

УДК 541.64:536.7:537.6

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛА  
НА ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОМЕРОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МЕДИ

© 2001 г. Е. Б. Барматов\*, Д. А. Пебалик\*, А. В. Просвирин\*\*, М. В. Барматова\*,  
Ю. Г. Галыметдинов\*\*, В. П. Шибаев\*

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

\*\*Казанский физико-технический институт Российской академии наук  
420029 Казань, Сибирский тракт, 10/7

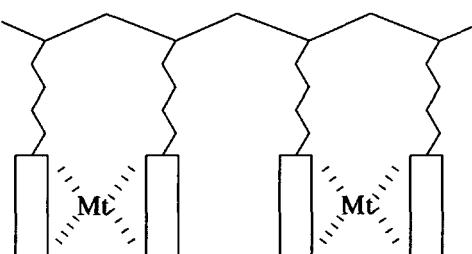
Поступила в редакцию 24.05.2000 г.  
Принята в печать 29.06.2000 г.

Синтезированы гребнеобразные ЖК-иономеры, содержащие ионы  $Cu^{2+}$ , и изучено их фазовое поведение. Показано, что при малых концентрациях ионов металла в иономерах (~2 мол. %) наблюдается образование  $S_A$ -фазы; увеличение концентрации ионов меди сопровождается ростом температуры просветления и стеклования. Изучено влияние концентрации ионов меди на магнитные свойства ЖК-иономеров. Установлено, что ЖК-иономеры являются антиферромагнетиками с сильными обменными взаимодействиями  $J \approx -180 \text{ см}^{-1}$ ; температурные зависимости магнитного момента удовлетворительно описываются в рамках 1-D линейной цепной модели Гейзенберга. Предложена структурная модель ЖК-иономеров в смектической мезофазе.

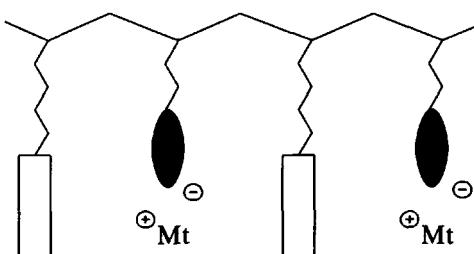
## ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в области физикохимии жидкокристаллов все большее внимание исследователей привлекают металлоксодержащие соединения, которые часто называют металломезоге-

нами [1]. Центральным структурным элементом таких соединений является комплекс атома металла с органическими лигандами палочкообразной или дискообразной формы, ответственный за формирование термотропной или лиотропной мезофаз.



Гребнеобразные металломезогены



Гребнеобразные ЖК-иономеры

Другим типом металлоксодержащих ЖК-полимеров могут служить ЖК-иономеры [2–13], функциональные группы которых содержат небольшую

долю (до 20%) ионов металла. При низкой концентрации ионизованных групп наблюдается образование ионных ассоциатов (мультиплетов), выпол-

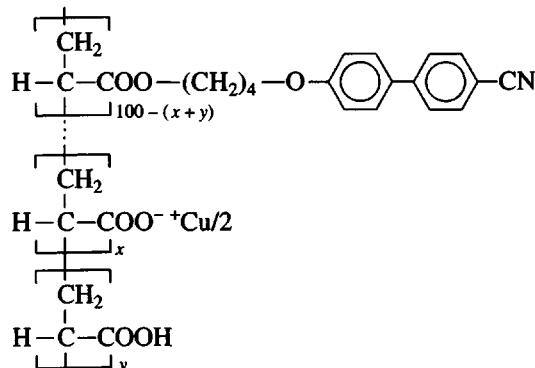
няющих роль межмолекулярных физических узлов и придающих иономерам свойства спицовых полимеров [14]. Однако свойства ЖК-иономеров к настоящему времени изучены весьма неполно, а в литературе зачастую представлены не согласующиеся данные по особенностям их фазового поведения и структуре.

Наличие различных металлов в составе макромолекул металлосодержащих ЖК-полимеров представляет существенный интерес с точки зрения исследования их магнитных свойств. Подавляющее число работ в области изучения магнитных характеристик металлосодержащих ЖК-полимеров приходится на долю металломезогенов с координационно связанными атомами *d*-металлов [1, 15, 16]. В то же время практически неизученными продолжают оставаться ЖК-иономеры [10].

Интерес к изучению магнитных свойств ЖК-иономеров обусловлен рядом причин. Во-первых, в отличие от полимерных металломезогенов в ЖК-иономерах существенно проще варьировать концентрацию ионов металла в полимерной матрице. В ЖК-иономерах нижняя граница концентрации металла практически не лимитирована, а верхняя определяется долей функциональных карбоксильных групп в полимерной матрице. Это позволяет эффективно влиять на магнитные свойства металлосодержащих полимеров простым изменением их состава. Во-вторых, в отличие от ЖК-металломезогенов, в которых атомы металла образуют координационные связи с мезогенными группами, в ЖК-иономерах атомы металла в принципе могут быть локализованы практически в любой части макромолекулы – мезогенной группе, спейсере или быть непосредственно связаны с основной полимерной цепью. Такое строение ЖК-иономеров позволяет раздельно изучать вклады мезогенных групп полимерной матрицы и атомов металла в конечные характеристики вещества. Другими словами, можно независимо варьировать природу и концентрацию ионов металла, не изменяя при этом структуру мезогенного фрагмента. Наконец отметим, что изучение магнитных свойств ЖК-иономеров является одним из немногих эффективных методов определения строения и свойств образующихся ионных ассоциатов (мультиплетов).

Цель настоящей работы – синтез гребнеобразных ЖК-иономеров, содержащих ионы меди, и изучение влияния концентрации ионов металла на их фазовое поведение, структуру и магнитные

свойства. Химическая структура ЖК-иономеров Р-*x* представлена ниже.



(Р-*x*, где *x* – мол. % ионов меди; *x* + *y* = 30 мол. %).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Функционализированный ЖК-сополимер Р-0 (*x* = 0, *y* = 30 мол. %) [17–19], используемый в качестве матрицы для получения ЖК-иономеров, синтезировали радикальной сополимеризацией 1,4-(4-циан-4'-бифенилокси)бутилоксикарбонилэтилена с акриловой кислотой (АК) в абсолютном ТГФ; инициатор ДАК (2%). Концентрация АК в мономерной смеси составляла 30 мол. %. Полученный сополимер длительно кипятили в метаноле до полного удаления остатков мономеров и низкомолекулярных продуктов и далее высаживали из раствора в хлороформе метиловым спиртом. Состав сополимера Р-0 определяли методами элементного анализа.

Иономеры синтезировали по следующей методике [8–10]. К 0.1%-ному раствору ЖК-сополимера Р-0 в ТГФ прибавляли 0.2%-ный спиртовой раствор ацетата меди. Смесь упаривали и сушили в вакууме при 100–110°C в течение 1 ч. Состав иономеров принимали равным составу реакционной смеси.

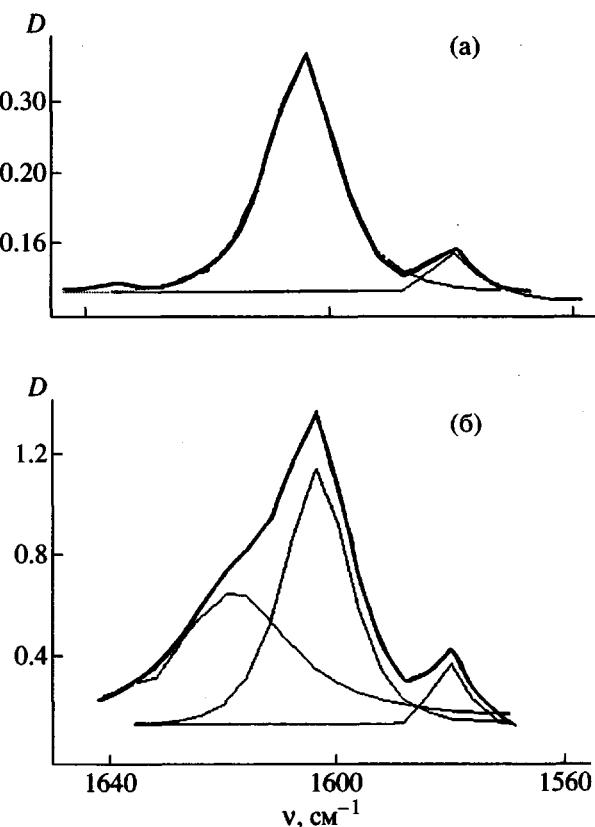
Молекулярную массу функционализированного ЖК-сополимера Р-0 определяли методом ГПХ (табл. 1), используя прибор ГПХ-2 “Knauer”, оборудованный колонкой “LC-100” и системой обработки данных “Data Modul-370”. Измерения осуществляли при помощи УФ-детектора; растворитель ТГФ (1 мл/мин, 25°C); набор колонок – 100, 500 и 1000 Å; калибровочную зависимость строили по ПС-стандарту.

Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” (скорость нагревания 10 град/мин). Оптическую поляризационную микроскопию проводили на поляризационном микроскопе “ПОЛАМ-Р-211”, снабженном нагрева-

**Таблица 1.** Молекулярно-массовые характеристики функционализированного ЖК-сополимера Р-0 и температуры переходов ЖК-иономеров Р-*x*

| Образец | $M_w \times 10^4$ | $M_w/M_n$ | Фазовые переходы, °С           |
|---------|-------------------|-----------|--------------------------------|
| Р-0     | 1.3               | 1.37      | G 38 N 92 I                    |
| Р-2.5   |                   |           | G 45 S <sub>A</sub> 87 N 96 I  |
| Р-5.0   |                   |           | G 50 S <sub>A</sub> 96 N 103 I |
| Р-9.9   |                   |           | G 52 S <sub>A</sub> 103 I      |

тельной системой "Mettler FP-82". Фоторентгенограммы полимеров снимали на приборе УРС-55. Использовали  $\text{Cu}K\alpha$ -излучение с длиной волны 1.54 Å. ИК-спектры измеряли на спектрофотометре "Specord M-80" фирмы "Karl Zeiss" (Jena), соединенном с компьютером. Спектры регистрировали и обрабатывали с помощью программы SPECTRA.



**Рис. 1.** Фрагменты ИК-спектров функционализированного ЖК-сополимера Р-0 (а) и иономера Р-5.0 (б).

Температурные зависимости магнитной восприимчивости ЖК-иономеров (в виде порошков) в диапазоне температур 4.2–300 К были изучены на магнетометре Фарадея. Измерения [20] проводили с помощью управляемых компьютером микротесловесов "Cahn D-200" и источника магнитного поля "Bruker В-MN 200/60". Напряженность магнитного поля составляла ~1.5 Тл. В измеренные мольные значения магнитной восприимчивости были внесены поправки на диамагнетизм, используя схему Паскаля [21]. Зависимости  $\chi(T)$  были построены, используя ранее разработанные программы [22]. Величины магнитных моментов были рассчитаны по формуле  $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 2.828(\chi T)^{1/2}$ . Здесь  $\mu_{\text{eff}}$  – эффективный магнитный момент,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $\chi$  – магнитная восприимчивость,  $T$  – абсолютная температура.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Синтез и фазовые переходы ЖК-иономеров*

На рис. 1 приведены фрагменты ИК-спектров исходного функционализированного ЖК-сополимера Р-0 и иономера Р-5.0 в области 1560–1640  $\text{cm}^{-1}$ , а также результаты их деления. В ИК-спектре сополимера Р-0 (рис. 1а) присутствуют две полосы ( $1603$  и  $1580 \text{ cm}^{-1}$ ), отвечающие  $\nu_{CC}$  нормальным колебаниям ароматических колец. Для иономеров (рис. 1б) наблюдается появление дополнительной интенсивной полосы  $1613 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей колебаниям  $\nu_{CO}$  карбоксилат-иона, что указывает на прохождение обменной реакции с ацетатом меди. Однако дополнительных коротковолновых полос, относящихся к колебаниям карбоксилат-ионов, обнаружено не было, что связано с их низкой интенсивностью и перекрыванием с полосами ароматических колец.

Фазовое поведение ЖК-иономеров изучали методами ДСК, поляризационной микроскопии и рентгеновского анализа. На рис. 2 представлены характерные ДСК кривые исходного функционализированного ЖК-сополимера Р-0 (кривая 1) и ЖК-иономеров Р-*x* (кривые 2, 3). Нематическая фаза образует характерную мраморную текстуру. Смектическую А-фазу идентифицировали по образованию веерной текстуры и данным РСА.

На дифрактограммах ЖК-иономеров (рис. 3) присутствует один интенсивный малоугловой рефлекс  $d_1 = 34.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ , отвечающий слоевой упаковке мезогенных групп в смектической мезофазе. При охлаждении образца в магнитном поле (2.1 Тл) из изотропного расплава в ЖК-фазу наблюдается образование ориентированной структуры. На текстуррентгенограмме (рис. 4) ЖК-иономера Р-5.0 наблюдается наличие экваториаль-

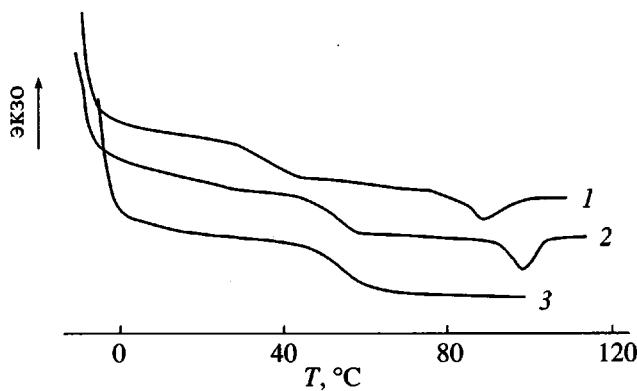


Рис. 2. ДСК-кривые функционализированного ЖК-сополимера Р-0 (1) и иономеров Р-9.9 (2) и Р-14.5 (3).

ного диффузного широкоуглового ( $D = 4.9 \text{ \AA}$ ) и точечных меридиональных малоугловых рефлексов, что позволяет однозначно идентифицировать смектическую  $A$ -фазу.

Исследование фазового поведения ЖК-иономеров (рис. 5) выявило следующие закономерности. Во-первых, при небольших концентрациях меди замещение протонов функциональной карбоксильной группы на атомы металла сопровождается увеличением температур просветления и стеклования ЖК-иономеров. При содержании ионов меди  $\sim 2$  мол. % помимо нематической появляется  $S_A$ -фаза. В области концентраций 8–12% меди образуется только  $S_A$ -фаза. Дальнейшее повышение содержания ионов меди ( $\geq 14.5$  мол. %) приводит к разрушению мезофазы ЖК-иономера: образцы представляют собой аморфные стекла.

#### Исследование магнитного поведения ЖК-иономеров

Магнитную восприимчивость ЖК-иономеров изучали в диапазоне 4.2–300 К. На рис. 6 показана типичная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi$  и магнитного момента  $\mu$  ЖК-иономеров от температуры. Для всех исследованных образцов характерны отсутствие максимума на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости и низкие значения магнитного момента при комнатной температуре.

Экспериментальные значения магнитной восприимчивости аппроксимировали, используя уравнения (1) (димерная модель) и (2) (1-D линейная

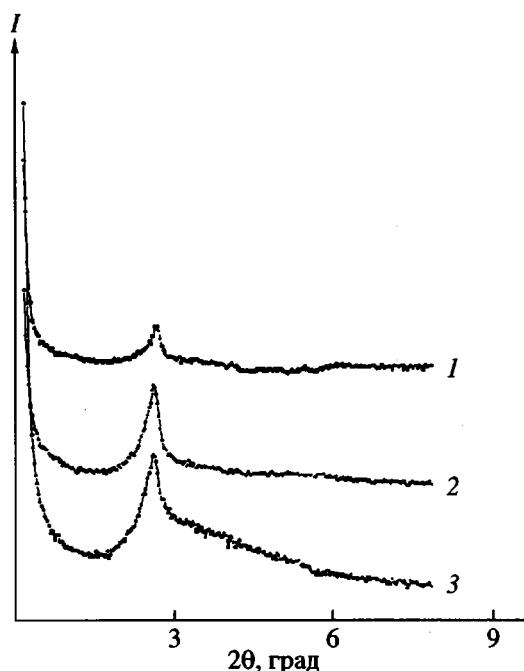


Рис. 3. Малоугловые дифрактограммы ЖК-иономеров Р-2.5 (1), Р-8.5 (2) и Р-12.5 (3).

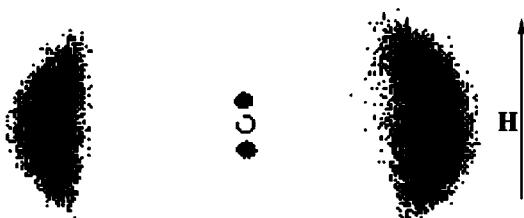


Рис. 4. Фоторентгенограмма ориентированного в магнитном поле ЖК-иономера Р-5.0.

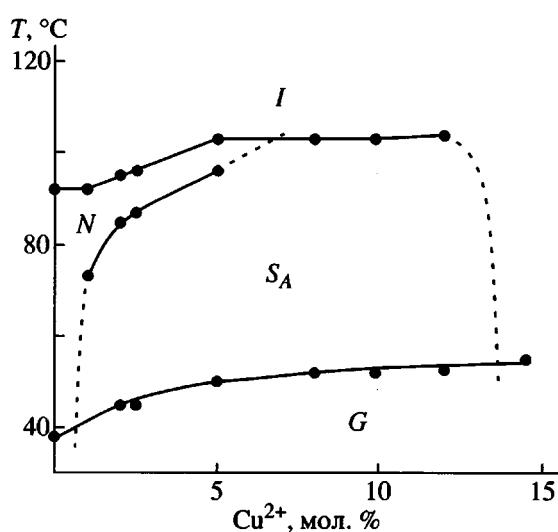
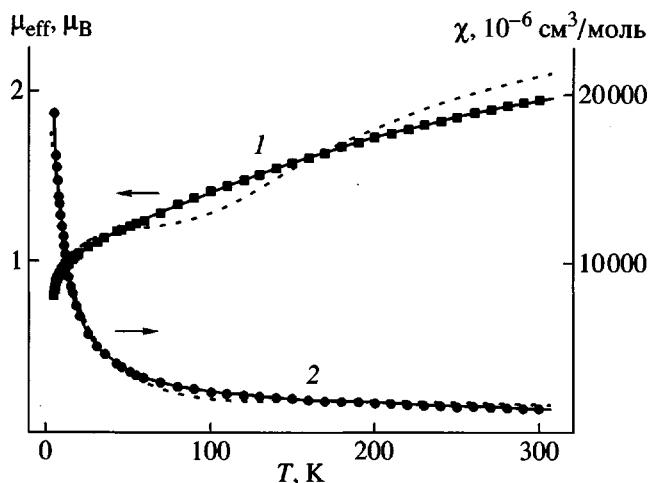


Рис. 5. Фазовая диаграмма ЖК-иономеров Р- $x$ .



**Рис. 6.** Температурная зависимость магнитного обмена (1) и магнитной восприимчивости (2) для ЖК-иономера Р-9.9. Сплошная и штриховая линии – описание экспериментальных данных (точки) в рамках 1-*D* цепной модели Гейзенберга и димерной модели соответственно.

цепная модель Гейзенберга). Полученные аппроксимационные параметры суммированы в табл. 2.

$$\chi = (1 - C_m)\chi^{\text{II}} + C_j\chi^{\text{I}} + \chi_d \quad (1)$$

$$\chi = (1 - C_m)\chi^{\text{III}} + C_j\chi^{\text{I}} + \chi_d, \quad (2)$$

где

$$\chi^{\text{I}} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k(T - \Theta)} S(S + 1)$$

**Таблица 2.** Результаты аппроксимации данных по магнитной восприимчивости ЖК-иономеров Р-*x* в соответствии с димерной моделью (уравнение (1)) или 1-*D* цепной моделью Гейзенберга (уравнение (2))

| Образец | Модель | $\sigma^2$ | $J, \text{ см}^{-1}$ | $c_m, \%$ | $c_j, \%$ | $\Theta, \text{ К}$ |
|---------|--------|------------|----------------------|-----------|-----------|---------------------|
| Р-9.9   | Цепь   | 0.8        | -178                 | 3.6       | 96.4      | -2.9                |
|         | Димер  | 28.0       | -349                 | 15.3      | 84.7      | -26.0               |
| Р-5.0   | Цепь   | 0.9        | -148                 | 5.3       | 94.7      | -5.0                |
|         | Димер  | 20.5       | -265                 | 12.7      | 87.3      | -16.3               |
| Р-2.5   | Цепь   | 1.5        | -116                 | 4.7       | 95.3      | -4.1                |
|         | Димер  | 1.8        | -264                 | 22.2      | 77.8      | -28.0               |

Примечание.  $c_m$  и  $c_j$  – концентрация изолированных и магнитно-связанных ионов меди;  $\Theta$  – константа Кюри–Вейса;  $J$  – параметр магнитного обмена,  $\sigma^2$  – среднеквадратичное отклонение экспериментальной кривой от модели (димер или 1-*D* цепная модель Гейзенберга).

$$\chi^{\text{II}} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{\exp(2J/kT)}{1 + 3 \exp(2J/kT)}$$

$$\chi^{\text{III}} = \frac{N_A S(S+1) g^2 \beta^2}{3kT} \frac{1 + u(p)}{1 - u(p)}$$

$$u = \operatorname{cth}(p - 1/p); \quad p = \frac{2JS(S+1)}{kT}$$

Здесь  $\chi_d$  – температурно-независимый парамагнетизм;  $C_j$  и  $C_m$  – мольная доля антиферромагнитно связанных и невзаимодействующих атомов металла соответственно;  $J$  – параметр обменного взаимодействия;  $N_A$  – число Авогадро;  $g$  – гиромагнитная постоянная;  $S$  – атомное спиновое число,  $k$  – константа Больцмана,  $\Theta$  – константа Кюри–Вейса.

Для образцов Р-5.0 и Р-9.9 зависимость  $\mu_{\text{eff}} = f(T)$  наилучшим образом описывается уравнением (2). Рассмотрение полученных температурных зависимостей магнитной восприимчивости с использованием 1-*D* линейной цепной модели Гейзенберга дает следующую количественную оценку параметра обмена:  $J \sim 148\text{--}178 \text{ см}^{-1}$ . Для иономера Р-2.5 обе аппроксимационные модели показывают одинаковую величину среднеквадратичного отклонения от экспериментальной кривой.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Особенности фазового поведения и структуры металлоксодержащих ЖК-иономеров

Фазовое поведение ЖК-иономеров Р-*x* является весьма необычным, поскольку нет априорных причин ожидать замены нематической мезофазы исходного функционализованного ЖК-сополимера

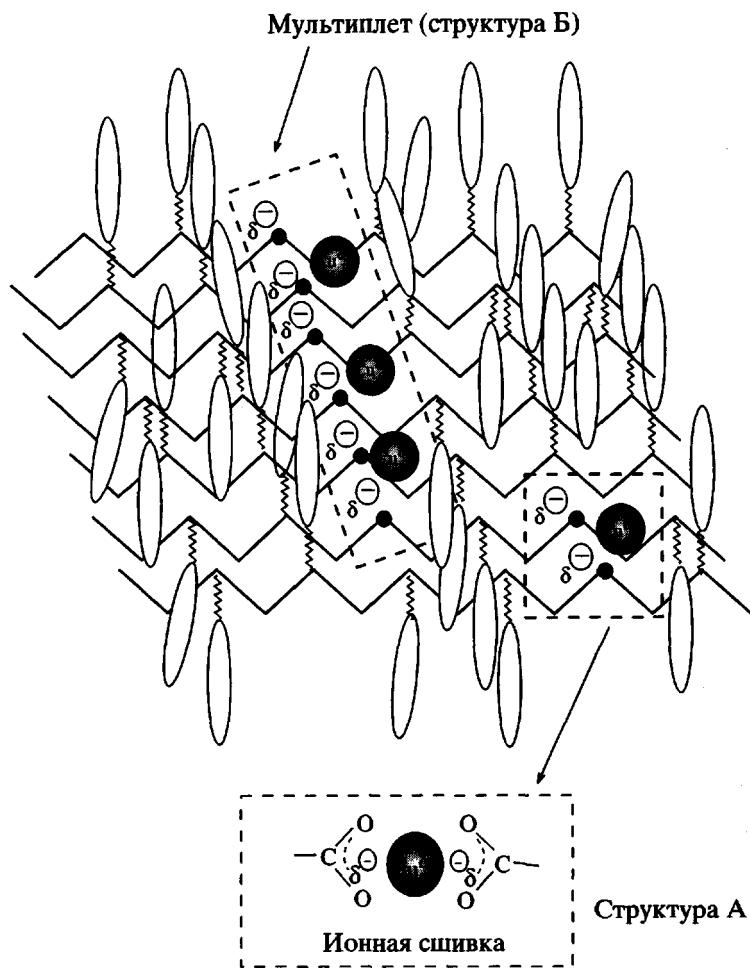


Рис. 7. Модель ЖК-иономера Р-х.

Р-0 на более упорядоченную смектическую при введении весьма незначительного процента ионов меди.

В наших предыдущих исследованиях также отмечено, что фазовое состояние ЖК-иономеров весьма чувствительно к образованию надмолекулярных агрегатов (мультиплетов) и определяется широким рядом параметров: концентрацией ионов металла [8–11], валентностью и природой металла [8–10], содержанием карбоксильных групп в функционализованном ЖК-полимере Р-0 [8], расстоянием между заряженной группой и полимерной цепью [11].

На рис. 7 приведена предполагаемая модель структуры ЖК-иономера, содержащего ионы  $Cu^{2+}$  [10]. Введение в функционализованный ЖК-сополимер двухзарядного противоиона неизбежно должно приводить к ионному связыванию кар-

боксильных групп и формированию узлов ионной сшивки полимерных цепей (структуре А). Другим типом взаимодействия является образование мультиплетов (структуре Б).

Как показано Eisenberg для модели мультиплета сферической формы, предельное число образующих его ионных пар не может быть больше восьми [23]. В гребнеобразных ЖК-полимерах массивные мезогенные группы должны вызывать еще большие стерические ограничения на число атомов металла, образующих мультиплет. В случае реализации мультиплетов сферической формы это может привести к появлению дефектов и вырождению ЖК-фазы даже при низкой концентрации ионов металла. В то же время, придерживаясь модели ЖК-иономера, изображенной на рис. 7, можно предположить, что в гребнеобразных ЖК-иономерах реализуется цепочечный тип мультиплетов. Действительно, при расположении ионов меди в промежуточном полимерном слое (занимающем по оценкам авторов [24] ~5 Å), упаковка

мезогенных групп не должна нарушаться. Более того, появляется возможность для образования мультиплетов с участием нескольких полимерных цепей, что может оказывать структурирующий эффект и способствовать формированию более упорядоченной мезофазы.

Сравнение  $\text{Cu}^{2+}$  ЖК-иономеров с ранее исследованными системами [8, 9], содержащими ионы щелочных металлов, показывает множество общих черт в их фазовом поведении. Это позволяет считать, что характер фазового поведения иономеров на основе функционализованного ЖК-сополимера Р-0 определяется одними и теми же рассмотренными выше структурирующими факторами.

Единственное отличие заключается в том, что для ЖК-иономеров со щелочными металлами характерен рост температуры изотропизации с увеличением доли металла в полимерной матрице до ~20 мол. % [8, 9], в то время как для иономеров с медью наблюдается быстрый выход на плато уже при содержании меди 5 мол. % (рис. 5). Это явление может быть объяснено тем, что в отличие от однозарядных катионов щелочных металлов каждый ион меди связан как минимум с двумя карбоксильными группами. При этом, по-видимому, происходит образование ионной сшивки полимерных цепей (структура A, на рис. 7). На первый взгляд подобные узлы сшивки вполне эквивалентны простейшим квадруплетам, возникающим при взаимодействии двух ионных пар (карбоксилат ион–однозарядный противоион) и, следовательно, должны способствовать фиксации полимерных цепей. Однако между ионными сшивками и квадруплетами существует значительное различие.

Образование квадруплета происходит лишь в том случае, когда сближение полимерных цепей стерически благоприятно. Сам факт образования квадруплетов свидетельствует о потенциальной способности оказавшихся рядом ионных пар к эффективному взаимодействию. В случае многозарядных ионов сближение полимерных цепей является вынужденным процессом, задаваемым на стадии синтеза иономеров. При этом неизбежна ситуация, когда ионные сшивки будут затруднять процесс формирования мезофазы, повышая дефектность упаковки боковых мезогенных групп. Таким образом, для ионных сшивок положительный вклад в стабилизацию мезофазы может быть компенсирован ростом дефектности и стерических напряжений, возникающих в ЖК-иономерах. Это подтверждается "выходом" на плато температур

просветления (при 5 мол. %  $\text{Cu}^{2+}$ ), а также вырождением мезофазы при концентрации ионов меди ~15 мол. %.

### Магнитные свойства

При описании магнитных свойств парамагнитного вещества используется несколько основных моделей магнитно-взаимодействующих атомов металла. Простейшая димерная модель учитывает магнитный обмен между двумя атомами металла, более сложная цепная модель рассматривает группу взаимодействующих частиц. В последней модели предполагается существование цепочек взаимодействующих атомов металла бесконечной длины.

Рассмотрим зависимость магнитных характеристик ЖК-иономеров от концентрации ионов меди. Как видно из табл. 2, в случае содержания атомов меди 5.0–9.9 мол. % ЖК-иономеры являются антиферромагнетиками с высокой константой обмена ( $J = 148\text{--}178 \text{ см}^{-1}$ ). Для описания зависимости магнитной восприимчивости от температуры хорошо подходит 1-D модель Гейзенберга, в то время как для димерной модели характерны существенные отклонения от экспериментальной кривой. Эти данные являются хорошим аргументом в пользу существования ионов меди в ЖК-иономерах в виде сложных агрегатов, что хорошо согласуется с нашими модельными представлениями о строении ионных мультиплетов, высказанными в этой и более ранних работах [8–11].

Для ЖК-иономеров с низким содержанием атомов меди (2.5 мол. %) магнитные свойства несколько отличны от рассмотренных выше. Данные вещества также являются антиферромагнетиками. Однако для них среднеквадратичное отклонение от экспериментальной кривой, как в случае использования 1-D-модели Гейзенберга, так и в случае модели димеров, составляет равную величину. Это свидетельствует о том, что в полной мере адекватным не является ни одна из использованных моделей. Важно отметить, что сам факт проявления антиферромагнитных свойств даже при таком незначительном содержании меди в ЖК-иономере подтверждает стремление заряженных групп к образованию агрегатов (мультиплетов), поскольку изолированные атомы меди не способны к проявлению антиферромагнитных свойств.

К сожалению, ограниченное число изученных ЖК-иономеров не позволяет предложить точную структуру магнитно-обменивающихся центров. По-видимому, между атомами меди в полимерной матрице возможен как прямой обмен непосредст-

венно атомов меди, так и косвенный, через кислородные мостики сложноэфирных групп.

При рассмотрении магнитных свойств металло содержащих полимеров необходимо учитывать атомы металла, не участвующие в антиферромагнитном обмене  $c_m$ , т.е. изолированные атомы меди. В нашей модели ЖК-иономеров они соответствуют структуре A (ионные сшивки на рис. 7). Особое внимание следует уделить низкой концентрации ионов меди, не участвующих в магнитном обмене  $c_m$ . Для образцов Р-5,0 и Р-9,9 величина  $c_m = 4-5\%$ . Этот факт представляется весьма существенным, так как показывает, что стерические затруднения в гребнеобразных полимерах с массивными боковыми фрагментами (к которым и относятся исследованные ЖК-иономеры) не снижают высокой тенденции заряженных групп к образованию мультиплетов. Действительно, даже в ЖК-иономере Р-2,5 медь практически полностью участвует в антиферромагнитном обмене ( $c_f = 95.3-77.8\%$  в зависимости от используемой аппроксимационной модели). Таким образом, ЖК-иономеры являются перспективными материалами для создания магнитно-чувствительных материалов.

В подавляющем большинстве исследований по магнитным свойствам низкомолекулярных и полимерных металломезогенов изучаемые системы содержали существенно большее количество металла – соотношение мезогенных групп к металлу составляет 2 : 1. При этом концентрация магнитно-изолированных атомов металла существенно больше (~20% [15], по сравнению с ЖК-иономерами Р- $x$  (4–5%)).

Отметим, что изучение магнитных свойств ЖК-иономеров дало серьезные аргументы в пользу модели, представленной на рис. 7. Во-первых, экспериментально доказано, что атомы меди участвуют в антиферромагнитных взаимодействиях, а магнитный обмен описывается одномерной линейной моделью. Во-вторых, обнаружены атомы меди, не участвующие в магнитном обмене, что соответствует структуре A в нашей модели.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oriol L., Serrano L. // *Adv. Mater.* 1995. V. 7. № 4. P. 348.
2. Wiesemann A., Zentel R., Pakula T. // *Polymer*. 1992. V. 33. P. 5315.
3. Lei H., Zhao Y. // *Polym. Bull.* 1993. V. 31. P. 645.
4. Zhao Y., Lei H. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 16. P. 4525.
5. Wilbert G., Zentel R. // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. P. 3259.
6. Wilbert G., Traud S., Zentel R. // *Macromol. Chem. Phys.* 1997. V. 198. P. 3769.
7. Gohy J.F., Vanhoorne P., Jerome R. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 10. P. 3376.
8. Барматов Е.Б., Пебалк Д.А., Барматова М.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1281.
9. Barmatov E., Pebalk D., Barmatova M., Shibaev V. // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. № 7. P. 369.
10. Barmatov E., Prosvirin A., Barmatova M., Galyametdinov Yu., Haase W., Shibaev V. // *Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21 № 6. P. 281.
11. Барматов Е.Б., Пебалк Д.А., Барматова М.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 53.
12. Barmatov E.B., Barmatova M.V., Chenskay T.B., Shibaev V.P. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999. V. 332. P. 2941.
13. Барматов Е.Б., Барматова М.В., Ченская Т.Б., Гроховская Т.Е., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. Р. 488.
14. Polymeric Materials Encyclopedia. New York: CRC Press, 1999. P. 711.
15. Soto Bustamante E.A., Galyametdinov Y.G., Griesar K., Schuhmacher E., Haase W. // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. P. 1337.
16. Marcos M., Oriol L., Serrano J.L., Alonso P.J., Puerto-las J.A. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 25. P. 5187.
17. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // *Liq. Cryst.* 1997. V. 23. № 3. P. 447.
18. Барматов Е.Б., Барматова М.В., Гроховская Т.Е., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 535.
19. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Barmatova M.V. // *Col. Pol. Sci.* 1998. V. 276. № 8. P. 662.
20. Gehring S., Fleischhauer P., Paulus H., Haase W. // *Inorg. Chem.* 1993. V. 32. P. 54.
21. Weiss A., Witte H. Magnetochimie. Weinheim: Verlag Chemie, 1973.
22. Merz L., Haase W. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980. P. 875.
23. Eisenberg A., Hird B., Moore R.B. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 4098.
24. Kunchenko A.B., Svetogorsky D.A. // *J. Phys. Paris*. 1986. V. 47. P. 2015.

## Effect of Metal Concentration on the Phase Behavior and Magnetic Properties of Comb-Shaped Liquid-Crystalline Ionomers Containing Copper Ions

E. B. Barmatov\*, D. A. Pebalk\*, A. V. Prosvirin\*\*, M. V. Barmatova\*,  
Yu. G. Galyametdinov\*\*, and V. P. Shibaev\*

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

\*\*Kazan Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
Sibirskii trakt 10/7, Kazan, Tatarstan, 420029 Russia

**Abstract**—Comb-shaped LC ionomers containing Cu<sup>2+</sup> ions were synthesized, and their phase behavior was studied. It was shown that, at the low concentrations of the metal ions in ionomers (~2 mol %), an  $S_A$  phase appears; an increase in the concentration of copper ions is accompanied by a rise in the clearing point and glass transition temperature. The effect of the concentration of copper ions on the magnetic properties of LC ionomers was assessed. It was demonstrated that the LC ionomers under study exhibit ferromagnetic properties with strong exchange interactions  $J \approx -180 \text{ cm}^{-1}$ ; the temperature dependences of magnetic moment are satisfactorily described within the framework of the 1-D linear chain Heisenberg model. A structural model was advanced to explain the behavior of LC ionomers in a smectic mesophase.