному падению энтропии макромолекулы в целом.

В рамках представленной схемы мультиплеты можно рассматривать как узлы физической сетки, которая по степени фиксации полимерных цепей в узлах сетки не уступает ковалентной (химической) сшивке. Поскольку мультиплеты имеют электростатическую природу, на их устойчивость должна оказывать влияние величина заряда, а также поляризуемость и средний радиус электронной оболочки иона металла (т.е. его природа). Именно по этой причине на фазовое состояние иономеров влияет переход от ионов натрия к ионам рубидия [20], имеющим значительно больший ионный радиус. Заряд ионов металла (его валентность) [21] также является важнейшим фактором, определяющим устойчивость и строение узлов электростатической “сшивки” полимерных цепей.

Подтверждение предложенной модели ЖК-иономеров – обнаруженное в настоящей работе влияние длины развязки между полимерной цепью и ионом натрия на фазовое поведение иономеров. Как хорошо видно из рис. 5б, 5в, в случае удаления функциональной группы от основной цепи эффект образования мультиплетов может полностью нивелироваться. Это проявляется в

неспособности ЖК-иономеров к образованию смектической фазы и слабом росте (или даже падении) температуры просветления при увеличении концентрации металла.

Введение развязки между функциональными группами и основной полимерной цепью приводит к фактическому изменению строения “сшивавшего агента”. Действительно, для сополимеров П-1 функциональные карбоксильные группы непосредственно связаны с основной полимерной цепью. Следовательно, включение карбоксилат-ионов в мультиплетный комплекс способствует образованию жестких узлов электростатической “сшивки” полимерных цепей. Для ЖК-иономеров П-2-На карбоксильная группа удалена от основной цепи посредством развязки из двух метиленовых звеньев. В связи с этим образующийся ионный мультиплет не способен столь же эффективно влиять на фазовое поведение макромолекул. Более того, для иономеров П-3-На положительная тенденция к стабилизации мезофазы с ростом доли заряженных групп в полимерной матрице сменяется на противоположную (рис. 5в).

Для полноты описания представленных данных удобно воспользоваться модельными представлениями, развитыми в химии классических иономеров в работах Eisenberg [25]. Считается, что вокруг каждого образовавшегося мультиплета возникает область с пониженной подвижностью полимерных цепей, размеры которой определяются строением и свойствами самого ионного ассоциата, а также природой окружающей его полимерной матрицы. Важнейшей характеристики полимерной матрицы при этом становится степень чувствительности полимерных цепей к возникновению мультиплетов, зависящая от положения заряженных групп (их удаления).

На рис. 7 представлено схематическое изображение влияния мультиплета на полимерную матрицу для систем, в которых заряженные группы напрямую (рис. 7а) или посредством гибкой развязки (рис. 7б) связаны с основной цепью. Хорошо видно, что для ЖК-иономеров с матрицей первого типа мультиплет способен высокоэффективно влиять на подвижность полимерных цепей. Если при этом учесть невысокую степень полимеризации, характерную для исследованных систем, то становится очевидным, что образование ионного ассоциата приводит к жесткой фиксации макромолекул. В то же время для иономеров с развязкой ситуация в корне меняется. Как видно из рисунка, мультиплет способен повлиять только на подвижность развязки, при этом жесткость полимерных цепей практически не изменяется.

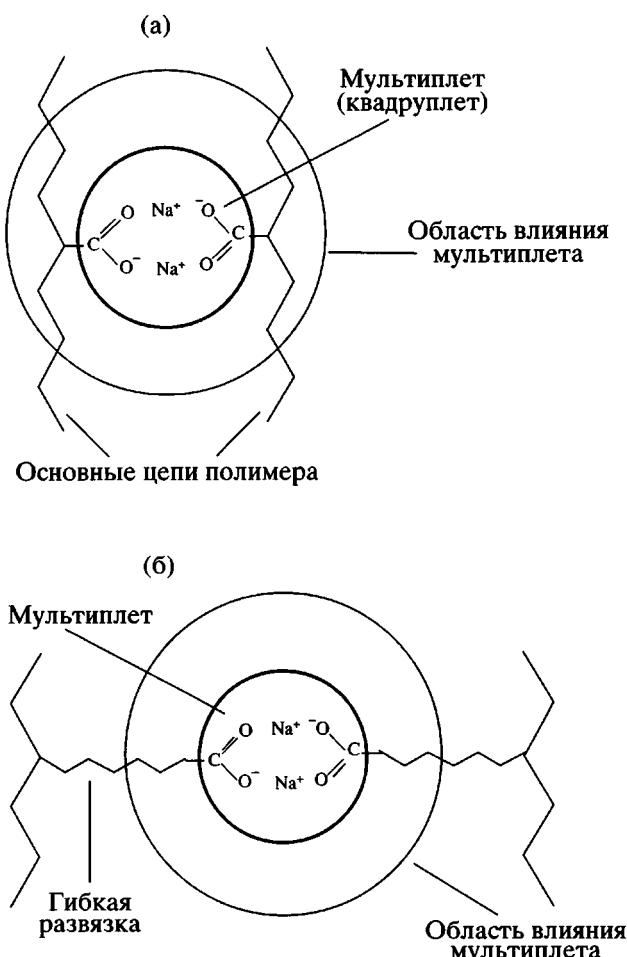


Рис. 7. Влияние мультиплетов на полимерную матрицу в случае непосредственной связи заряженных групп с основными цепями (а) и удаленных от полимерной цепи (б).

Итак, удаление заряженных групп от основной полимерной цепи – эффективное средство воздействия на фазовое поведение ЖК-иономеров. С ростом длины гибкой связки между заряженными карбоксилат-ионами и основной цепью ЖК-иономера наблюдается ослабление тенденции увеличения температур переходов. Поэтому основными параметрами, влияющими на фазовое поведение ЖК-иономеров, являются не только природа и концентрация атомов металла, но и расстояние между ионногенными группами и полимерной цепью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kato T., Frechet J.M.J. // Macromol. Symp. 1995. V. 98. P. 311.
2. Bazuin C.G. Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals / Ed. by Brostow W. London: Chapman and Hall, 1998. P. 59.
3. Paleos C.M., Tsiorvas D. // Angew. Chem. Engl. 1995. V. 34. P. 1696.
4. Perec V., Jonsson H., Tomazos D. Polymerization in Organized Media. New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1998. P. 79.
5. Paleos C.M., Tsiorvas D., Photis D. // Liq. Cryst. 1989. V. 5. № 6. P. 1747.
6. Tsiorvas D., Paleos C.M., Skoulios A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7191.
7. Ujiie S., Iimura K. // Chem. Lett. 1990. P. 995.
8. Bazuin C.G., Brandys F.A., Eve T.M., Plante M. // Macromol. Symp. 1994. V. 84. P. 183.
9. Bazuin C.G., Tork Amir // Macromolecules. 1995. V. 28. № 26. P. 8877.
10. Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 11. С. 1766.
11. Gohy J.F., Vanhoorne P., Jerome R. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 3376.
12. Zhao Y., Lei H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 4525.
13. Lei H., Zhao Y. // Polym. Bull. 1993. V. 31. P. 645.
14. Wiesemann A., Zentel R., Pakula T. // Polymer. 1992. V. 33. P. 5315.
15. Wilbert G., Zentel R. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 3259.
16. Wilbert G., Traud S., Zentel R. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 3769.
17. Barmatov E.B., Barmatova M.V., Chenskay T.B., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 332. P. 2941.
18. Барматов Е.Б., Барматова М.В., Ченская Т.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. Р. 488.
19. Барматов Е.Б., Пебалк Д.А., Барматова М.В., Шибаев В.П. // Высокомолекул. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. Р. 1281.
20. Barmatov E., Pebalk D., Barmatova M., Shibaev V. // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 7. P. 369.
21. Barmatov E., Prosvirin A., Barmatova M., Galyametdinov Yu., Haase W., Shibaev V. // Macromol. Rapid. Commun. 2000. V. 21 № 6. P. 281.
22. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 1.

23. *Polymeric Materials Encyclopedia*. New York: CRC Press, 1999. P. 711.
24. Eisenberg A. // *Macromolecules*. 1970. V. 3. № 2. P. 147.
25. Eisenberg A., Hird B., Moore R.B. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 18. P. 4098.
26. Forsman W.C. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 4. P. 1032.
27. Dreyfus B. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 2. P. 284.
28. Lezov A.V., Rjumtsev E.I., Polushin S.G., Melnikov A.B., Tarasenko K.N., Polushina G.E., Barmatov E.B., Schaumburg K., Shibaev V.P. // *Liq. Cryst.* (in press).

Effect of the Structure of a Polymer Matrix on the Phase Behavior of Comb-Shaped Liquid-Crystalline Ionogenic Ionomers

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

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

Abstract—LC ionomers containing 2–15 mol % of metal ions were synthesized by the exchange reaction between nematic functionalized LC copolymers bearing oxycyanobiphenyl (or phenyl benzoate) mesogenic groups and carboxyl groups (acrylic acid, 3-acryloyloxypropionic acid, or 1,4-(4-carboxy-4-phenoxy)propoxycarbonylethylene) with sodium acetate. For LC ionomers prepared on the basis of acrylic acid copolymers, an S_A -phase is formed at a low concentration of metal ions (~2 mol %); an increase in the concentration of metal ions is accompanied by a rise in the clearing point and glass transition temperature. The removal of charged ionogenic groups from the polymer backbone significantly reduces their effect on the phase behavior of LC ionomers, as manifested by the inability of macromolecules to form a smectic phase. For comb-shaped LC ionomers, a structural model was advanced that allows for the formation of ionic multiplets between charged groups and takes into account the concentration, nature, and charges of metal ions, as well as a distance between the charged groups and the main chains of macromolecules.